

$C_{22}H_{34}I_2N_2OSi_2$. Вычислено, %: C 40,48; H 5,25; N 4,29; Si 8,61. ИК-спектры: 1030–1040 см^{-1} (Si—O); 1280–1285, 800–805 см^{-1} (Si—Me₂); 1230–1235 см^{-1} (CH₂— $\overset{+}{\text{N}}$). Инициированную полимеризацию соединения I проводили в водном растворе под действием перекиси водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаров М. А., Джалилов А. Т. // Синтез ионогенных полимеров. Ташкент, 1978. С. 160.
2. Waite Warren A. Pat. 4373031 USA // РЖХим. 1984. ЗТ1520П.
3. Кабанов В. А. // Успехи химии. 1967. Т. 34. № 2. С. 217.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
27.03.89

УДК 541.64:547.1'128

© 1990 г. А. Е. Травкин, В. М. Копылов, М. И. Школьник,
А. М. Ковинев, И. М. Райгородский

СООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА С КОРОТКОЦЕПНЫМИ α , ω -бис-(3-АМИНОПРОПИЛ) ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНАМИ

Проведено изучение соолигомеризации октаметилциклотетрасилоксана и короткоцепных α , ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов, инициируемой полидиметилсилоксанолятами калия или тетраметиламмония. Определены константы скорости реакции и установлено, что лимитирующей стадией является разрыв связей Si—O—Si в короткоцепных α , ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанах.

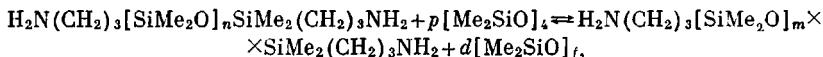
В последнее время интенсивно проводят исследования по разработке методов синтеза блок-сополимеров, содержащих в своем составе чередующиеся органические и кремнийорганические блоки, с использованием в качестве кремнийорганического компонента α , ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов (ОАС). Эти олигомеры используют для получения полимиидосилоксанов, полиамиидосилоксанов, полимочевиносилоксанов и т. п. Основным методом получения ОАС является соолигомеризация органоциклосилоксанов с 1,3-бис-(3-аминопропил)тетраметилдисилоксаном в присутствии нуклеофильных инициаторов — полидиметилсилоксан- α , ω -диолята калия и тетраметиламмония [1].

Согласно работе [1], соолигомеризация 1,3-бис-(3-аминопропил)тетраметилдисилоксана с октаметилциклотетрасилоксаном (D₄), инициируемая 0,02 вес. % полидиметилсилоксанолятом калия ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), проходит до равновесного состояния при 125–160° за 3–8 ч, а инициируемая силоксанолятом тетраметиламмония при 80° — за 40–50 ч.

В настоящей работе проводили исследование соолигомеризации D₄ [2] с короткоцепными ОАС [3] и изучение реакционной способности ОАС с числом атомов кремния 2 (I), 3 (II) и 4 (III) в процессе соолигомеризации с D₄.

Соолигомеризацию ОАС общей формулы $H_2N(CH_2)_3[SiMe_2O]_{1-3}SiMe_2(CH_2)_3NH_2$ с D₄ исследовали при температурах 80–160° в присутствии силоксанолятов калия (IV) и тетраметиламмония (V).

Образование α , ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов при взаимодействии мономерных ОАС с D₄ можно представить следующей схемой:



где

$$n=1-3; \quad p = \frac{40-(n+1)}{4}; \quad f=4-6.$$

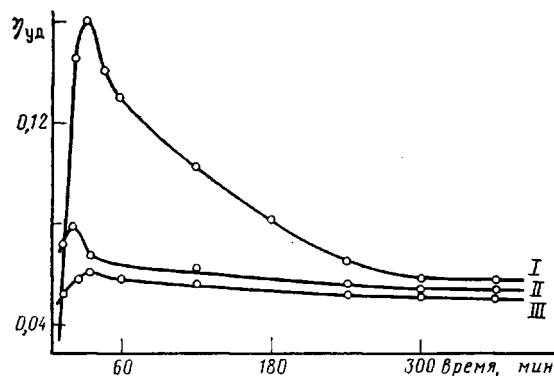


Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}$ от времени соолигомеризации D_4 с ОАС I–III в присутствии полидиметилсилоксан- α,ω -диолята калия при 155°

Соолигомеризацию проводили термостатированием реакционной смеси в среде аргона при перемешивании до достижения равновесия. Реакционную смесь тщательно оберегали от прямого контакта с воздухом, так как исходный мономерный ОАС и конечный продукт карбонизуются при взаимодействии с влагой воздуха и CO_2 с образованием нерастворимых в реакционной смеси продуктов, что приводит к ее помутнению и понижению скорости реакции соолигомеризации.

После окончания соолигомеризации, инициируемой соединением IV, в реакционную смесь вводили расчетное количество 5%-ного раствора диметилдихлорсилана в толуоле для дезактивации инициатора и выдерживали при перемешивании и температуре 100° в течение 1 ч, а затем фильтровали в инертной атмосфере. В случае применения инициатора V реакционную смесь выдерживали при перемешивании и температуре 150° в течение 2–3 ч для разложения инициатора. Для отделения олигомерных продуктов от низкомолекулярных диметилцикlosилоксанов проводили вакуумирование реакционной смеси при 120° и остаточном давлении 133–267 Па.

Контроль за ходом процесса осуществляли по изменению вязкости 1%-ного раствора реакционной смеси в толуоле, измеряемой на вискозиметре Уббеледе, и по изменению содержания D_4 в реакционной смеси методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80 (модель 2) колонка 3000×4 мм, насадка — хромосорб W, фаза — 5% SE-30, газ-носитель — гелий).

Контроль за расходом D_4 при взаимодействии с мономерными ОАС I–III (соотношение реагентов взято таким, чтобы средняя длина цепи олигомера была равна $m+1=40$) в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л инициатора IV (в пересчете на КОН) при 155° показал, что конверсия D_4 в реакциях со всеми ОАС через 30–50 мин составляет 94–95%, оставаясь в дальнейшем практически без изменений. Это указывает на выход реакционной системы в равновесное состояние относительно D_4 . Скорость его расходования описывается уравнением обратимой реакции первого порядка, и константа скорости при 155° равна $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Удельная вязкость 1%-ного раствора реакционной смеси в толуоле при 20° вначале резко возрастает до максимального значения, которое по времени совпадает с достижением максимальной конверсии по D_4 , а затем уменьшается до постоянной величины (рис. 1). Для мономера I отношение $\eta_{уд \text{ макс}}/\eta_{уд \text{ равн}} = 2,9$, для мономера II — 1,4 и для мономера III — 1,1. Экстремальный характер изменения $\eta_{уд}$ показывает, что при достижении равновесного расхода D_4 ММ образующегося олигомера выше равновесной. Это возможно в том случае, если реакционная способность ОАС ниже, чем соединения D_4 . В связи с этим часть короткоцепного ОАС при достижении равновесного расхода D_4 остается в реакционной смеси. Чем выше максимальное значение $\eta_{уд}$, тем ниже реакционная способность диаминов в реакции соолигомеризации. Наименее реакционноспособным из ОАС является соединение I. С увеличением числа атомов кремния в молекуле исходных диаминосилоксанов скорость реакции соолигомеризации возрастает, о чем свидетельствует уменьшение максимального зна-

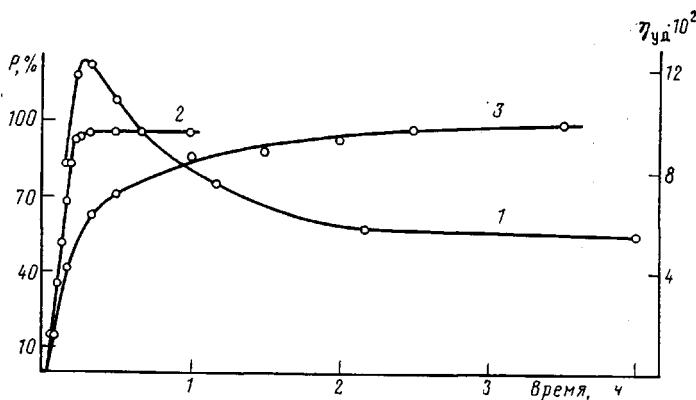


Рис. 2. Зависимости $\eta_{уд}$ (1), конверсии по D_4 (2) и конверсии по 1,3-бис-(3-аминопропил)тетраметилдисилоксану (3) от времени соолигомеризации в присутствии полидиметилсилоксан- α,ω -диолята тетраметиламмония при 80°

чения $\eta_{уд}$ реакционной смеси (рис. 1). Низкое значение приведенного выше отношения $\eta_{уд\text{ макс}}/\eta_{уд\text{ равн}}$ для ОАС III свидетельствует о практически одновременном вступлении в реакцию соолигомеризации $H_2N(CH_2)_3 \cdot [SiMe_2O]_3SiMe_2(CH_2)_3NH_2$ и D_4 .

Величина $\eta_{уд}$ для конечных продуктов при проведении реакции в течение 8 ч уменьшается с переходом от соединения I к соединению III. Это также свидетельствует о том, что в случае проведения реакции с соединением I достигнуть равновесных значений вязкости можно только при значительно более длительном проведении процесса, чем указано в работе [1].

Изучение реакции соолигомеризации соединений D_4 и I, инициируемой катализатором V ($c=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в пересчете на Me_4NOH) при 80° показало, что реакция протекает аналогично процессу в присутствии соединения IV (рис. 2). Скорость расходования ОАС I (рис. 2, кривая 3) ниже, чем D_4 . Конверсия по соединению I достигает 97–98% лишь через 3–3,5 ч после начала реакции. Это совпадает со временем достижения минимальной вязкости реакционной смеси, что свидетельствует о полном завершении реакции за этот период. Скорости расходования соединений D_4 и I описываются уравнениями первого порядка, и константы скорости при 80° равны $2,9 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ для D_4 и $6,5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ для I.

Уменьшение $\eta_{уд}$ после прохождения ее величины через максимум показывает, что в этом случае идет уменьшение ММ продуктов реакции. Так как содержание циклических продуктов остается без изменений, то наблюдаемое изменение ММ продуктов обусловлено уменьшением средневесовой массы при сохранении среднечисловой за счет реакций исходного ОАС с образовавшимися силоксановыми цепями.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что полнота прохождения реакции соолигомеризации короткоцепных ОАС с октаметилциклотрасиликолксаном в значительной степени зависит от типа применяемого катализатора и длины исходного диаминосилоксана. Скорость соолигомеризации определяется скоростью вступления в реакцию короткоцепного ОАС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorwani P. M., McGrath J. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 1. P. 258, 259.
2. Bazant V. Organosilicon Compounds. V. 2(2). Prague. 1965.
3. Bazant V. Organosilicon Compounds. V. 4(3). Prague. 1973.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологий элементоорганических соединений

Поступила в редакцию
05.04.89