

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1965

УДК 541.64+66.095.26+678.84

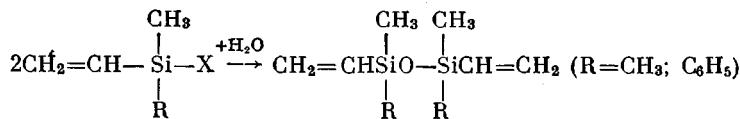
СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВИНИЛСИЛОКСАНОВ

*Л. Е. Гусельников, Ю. П. Егоров, Н. С. Наметкин,
Л. С. Полак, Т. И. Чернышева*

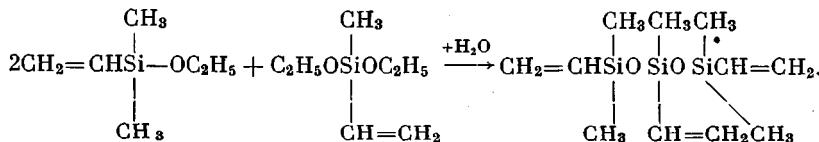
В данной работе изучалась полимеризация некоторых полифункциональных винилсилоксанов, инициированная γ -излучением и органическими перекисями с целью выяснения возможности получения линейных высокомолекулярных полимеров.

К настоящему времени не удалось получить высокомолекулярные линейные поливинилсилоксаны. В условиях радикальной полимеризации моновинилсилоксаны не полимеризуются, а дивинилсилоксаны образуют сплошные полимеры [1]. Использование ионных катализаторов ограничивается главным образом химической нестойкостью силоксановой связи. Нами ранее было отмечено, что полифункциональные винилсилоксаны могут давать растворимые полимеры высокого молекулярного веса под действием радиации при температурах 20—60° [2]. Поскольку радиационная полимеризация при повышенных температурах, как правило, протекает по радикальному механизму, использование в качестве инициаторов органических перекисей должно привести к образованию аналогичных полимеров. Так как перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты мало активны при полимеризации винилсилоксанов, инициирование проводили перекисью третичного бутила (ПТБ) [1].

В качестве объектов исследования были выбраны некоторые тетра- и гексафункциональные мономеры: 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, 1,3-дивинил-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксан и 1,3,5-тривинил-1,1,3,5,5-пентаметилтриксилоксан. Синтез мономеров осуществлялся реакцией гидролиза винилхлор(этокси)силанов:



и согидролизаmono- и дифункциональных винилэтоксисиланов:



ИК-спектры мономеров приведены на рис. 1. В спектрах присутствуют полосы 960 ± 5 , 1010 , 1600 ± 5 , 3050 см^{-1} , относящиеся к винильным группам [3—5]; в области 690 , 840 , 1260 , 2900 и 2960 см^{-1} полосы, характерные для групп CH_3 [4] (на рис. 1, б полоса 840 см^{-1} сдвигается к

800 см^{-1} [6]); обычные частоты фенильных групп на рис. 1, б: 735, 1000, 1030, 1120, 1195, 1435, 1600, 3025, 3073, 3092 см^{-1} [4, 7, 8]. Во всех спектрах имеется широкая и интенсивная полоса в области 1060 см^{-1} , принадлежность которой к силоксановому мостику Si—O—Si не вызывает сомнений [6, 8]. Заметим, что спектр 1, а тождествен спектру этого же вещества, приведенному в работе [9], а спектр 1, в напоминает в главных чертах спектры дивинилметилполисилоксанов [10]. Полимеризацию

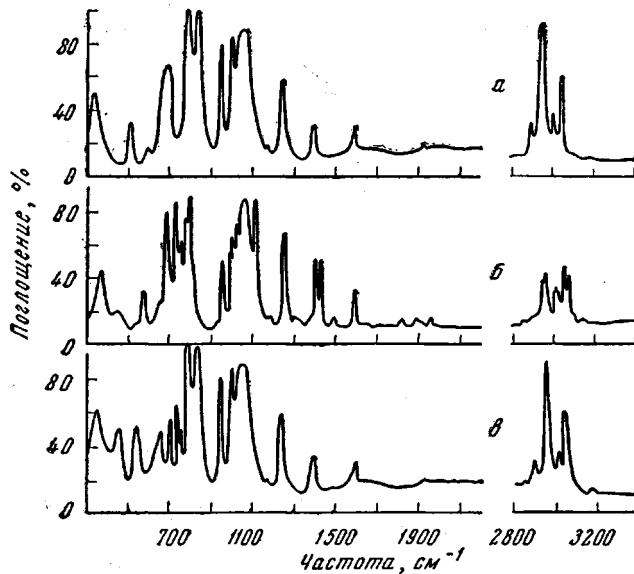


Рис. 1. ИК-спектры мономеров:

а — 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан; б — 1,3-дивинил-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксан; в — 1,3,5-тривинил-1,1,3,5,5-пентаметилтрицикло[1.1.1]пентасилоксан

проводили облучением мономера в ампулах, не содержащих кислорода, на источнике Co^{60} или нагреванием мономера с инициатором. Условия полимеризации и некоторые свойства полимеров показаны в таблице. Во всех случаях нами были получены растворимые полимеры. Однако максимальный выход растворимого полимера понижался по мере возрастания функциональности мономера. Так, в случае радиационной полимеризации в массе наибольший выход твердых растворимых полидивинилдисилоксанов достигал 35 %, в то время как выход растворимого полиглицидилтривинилтрицикло[1.1.1]пентасилоксана не удалось получить выше 19 %, так как наступало гелеобразование.

Аналогичные результаты получены и при полимеризации в присутствии ПТБ. Применение растворителей дает возможность увеличить выход твердого растворимого полимера. Остаточная ненасыщенность полимеров составляет 20—30 % (считая на мономер). Низкая остаточная ненасыщенность (меньше 50 %) и сохранение растворимости полимеров могут быть обусловлены наличием внутримолекулярной или внутрицепной циклизации в процессе полимеризации. Поскольку исследуемые мономеры имеют сходство в том, что все они представляют собой кремнийорганические 1,6-гептадиены, имеется принципиальная возможность полимеризации их по механизму циклополимеризации [11]. Поэтому, естественно, вызывает интерес изменение спектра при полимеризации (рис. 2). Сопоставление спектров полимеров, полученных посредством инициирования γ -излучением, и ПТБ показало, что они существенных различий не имеют, кроме небольшой разницы в относительной интенсивности некоторых полос. Общим для всех спектров является то, что в процессе полимери-

Полимеризация винилсилоксанов

Мономер	Способ полимеризации	Концентрация инициатора (мол. %) или мощность дозы (р/сек)	Время полимеризации (часы) или доза (р)	Выход полимера, %	Т. пл. полимера, °C	Характеристическая вязкость	Остаточная ненасыщенность (на мономер), %	Элементарный состав, %					
								найдено			вычислено		
								C	H	Si	C	H	Si
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{CH}_2=\text{CHSi}-\text{O}-\text{SiCH}=\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	ПТБ, в массе	2	0,5	37,8*	—	—	37	51,51	9,92	30,16	51,54	9,73	30,14
	γ -Излучение, в массе, 50°	860	$1,25 \cdot 10^8$	33,5	70—100	0,21	22	51,52	9,67	30,33			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{CH}_2=\text{CHSi}-\text{O}-\text{SiCH}=\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	ПТБ, в массе	2	1	41,2	95—110	0,048	27	69,49	7,35	18,28	69,62	7,14	18,09
	γ -Излучение, в массе, 50°	860	$1,6 \cdot 10^8$	35,0	130—160	0,13	16	69,65	7,09	17,85			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2=\text{CHSi}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{SiCH}=\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	ПТБ, 20%-ный раствор в бензоле	2	8,5	30,0	90—100	—	25	48,36	8,69	30,74	48,47	8,87	30,92
	γ -Излучение, в массе, 50°	860	$2 \cdot 10^7$	18,7	110—130	0,1	25	48,60	8,72	30,68			
	γ -Излучение, 20%-ный раствор в бензоле, 25°	400	$2,8 \cdot 10^8$	40,0	—	—	—	—	—	—			

* Выход определен отгонкой мономера.

зации резко, почти до полного исчезновения понижается интенсивность полос неплоских колебаний винильной группы 955 и 1010 cm^{-1} (особенно это заметно по полосе 955 cm^{-1}); в то же время полосы, относящиеся к колебаниям групп CH_3 и C_6H_5 , сохраняются и даже выступают гораздо более четко по отношению к полосе в области 1060 cm^{-1} , которая также сохраняется. Эти черты спектра указывают на то, что полимеризация идет по винильным группам, но с сохранением силоксанового мостика Si—O—Si .

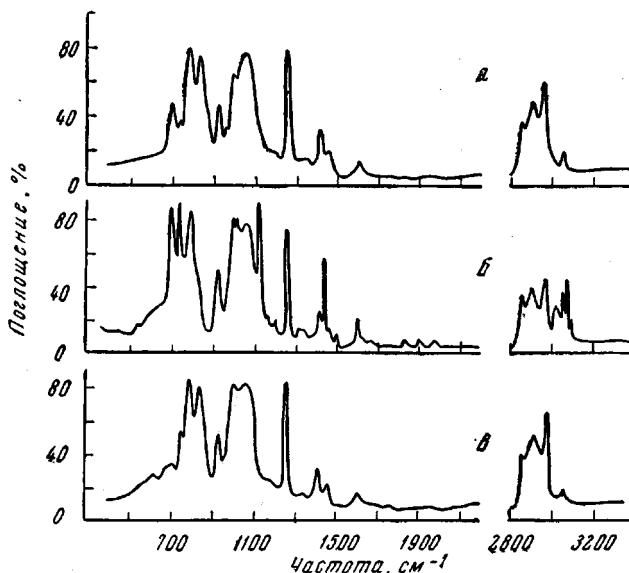


Рис. 2. ИК-спектры полимеров:

a — полидивинилтетраметилдисилоксан, полученный под действием γ -излучения; *b* — полидивинилдиметилдифенилдисилоксан, полученный радиационной полимеризацией; *c* — полиглицидилпентаметилтрисилоксан, полученный в присутствии перекиси третичного бутила

В спектрах полимеров появляются две новые полосы: одна в области 925 , другая — 1000 cm^{-1} . Из литературы известно (см., например, [12]), что такого рода комбинация полос ближе всего соответствовала бы алкену-1 (в данном случае аллилсиликановой группе), но в таком случае мы вправе были бы ожидать других полос, в частности сдвига до 1630 — 1640 cm^{-1} частоты кратной связи, как и частоты $\nu_{(\text{CH})}$ группы CH_2 до 3080 cm^{-1} [13]. Однако в этих областях наблюдаются типичные частоты винильной группы, присоединенной к кремнию (небольшое повышение частоты $\nu_{(\text{C=C})}$ с 1595 до 1605 cm^{-1} объясняется наличием у кремния электроотрицательных заместителей — кислорода). Вряд ли следует ожидать смещения частоты неплоского колебания винильной группы до 925 cm^{-1} при образовании новой структуры, существующей в полимере; из литературы известно [14], что наличие электроотрицательных заместителей у атома кремния приводит к повышению частоты 955 cm^{-1} , а иных заместителей, электроотрицательность которых была бы менее чем групп CH_3 , ожидать невозможно. Эти соображения дают основания предполагать, что полоса в области 1000 cm^{-1} относится к другой форме силоксановой связи (точнее — структурному типу молекул, в котором имеется силоксановый мостик). В обычных ненапряженных циклосилоксанах частота $\nu_{\text{ас}}(\text{Si—O})$ располагается в области 1050 — 1080 cm^{-1} [15], но в силоксануглеродных циклах [16] она может занимать положение даже 909 — 926 cm^{-1} (пятичленная система). Поскольку по одному из возможных механизмов полимеризации вероятна структура с шестичленным силоксануглеродным циклом, мы проверили это предположение синтезом следующей модели — $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si—O—Si}(\text{CH}_3)_2—(\text{CH}_2)_3$. В его спек-

тре (рис. 3) имеется как широкая и интенсивная полоса 980 см^{-1} , отвечающая, несомненно, асимметричному колебанию $\nu_{(\text{SiO})}$, так и полоса 930 см^{-1} , отнесение которой сделать труднее. Конечно, структура модели отличается от структуры, предполагаемой при полимеризации (в последнем случае кольцо замещено); тем не менее, положение частоты $\nu_{\text{ac}(\text{Si}-\text{O})}$ вряд ли при этом замещении претерпит существенные сдвиги. Во всяком случае, вероятность того, что частота 980 см^{-1} является аналогом 1000 см^{-1} , гораздо больше, чем предположение о сдвиге хорошо изученных полос неплоских колебаний в случае допущения наличия какой-нибудь новой структуры на базе перегруппировки с участием кратных связей. Поскольку в спектрах имеется как полоса $1060 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{ac}(\text{Si}-\text{O})}$ в силоксановом мостике, так и $1000 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{ac}(\text{Si}-\text{O})}$ в силоксануглеродном цикле, полимеризация приводит к соединениям, в которых одновременно присутствуют звенья обоих видов. В дополнение укажем, что при бромировании полимеров полосы 930 и 1000 см^{-1} сохраняются, что может служить еще одним фактом против гипотезы, что отмеченные полосы связаны с колебаниями атомов, примыкающих к кратным связям. Таким образом, значительное уменьшение остаточной ненасыщенности и изменение ИК-спектров при полимеризации не может быть объяснено только полимеризацией по одной винильной группе мономера, а, по-видимому, также обусловлено циклополимеризацией. 1,3,5-Тривинил-1,1,3,5,5-пентаметилтрисилоксан может полимеризоваться с образованием бициклических звеньев в основной цепи полимера, однако эта гипотеза пока не подтверждена опытом. Так как остаточная ненасыщенность полимеров все же достаточна для того, чтобы реакции инициирования и роста цепи через полимер были существенны, можно предполагать, что полученные полимеры сильно разветвлены, а, возможно, даже представляют собой растворимые микрогели [17].

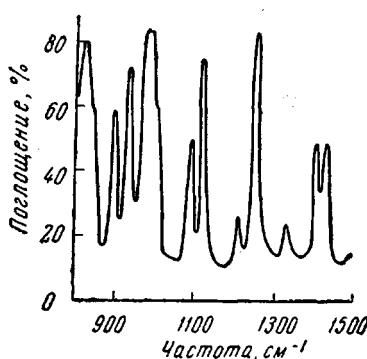


Рис. 3. ИК-спектр 2,2,6-триметил-6-фенил-1-окса - 2,6-дисилациклогоексана

что при бромировании полимеров полосы 930 и 1000 см^{-1} сохраняются, что может служить еще одним фактом против гипотезы, что отмеченные полосы связаны с колебаниями атомов, примыкающих к кратным связям. Таким образом, значительное уменьшение остаточной ненасыщенности и изменение ИК-спектров при полимеризации не может быть объяснено только полимеризацией по одной винильной группе мономера, а, по-видимому, также обусловлено циклополимеризацией. 1,3,5-Тривинил-1,1,3,5,5-пентаметилтрисилоксан может полимеризоваться с образованием бициклических звеньев в основной цепи полимера, однако эта гипотеза пока не подтверждена опытом. Так как остаточная ненасыщенность полимеров все же достаточна для того, чтобы реакции инициирования и роста цепи через полимер были существенны, можно предполагать, что полученные полимеры сильно разветвлены, а, возможно, даже представляют собой растворимые микрогели [17].

Экспериментальная часть

1,3-Дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан. Смесь 500 мл 20%-ного раствора соляной кислоты и 500 мл этилового спирта прибавляли к 650 г (5 молей) винилдиметилэтоксисилана в 1,5 л эфира и нагревали в течение 2 час. при температуре кипения эфира. Фракционированием получено 370 г 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (выход 79,5% от теоретич.), т. кип. 139—139,5°, n_D^{20} 1,4120, d_4^{20} 0,8153. MR_D : найдено 56,82; вычислено 57,24; бромное число: найдено 171, 173; вычислено 171,5.

1,3-Дивинил-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксан был получен гидролизом 28,55 г (0,16 моля) винилметилфенилхлорсилана в 100 мл эфира. Выход 13,8 г (55,5% от теоретич.), т. кип. 138—138,5° / 2 мм, n_D^{20} 1,5329, d_4^{20} 0,9977. MR_D : найдено 96,6; вычислено 96,88; бромное число: найдено 100,7, 102,0; вычислено 103.

1,3,5-Тривинил-1,1,3,5,5-пентаметилтрисилоксан. К 390 г (3 моля) винилдиметилэтоксисилана и 160 г (1 моль) винилметилдизоксисилана в дистилловом эфире прибавляли смесь 300 мл 20%-ного раствора соляной кислоты и 300 мл этилового эфира и нагревали в течение 2 час. После отгонки растворителя получено 295,3 г олигомерных винилполисилоксанов (выход 80,8% от теоретич.). Фракционированием олигомеров получено 163 г 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (55,2%, т. кип. 139—140°, n_D^{20} 1,4120) и 90 г 1,3,5-тривинил-1,1,3,5,5-пентаметилтрисилоксана (30,5%, т. кип. 197,5—198°, n_D^{20} 1,4205, d_4^{20} 0,8653. MR_D : найдено 79,80; вычислено 80,04; бромное число: найдено 172, 174,6; вычислено 176).

2,2,6-Триметил-6-фенил-1-окса-2,6-дисилациклогоексан. Смесь 25 г (0,186 моля) диметилаллилхлорсилана и 29 г (0,186 моля) метилфенилхлорсилана нагревали в течение 4 час. при температуре кипения в присутствии 1 мл 10%-ного раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте. Разгонкой выделено 28 г 2,6-дихлор-2-метил-6-фенил-2,6-дисилгептана (выход 52% от теоретич.).

т. кип. 147—150° / 2 *мм*. Найдено, %: Cl 28,85; 24,0; вычислено, %: Cl 24,4. Полученный дихлорид гидролизовали в охлажденной смеси толуола (20 *мл*) и воды (20 *мл*). 2,2,6-Триметил-6-фенил-4-окса-2,6-дисилациклогексан был получен нагреванием продуктов гидролиза с 0,2 г KOH в колбе Клийзена в вакууме (выход 64,8% от теоретич.), т. кип. 128—129° / 25 *мм*, n_D^{20} 1,4969, d_4^{20} 0,9747. M_R : найдено 70,83; вычислено 71,24.

Полимеризация. а. Навеску мономера помещали в стеклянную ампулу и дегазировали до остаточного давления 10⁻³ *мм* при —196°, после чего ампулу запаивали. Облучение проводили на источнике Co⁶⁰. По окончании облучения содержимое ампулы растворяли в метилэтилкетоне и осаждали твердый полимер и десятикратный объем метанола. Осадок отфильтровывали, промывали чистым метанолом и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Полученные полимеры хорошо растворялись в таких органических растворителях, как бензол, толуол, циклогексан, четыреххлористый углерод, метилэтилкетон и др., и не растворялись в ацетоне и метаноле. Температуру плавления определяли в капилляре, остаточную иенасыщенность — бромированием раствора полимера в четыреххлористом углероде бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой. Характеристическую вязкость определяли в бензole при 25°.

б. Ампулу с мономером и инициатором (2 мол.% ПТБ) нагревали при 150° в течение определенного времени. Выделение полимера и его анализ проводили, как описано выше.

ИК-спектры мономеров и полимеров получены в области 500—3400 *см⁻¹* на спектрометре UR-10. Вещество брали в виде тонкого слоя между стеклами из KBr или в виде пленок.

Выводы

Синтезированы три полифункциональных винилсилоxана и изучена их полимеризация, инициированная перекисью третичного бутила и γ -излучением; строение мономеров и полимеров подтверждено ИК-спектрами. Предложена возможная структура полимеров.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
17 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Greber, L. Metzinger, Makromolek. Chem., 39, 217, 1960.
2. Т. И. Чернышева, Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Авт. свид. № 168022, 1963; Авт. свид. № 168023, 1963; Бюлл. изобрет., 1965, № 3.
3. Ю. П. Егоров, Тр. конф. «Химия и практическое применение кремнийорганических соединений», вып. 3, ЦБТИ, Л., 1958, стр. 37.
4. A. L Smith, Spectrochim. Acta, 16, 87, 1960.
5. M. C. Henry, I. G. Holt, J. Amer. Chem. Soc., 82, 555, 1960; M. Kanazashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 493, 1953.
6. H. Krigsmann, Z. Elektrochem., 65, 342, 1961.
7. H. Krigsmann, K. H. Shwartz, Z. phys. Chem., 209, 261, 1958.
8. H. Krigsmann, Z. anorgan. und allgem. Chem., 299, 78, 1959.
9. Н. А. Чумайский, Оптика и спектроскопия, 10, 69, 1961.
10. G. Greber, L. Metzinger, Makromolek. Chem., 39, 167, 1960.
11. C. Asa, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 21, 678, 1963.
12. D. G. Rea, Analyt. Chem., 32, 1638, 1960.
13. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, стр. 50.
14. W. P. Potts, R. A. Nyquist, Spectrochim. Acta, 15, 679, 1959.
15. C. W. Long, R. C. Servais, C. C. Currie, M. I. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3758, 1948.
16. W. A. Piccoli, G. G. Haberland, R. L. Merker, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1883, 1960.
17. W. O. Baker, Industr. and Engng. Chem., 41, 511, 1949.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SOME POLYFUNCTIONAL VINYLSILOXANES

L. E. Guselnikov, Yu. P. Egorov, N. S. Nametkin,
L. S. Polak, T. I. Chernysheva

Summary

A number of polyfunctional vinylsiloxanes have been synthesized and their polymerization, initiated by tertiary butyl peroxide and by γ -irradiation has been investigated. Soluble polymers of high molecular weight have been produced. Analysis of the IR spectra of the monomers and polymers and also the low residual unsaturatedness of the polymers lead to the conclusion that besides polymerization at a single vinyl group of the monomer, cyclopolymerization also takes place.