

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIX

1977

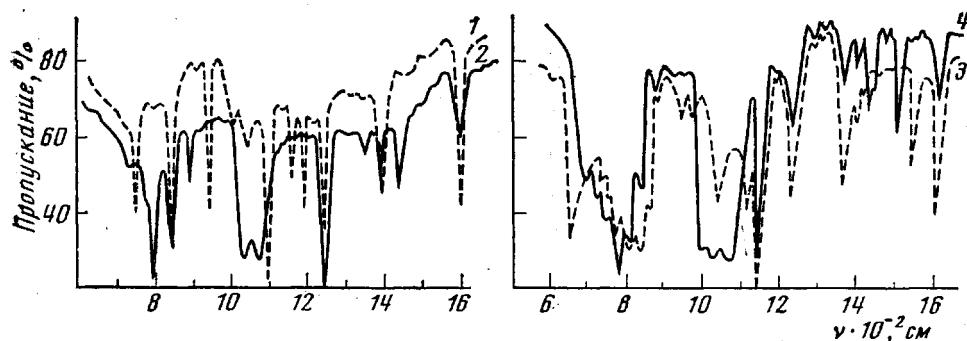
№ 6

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,1-ДИМЕТИЛ-1-СИЛАЦИКЛОПЕНТЕНА-3 И 1,1-ДИМЕТИЛ-1-СИЛАЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-2,4

*Горлов Е. Г., Щекина М. В., Шапатин А. С.,
Алания В. П., Жинкин Д. Я.*

В последнее время опубликован ряд работ по катализитической и термической полимеризации различных силациклоалканов и силациклоалкенов. Впервые данные по полимеризации этих соединений опубликованы в работах [1–4]. Литературные данные по полимеризации силацикlopентенов довольно ограничены, а по полимеризации силациклогексадиенов вообще отсутствуют. Известно лишь, что 1,1,3- trimетил-, 1-метил-1-алкил-, 1,1-диалкил-1-силацикlopентены-3 хорошо полимеризуются на AlCl_3 [5], а для полимеризации 1,1-диметил-1-силацикlopентена-3 использовали катализитическую систему $\text{WCl}_6/\text{Na}_2\text{O}_2/(\text{изо}-\text{Bu})_3\text{Al}$ [6].



ИК-спектры мономеров I (1) и II (3) и полимеров I (2) и II (4)

Мы изучали катализитическую полимеризацию 1,1-диметил-1-силацикlopентена-3(I) и 1,1-диметил-1-силациклогексадиена-2,4(II) в различных органических растворителях в диапазоне температур от минусовых до +50° на катализаторах: AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 . Выбор этих мономеров интересен тем, что возможно протекание полимеризации не только с раскрытием цикла, но и по двойным связям в цикле. В качестве растворителей использовали CCl_4 , CHCl_3 , $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ и толуол. Некоторые данные по влиянию растворителей на полимеризацию I и II, приведенные в табл. 1, позволяют сделать вывод о том, что лучшими растворителями являются CHCl_3 и толуол. Из этих же данных следует также, что SnCl_4 по своей катализитической активности близок к AlCl_3 , а TiCl_4 наименее активен.

Эти результаты несколько расходятся с полученными ранее данными о неактивности SnCl_4 , TiCl_4 , FeCl_3 , BF_3 при полимеризации I и II [7]. Различие в реакционной способности силациклоалканов от силациклоалканов, по-видимому, связано с наличием двойной связи, которая делает мономеры более активными в реакциях полимеризации из-за разрывающего действия π-электронов этиленового фрагмента цикла. С увеличени-

Таблица 1

Влияние природы растворителей и катализаторов на полимеризацию I и II

(Концентрация мономера 0,5 моль/л, катализатора 20 вес.% на мономер, продолжительность реакции 24 часа при 20°)

Мо- номер	Ката- лизатор	Природа растворителя				Мо- номер	Ката- лизатор	Природа растворителя			
		CCl ₄	CHCl ₃	(CH ₂ Cl) ₂	толуол			CCl ₄	CHCl ₃	(CH ₂ Cl) ₂	толуол
		выход полимера, вес.%						выход полимера, вес.%			
I	AlCl ₃	21,3	28,0	11,2	28,5	II	AlCl ₃	-	80,0	-	30,0
	SnCl ₄	19,5	27,7	13,0	25,0		SnCl ₄	-	40,0	-	24,5
	TiCl ₄	8,0	20,0	2,2	5,0		TiCl ₄	-	4,6	-	2,9

Таблица 2

Влияние концентрации катализатора c_k на полимеризацию II

(Концентрация мономера 0,5 моль/л, продолжительность реакции 24 часа при 20°)

Катали- затор	c_k , вес.%	Выход полимера, вес.%		Катали- затор	c_k , вес.%	Выход полимера, вес.%	
		в толуоле	в CHCl ₃			в толуоле	в CHCl ₃
AlCl ₃	2,5	6,0	3,0	SnCl ₄	5	2,9	10,0
	10	12,2	24,6		10	10,0	18,5
	15	22,4	62,8		15	16,8	32,6
	20	30,0	80,0		20	24,5	40,0

ем концентрации катализатора выход полимера увеличивается (табл. 2). С увеличением температуры от минусовых до +20° выход полимера растет, но затем начинает снижаться. Снижение выхода полимера, по-видимому, можно объяснить тем, что с увеличением температуры возрастает скорость побочных реакций (табл. 3).

Полученные полимеры представляли собой как каучукообразные, так и твердые вещества, частично растворимые в CCl₄, CHCl₃, толуоле, этаноле, ацетоне. Наличие нерастворимой фракции можно объяснить тем, что полимеризация идет как с раскрытием цикла, так и по двойной связи, что приводит к получению сшитых структур. Рентгенографический анализ указывает на аморфность этих полимеров.

ИК-спектры соответствующих мономеров и полимеров приведены на рисунке. Судя по ИК-спектру, в полимере I связь C=C (1635 cm^{-1}) частично сохраняется, а частоты, приписываемые цикlopентановому кольцу, исчезают (1020, 1050, 1100 cm^{-1}) и появляется широкая полоса 1050–1070 cm^{-1} , что считается признаком раскрытия цикlopентанового кольца [2]. Частоты 1260–1265 и 840–845 cm^{-1} отнесены к колебаниям SiCH₃. Полимеризация мономера II также идет в основном с раскрытием цикла. В пользу этого свидетельствует исчезновение полосы 1050 cm^{-1} и появление полос 1020 и 1080 cm^{-1} . Кроме того, наблюдается смещение колебания –CH₂– (циклическое) 1440 cm^{-1} у мономера до 1460 cm^{-1} –CH₂– (линейное) у полимера. Также возможна вероятность полимеризации по связям C=C, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы 1620 cm^{-1} и исчезновение полосы 1545 cm^{-1} (C=C сопряженное). Частоты 1260 cm^{-1} (SiCH₃) и 830 cm^{-1} (Si(CH₃)₂) сохраняются в полимере. Кроме того, в полимере резко уменьшается интенсивное колебание –CH– (ароматическое) 3010 cm^{-1} . ИК-спектры растворимой фракции отличаются от ИК-спектров нерастворимой большей интенсивностью полосы 1635 cm^{-1} для цикlopентена и 1620 cm^{-1} для циклогексадиена.

Таблица 3

Влияние температуры на полимеризацию I
 (Концентрация мономера 0,5 моль/л, катализатора 20 вес.%
 на мономер, продолжительность реакции 24 часа)

Катали- затор	Полимеризация в CHCl_3		Полимеризация в толуоле	
	$T, ^\circ\text{C}$	выход поли- мера, вес.%	$T, ^\circ\text{C}$	выход поли- мера, вес.%
AlCl_3	50	12,9	50	18,1
	20	28,0	20	28,5
	0	10,6	0	13,4
	-50	4,3	-78	2,6
SnCl_4	50	11,1	50	11,6
	20	27,7	20	25,0
	0	10,6	0	15,7
	-50	5,7	-78	11,8
TiCl_4	50	7,7	50	8,0
	20	20,0	20	5,8
	0	5,8	0	4,8
	-50	1,7	-78	2,1

Исследование полимеризации проводили в стеклянных ампулах. Дозировку мономеров, растворителей и катализаторов проводили при помощи вакуум-распределительной гребенки. Чистота мономера I 97,5% (2,5% примеси изомера — пентена-2), а мономера II — 99,8%. Мономеры получали из соответствующих 1,1-дихлорпроизводных [8]. Очистку толуола, CCl_4 , CHCl_3 и $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ проводили по общепринятой методике. AlCl_3 перед реакцией возгоняли, SnCl_4 и TiCl_4 перегоняли перед реакцией на вакуум-распределительной гребенке.

Полученные растворы полимеров смешивали с водой для разложения катализатора, органический слой отделяли и сушили в вакууме до постоянного веса при 50—60°. ИК-спектры снимали на приборе Perkin — Elmer-457, рентгенограммы — на УРС-60.

Поступила в редакцию
30 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Вдовин, К. С. Пущевая, А. Д. Петров, Докл. АН СССР, 141, 843, 1961.
2. Н. С. Наметкин, В. Д. Оппенгейм, В. И. Завьялов, К. С. Пущевая, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1547.
3. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Е. Ш. Финкельштейн, К. С. Конобеевский, В. Д. Оппенгейм, Докл. АН СССР, 162, 585, 1965.
4. Н. С. Наметкин, Н. Б. Беспалова, Н. В. Ушаков, В. М. Вдовин, Докл. АН СССР, 209, 621, 1973.
5. T. Araki, D. Terunuma, T. Sato, N. Nagai, M. Furuichi, S. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2725, 1971.
6. H. Lammers, G. Sartori, J. Siffert, N. Sprecher, J. Polymer Sci., B9, 341, 1971.
7. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, К. С. Пущевая, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1453.
8. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Докл. АН СССР, 205, 868, 1972.