

УДК 66.095.26:678.13

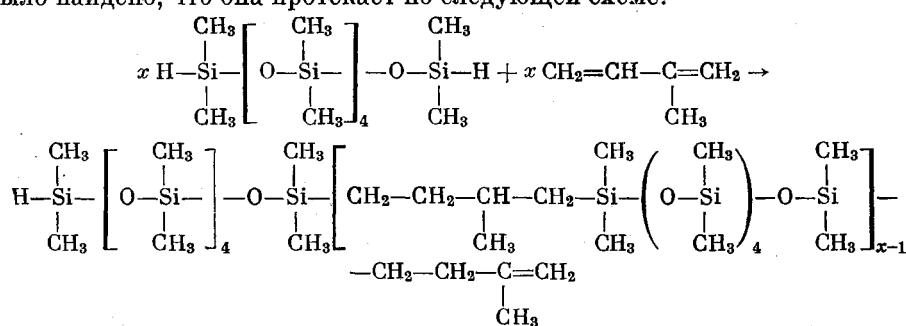
О РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
α, ω-ДИГИДРИДДОДЕКАМЕТИЛГЕКСАСИЛОКСАНА
С ИЗОПРЕНОМ

E. A. Андрианов, E. F. Родионова, Г. М. Лукьянова

В литературе не описана реакция полиприсоединения диенов с дигидридограносилоксантами.

В данной работе исследована реакция изопрена с *α, ω*-дигидриддодекаметилгексасилоксаном с целью получения полимеров с чередующимися силоксановыми и углеводородными звеньями в цепи молекулы.

При изучении реакции полиприсоединения изопрена с *α, ω*-дигидриддодекаметилгексасилоксаном, взятых в эквимолекулярных количествах, было найдено, что она протекает по следующей схеме:



Порядок присоединения изопрена к *α, ω*-дигидриддодекаметилгексасилоксану, показанный на схеме, был подтвержден спектрами протонного магнитного резонанса; такой порядок присоединения согласуется также с литературными данными о присоединении моногидридалкилсиланов и моногидридхлорсиланов к олефинам и алкенилсиланам [1—4].

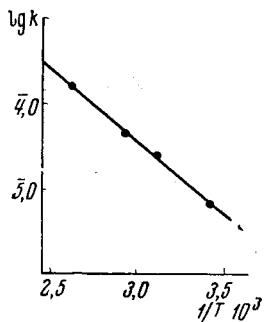


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg k$ от $1/T$

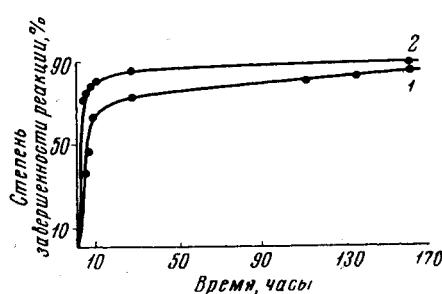


Рис. 2

Рис. 2. Степень завершенности реакции *α, ω*-дигидриддодекаметилгексасилоксана с изопреном при 110° (1) и 150° (2)

Изучение кинетики реакции полиприсоединения по активному водороду показало, что эта реакция подчиняется закономерностям реакции второго порядка. Были определены константы скорости реакции (k) при различных температурах.

Средние значения этих констант:

Температура, °C	20	50	70	110
$k \cdot 10^4$, л/моль·сек	0,062	0,271	0,453	1,290

На рис. 1 представлена зависимость $\lg k$ от $1/T$. Энергия активации найдена равной 7,87 ккал/моль.

На рис. 2 приведены результаты опытов, проведенных при 110 и 150° с 0,024 вес. % $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в течение 160 час. Из рис. 2 видно, что за первые

20 час. при 110° и 10 час. при 150° реакция проходит на 70 и 80% соответственно; дальнейшее нагревание мало изменяет степень ее завершенности, но вязкость заметно начинает возрастать лишь после 130 час. нагревания при 110° (рис. 3).

Была проведена реакция указанных выше веществ при 110° в присутствии различных количеств катализатора, концентрацию которого меняли от 0,004 до 0,030 вес. %. Как видно из рис. 4, а, даже при концентрации катализатора 0,0043 вес. % реакция протекает с достаточной скоростью.

При изучении кинетики реакции α,ω -дигидротодекаметилгексасилоксана с изопреном опыты проводили при 20, 50, 70 и 110° в присутствии



Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости полимера от продолжительности реакции при 110°

вес. % реакция протекает с достаточной скоростью.

При изучении кинетики реакции α,ω -дигидротодекаметилгексасилоксана с изопреном опыты проводили при 20, 50, 70 и 110° в присутствии

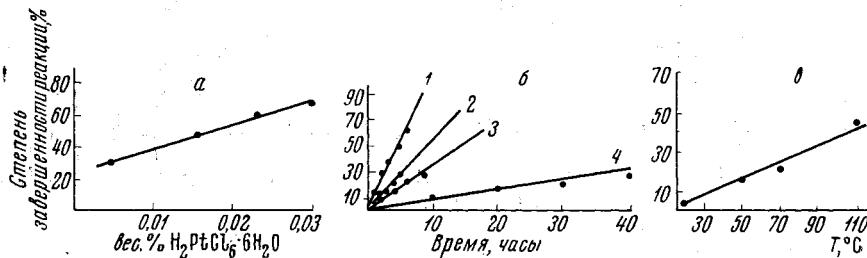


Рис. 4. Степень завершенности реакции α,ω -дигидротодекаметилгексасилоксана в зависимости от количества катализатора (а), продолжительности (б) и температуры (в).

Продолжительность процесса: а — 5 час., б — 4 час., температура: а — 110°; б — 16°—110°; в — 2°—70°; 36°—50°, 46° — 20°. Количество $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ — 0,017 вес. % (б, в)

0,017 вес. % $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, причем при каждой температуре и для каждого периода времени было проведено не менее двух опытов; для расчетов были взяты средние значения результатов этих опытов, которые приведены в таблице. Как видно из таблицы и рис. 4, б и 4, в, с повышением температуры от 50 до 110° степень завершенности реакции увеличивается в 2,5—3 раза при одной и той же продолжительности.

Экспериментальная часть

α,ω -Дигидротодекаметилгексасилоксан приготавляли согидролизом 1,7-дихлороктаметилтетрасилоксана и диметилхлорсилана. Полученный продукт имел т. кип. 53—56°/5 мм, d_4^{20} 0,8958, n_D^{20} 1,3932 и молекулярную рефракцию MR 114,90 ($MR_{\text{лит}}$ 114,77); содержание активного водорода 0,477 и 0,490%; литературные данные [5]: т. кип. 130°/20 мм, n_D^{20} 1,3929, d_4^{20} 0,8988.

Изопрен, высущенный над натрием, имел т. кип. 34°. Катализатор — 0,0125—0,4 н. раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте.

**Кинетика реакции α , ω -дигидридодекаметилгексасилоксана с изопреном
в присутствии 0,017 вес. % $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$**

Температура, °C	Время, часы	Содержание H в смеси из дегазированной пробы, %		$k \cdot 10^4$	nD					
		Содержание H в смеси ко времени t^* , %	Степень завершения реакции, $\frac{a-x}{a}$							
20	10	0,3846	0,3812	0,100*	1,3953	0,0720	70	3	0,3980	0,345
20	20	0,3845	0,3412	0,172	1,3955	0,0700	70	4	1,4008	0,440
20	30	0,3897	0,3461	0,182*	1,3960	0,0487	70	5	1,4040	0,481
20	40	0,3441	0,3089	0,250	1,3970	0,0562	110	1	1,4010	1,13
50	2	0,4490	0,3922	0,073*	1,3953	0,258	110	2	1,4065	1,32
50	4	0,4064	0,3590	0,152*	1,3970	0,294	110	3	1,4080	1,32
50	6	0,3747	0,3341	0,210*	1,3978	0,291	110	4	1,4128	1,45
50	8	0,3652	0,3269	0,227*	1,3990	0,242	110	5	1,4155	1,26
70	1	0,4410	0,3861	0,063	1,396	0,438	110	6	1,4182	2,14
70	2	0,4114	0,3636	0,117	1,3977	0,449				

* Содержание H в исходной смеси — 0,412 и 0,423%; в исходном дигидридограносилоксане — 0,477 и 0,490%.

Для проведения реакции в ампулу емкостью 5—10 мл помещали 1—2 г α,ω -дигидридодекаметилгексасилоксана, 1—2 капли катализатора ($0,2$ мг $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$), ампулу замораживали, вакуумировали и запаивали. Серию подготовленных таким образом ампул помещали в термостат, в котором поддерживали желаемую температуру с точностью $\pm 0,2^\circ$. Через определенные промежутки времени из термостата вынимали по две ампулы, охлаждали сухим льдом, вскрывали, вакуумировали для удаления непрореагировавшего изопрена, после чего определяли активный водород, рефракцию и вязкость. Воспроизводимость результатов была удовлетворительной.

Степень завершенности реакции определяли из соотношения $(a - x)/a$, где a и x — количества активного водорода (%) в исходной смеси и в момент времени t соответственно, причем для кинетических исследований в значения количества, определяемого анализом из дегазированной пробы активного водорода, вводили поправку, учитывающую откачанное количество изопрена.

Спектры протонного магнитного резонанса были получены на приборе «Хитачи» Н-60 с рабочей частотой 60 Meg (рис. 5), с использованием 50%-ного раствора продукта реакции в CCl_4 . Спектр состоит из пиков $\delta Si(CH_3)_2$, $\delta = 0,1 \cdot 10^{-6}$, дублета группы CH_3 , $\delta = 1,0 \cdot 10^{-6}$, $J = 7$ Гц и неразрешенных мультиплетов группы CH_2 в области $\delta = (0,6—1,8) \cdot 10^{-6}$. Интегральные интенсивности соответствуют предположенному строению веществ.

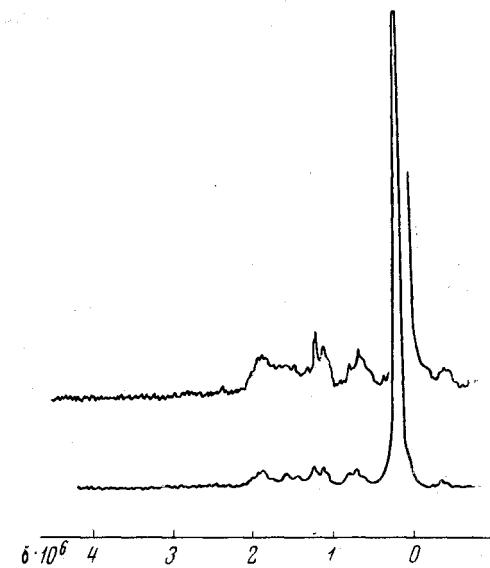


Рис. 5. Спектр ПМР продуктов реакции

Выходы

Изучена реакция гидридного перемещения α,ω -дигидридодекаметилгексасилоксана и изопрена. Определены константы скорости этой реакции $k \cdot 10^4$ при 20° — 0,062, 50° — 0,271, 70° — 0,453 и 110° — 1,290 л/моль·сек; энергия активации равна 7,87 ккал/моль.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Г. В. Одабашян,
Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 1206.
2. М. Г. Воронков, И. Г. Романова, Ж. общ. химии, 28, 2122, 1958.
3. С. Г. Дургарьян, Ю. П. Егоров, Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Ж.
общ. химии, 30, 2600, 1960.
4. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, О. О. Багратиши
швили, Б. В. Цицишвили, Докл. АН СССР, 158, 133, 1964.
5. G. Gebe, L. Metzinger, Makromolek. Chem., 39, 189, 1960.

POLYMERIZATION OF α , ω -DIHYDRIDEDODECAMETHYL- HEXASIOXANE WITH ISOPRENE

K. A. Andrianov, E. F. Rodionova, G. M. Luk'yanova

Summary

Polymers with siloxanocarbon units in micromolecules have been obtained by polymerization of α , ω -dihydridedodecamethylhexasioxane with isoprene in presence of platinum hydrochloric acid. The rate constants are 0,062 at 20°C, 0,273 at 50°C, 0,453 at 70°C, 1,29 at 110°C, activation anergy is 7,87 kcal/mol. Change of catalyst concentration from 0,004 to 0,03% increases degree of compleation of the reaction by two times and rising of the temperature from 50 to 110°C by 2,5—3 times.