



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211 860

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 08 79
(21) (PV 5330-79)
(89) 802 313, SU
(32) (31) (33) Právo přednosti od 30 08 78
(2650452/23-05)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 77/00

(40) Zveřejněno 31 07 81
(45) Vydáno 01 05 84

(75)
Autor vynálezu

GUSELNIKOV LEONID JEVGENĚVIČ,
POLJAKOV JURIJ PETROVIČ, MOSKVA
VOLNINA ELVIRA ALEXANDROVNA ŠČERBINKA
NAMETKIN NIKOLAJ SERGEJEVIČ MOSKVA SU

(54)

Vysokomolekulární krystalický polymer a způsob jeho výroby

Cílem vynálezu je příprava nového lineárního vysokomolekulárního krystalického polymeru.

Poprvé byl připraven polymer s dosud neznámou strukturou, který se skládá ze střídajících se disilenových skupin substituovaných metylovými skupinami a dimetylenovými skupinami. Způsob výroby polymeru zahrnuje následující operace: páry 1,2 bis-/dimetylchlorsilyl/etanu se vpouští nad taveninu kovového sodíku nebo draslíku nebo jejich směsi za teploty 250 až 380 °C a tlaku 13,3 až 1333 Pa. Produkty reakce se kondenzují a za teploty 20 až 25 °C se zpracovávají organickými rozpouštědly, přičemž dochází k polymeraci. Tento způsob výroby polymeru je možno provádět v proudu inertního plynu za tlaku 6,7 až 101,3 kPa. Polymer se hodí ke zhotovování těsnění odolného proti benzínu.

211 860

Описание изобретения
к авторскому свидетельству

Заявлено 30.08.78г.

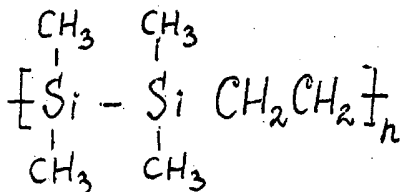
Заявка 2650452/23-05

Авторы изобретения: Л.Е.Гусельников, Ю.П.Поляков,
Э.А.Волнина и Н.С.Наметкин

Заявитель: Институт нефтехимического синтеза имени
А.В.Топчиева АН СССР

Название изобретения: Высокомолекулярный кристалличе-
ский полимер для бензостойких прокладок и способ его
получения

Изобретение относится к новому высокомолекулярному соеди-
нению, а именно высокомолекулярному кристаллическому полимеру,
состоящему из звеньев:



где $n = 800-1000$

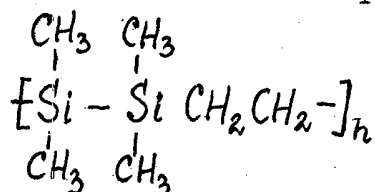
и к способу его получения.

211 860

Указанное соединение его свойства и способ получения в литературе не описаны.

Целью изобретения является синтез высокомолекулярного соединения, которое могло бы быть использовано для получения бензостойких прокладок.

Высокомолекулярные полимеры, содержащие звенья:



Где $n = 800-1000$,

получают при пропускании паров 1,2-бис (диметилхлорсилил)этана при 250-380°C и давлении 0,1-10 мм рт.ст. над расплавом металлического натрия /калия/ или их смесей с последующей конденсацией охлаждением продуктов реакции и обработкой их бензолом при 20-25°C. Процесс можно также осуществлять в токе инертного газа при давлении 50-700 мм рт.ст. Понижение температуры процесса ниже 250°C ведет к прекращению реакции, а при температурах выше 380°C выход полимера уменьшается и наблюдается заметное газообразование. Повышение парциального давления 1,2-бис (диметилхлорсилил)этана выше 10 мм рт.ст. приводит к забиванию реактора продуктами уплотнения, а понижение давления ниже 0,1 мм рт.ст. ведет к слишком низкой производительности установки.

Необходимым условием получения указанного полимера из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана является образование промежуточного мономера 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисициклобутана, быстро

полимеризующегося при хранении или смешении с растворителями. Содержащие 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисициклобутан летучие компоненты реакционной смеси могут быть переконденсированы и затем превращены в полимер при добавлении органического растворителя. Химическое строение 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисициклобутана установлено по масс-спектру, а также по специфической реакционной способности в реакции окисления кислородом воздуха с образованием 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклопентана, характеристики которого совпадают с литературными данными, и способности образовывать указанный полимер. Химическая структура и другие свойства полимера установлены по приведенным ниже данным элементного состава, исследований спектральными и физико-химическими методами. Элементный состав (%) соответствует вычисленному для фрагмента:

	C	H	Si
Найдено	50,01	11,12	38,76
Вычислено	50,00	11,11	38,89

В ИК-спектре полимера имеются полосы 828 см^{-1} и 1237 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -группы, полосы 2944 , 2895 , 2877 и 2780 см^{-1} валентным колебаниям C-H в метильных и метиленовых группах, полосы 1050 и 1126 см^{-1} , характеризующих группировку $-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-$, а также полосы: 1400 , 765 , 720 , 690 , 610 и 300 см^{-1} .

В спектре комбинационного рассеяния наблюдается полоса 385 см^{-1} валентных колебаний связи $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$. Спектр ПМР бензольного раствора состоит из двух узких одиночных линий с химическими сдвигами $0,275\text{ м.д.}$ (двенадцать протонов метильных

групп) и 0,825 м.д. (четыре протона метиленовых групп). Соотношение интенсивностей сигналов протонов метильных и метиленовых групп 3:1, что соответствует приведенной выше структуре мономерного звена. Кристалличность полимера доказана наличием четко выраженных рефлексов в рентгенограмме, а также наличием эндотермического пика на кривой ДТА, соответствующего температуре плавления 113°C . Молекулярный вес полимера $(1,1-1,4) \cdot 10^5$ ($n=800-1000$) найден по характеристической вязкости в растворе бензола при 60°C ($\eta = 0,20-0,27$ дл/г) по аналогии с другими кремнеуглеводородными полимерами.

Примеры

Пример 1

Пары 1,2-бис(диметилхлорсилил) этана (10,7 г 0,05 г-молей) при давлении 1,0-1,1 мм рт.ст. и температуре $250-260^{\circ}\text{C}$ пропускают через реактор, в который загружен калий-натриевый сплав (6,0г в мольном соотношении 1:1). Продукты реакции собирают в приемник при температуре сухого льда, затем разогревают до $20-25^{\circ}\text{C}$ и обрабатывают 10-кратным объемом бензола. Полимер, выпадающий из раствора в виде белых хлопьев, отфильтровывают, промывают и вакуумируют. Вес полимера 5,02 (выход 69,7% от теоретического). Характеристическая вязкость (бензольный раствор полимера) $\eta = 0,21$ дл/г (при 60°C).

Пример 2

Реакцию проводят аналогично примеру 1 с той разницей, что собранные и разогретые до 20°C продукты реакции переконденсируют в вакууме в чистый приемник. Полученную прозрачную жидкость 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисициклобутан (масс-спектр

м/е: I44 (M)⁺, I29 (M-I5)⁺ I26 (M-28)⁺ III (M-28-I5)⁺ обрабатывают 10-кратным объемом бензола, выпадающий осадок отфильтровывают, промывают, вакуумируют. Вес полимера 4,65г (выход 64,6% от теоретического). Характеристическая вязкость полимера $\eta = 0,24$ (в бензоле, при 60°C).

Пример 3

Реакцию проводят аналогично примеру 2 с той разницей, что I, I, 2, 2-тетраметил-1, 2-дисициклобутан не обрабатывают бензолом. Через 3-4 часа при 20°C I, I, 2, 2-тетраметил-1, 3-дисициклобутан самопроизвольно полимеризуется в отсутствие растворителя в белую твердую массу. Вес полимера 4,82г (выход 67% от теоретического). Характеристическая вязкость полимера $\eta = 0,27$ (в бензоле, при 60°C).

Пример 4

Реакцию проводят аналогично примеру I с той разницей, что процесс ведут в атмосфере инертного газа при давлении 760 мм рт.ст. и парциальном давлении I, 2-бис (диметилхлорсилил)этана 3 мм рт.ст. Вес полученного полимера 4,25г (выход 59% от теоретического). Характеристическая вязкость полимера $\eta = 0,22$ (в бензоле, при 60°C).

Пример 5

Реакцию проводят аналогично примеру I с той разницей, что в реактор загружают чистый калий (6,0г) и процесс ведут при 280-290°C. Вес полученного полимера 4,39г (выход 61,0% от теоретического). Характеристическая вязкость полимера, растворенного в бензоле $\eta = 0,23$ (60°C).

Пример 6

211 860

Реакцию проводят аналогично примеру I с той разницей, что в реактор загружают чистый натрий (6,0г) и процесс ведут при 370–380°C. Вес полученного полимера 3,94г (выход 54,7% от теоретического). Характеристическая вязкость полимера, растворенного в бензоле $\eta = 0,23$ (60°C).

Пример 7.

Реакцию проводят аналогично примеру I с той разницей, что 1,2-бис (диметилхлорсилил) этан пропускают через реактор при давлении 0,1 мм рт.ст. Вес полученного полимера 3,80г (выход 52,8% от теоретического). Характеристическая вязкость полимера, растворенного в бензоле $\eta = 0,23$ (60°C).

Пример 8

Реакцию проводят аналогично примеру I с той разницей, что 1,2-бис (диметилхлорсилил) этан пропускают через реактор при давлении 10 мм рт.ст. Вес полученного полимера 3,24г (выход 45% от теоретического). Характеристическая вязкость полимера, растворенного в бензоле $\eta = 0,20$ (60°C).

Пример 9

Изготовленную из полимера, полученного как описано в примере 9, прокладку (внешний диаметр 20 мм, внутренний диаметр 12 мм, толщина 3 мм) помещают в бензин Б-70 и выдерживают при температуре 50°C в течение 24 часов. Прокладка в момент извлечения ее из бензина не имела изменения в размерах и весе. После испарения бензина в вакууме не обнаружен остаток полимерного вещества, из которого изготовлена прокладка.

211 880

Пример 10.

Автоматический шприц-дозатор объемом 5 мл для подачи бензиновой фракции нефти с поршнем, изготовленным из полимера (полученного, как описано в примере 3), функционировал в течение трех месяцев, обеспечивая подачу указанного сырья со скоростью 2 мл/час без нарушения герметичности системы.

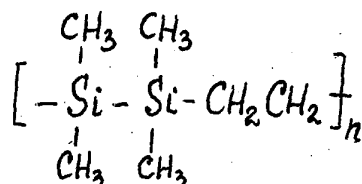
Достоинствами указанного способа получения полимера является доступность используемого исходного 1,2-бис (диметилхлорсил)этана, который в одну стадию может быть легко синтезирован из выпускаемых промышленностью кремнийорганических соединений, а также проведение реакции с металлами в газовой фазе, что позволяет осуществить непрерывную технологию процесса.

Полимер является термопластичным, твердым веществом, хорошо обрабатывается режущим инструментом и методом горячего прессования. Из него могут быть изготовлены не растворимые в углеводородной среде прокладочные изделия, пленки, защитные покрытия.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

211 860

1. Высокомолекулярный кристаллический полимер, состоящий из звеньев



, где

$n = 800-1000$ для бензостойких прокладок.

2. Способ получения полимера по п.1, отличающийся тем, что пары 1,2-бис (диметилхлорсилил)этана при $250-380^\circ\text{C}$ и давлении 0,1-10 мм рт.ст. пропускают над расплавом металлического натрия (калия) или их смесей с последующей конденсацией летучих продуктов реакции охлаждением и обработкой конденсата бензолом при $20-25^\circ\text{C}$.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят в токе инертного газа при давлении 50-760 мм рт.ст.

АННОТАЦИЯ

211 860

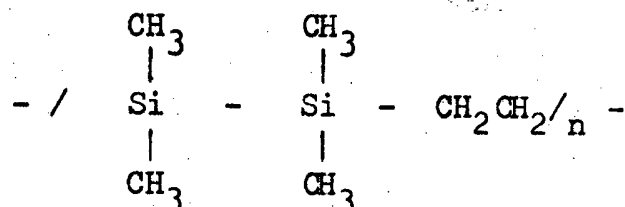
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР С ЧЕРЕДУЮЩИМИСЯ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ДИСИЛЕНОВЫМИ И ДИМЕТИЛЕНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Цель изобретения - создание нового линейного высокомолекулярного кристаллического полимера.

Впервые получен полимер с неизвестной ранее структурой мономерного звена, состоящей из чередующихся метилзамещенных дисиленовых и диметиленовых группировок. Способ получения полимера включает следующие операции: пары 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана пропускают над расплавом металлического калия или натрия, или их смесей при температурах 250-380°C и давлении 0,1-10 мм рт.ст. Образующиеся продукты реакции конденсируют и при 20-25°C обрабатывают органическими растворителями. Этот способ получения полимера можно также вести в токе инертного газа при давлении 50-760 мм рт.ст.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vysokomolekulární krystalický polymer, obsahující skupiny



ve které $n = 800$ až 1000 , ke zhotovení těsnění stálých proti účinku benzínu.

2. Způsob výroby polymeru podle bodu 1, vyznačující se tím, že se páry 1,2-bis/dimetylchlorsilyl/etanu vpouští za teploty 250 až 380°C a tlaku $13,3$ až 1333 Pa nad taveninu kovového sodíku nebo draslíku nebo jejich směsi a pak následuje kondenzace těkavých produktů ochlazením a polymerace v přítomnosti benzenu za teploty 20 až 25°C .
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v proudu inertního plynu za tlaku $6,7$ až $101,3$ kPa.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Státním výborem pro vynálezy a objevy SSSR, Moskva, SU.