

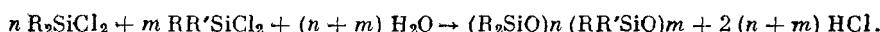
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СМЕШАННЫХ АРИЛ(АЛКИЛ)-ЦИКЛО-  
ТЕТРАСИЛОКСАНОВ**

*К. А. Андрианов, С. Е. Якушикина*

Одним из методов синтеза высокомолекулярных линейных или разветвленных полиорганосилоксанов, кроме гидролиза дифункциональных алкил- или арилгалоидосиланов, является полимеризация циклических соединений под влиянием кислых или основных катализаторов [1—4]. Однако полимеризация циклических соединений изучена очень мало. Имеющиеся литературные данные касаются только каталитической полимеризации октаметилциклотетрасилоксана, представляющего собой основной мономер для получения полидиметилсилоxанового каучука. Полимеризацию октаметилциклотетрасилоксана под влиянием серной кислоты изучал Козима [5], который показал, что скорость полимеризации линейно растет с увеличением концентрации серной кислоты. Автор предполагает, что процесс заключается в ступенчатой конденсации гидроксилсодержащих продуктов, образующихся при раскрытии циклов. Ставицкий [6] с сотрудниками изучал полимеризацию октаметилциклотетрасилоксана, используя в качестве катализаторов серную кислоту, фосфорный ангидрид, ортофосфорную кислоту, хлористый алюминий, хлорное железо, сернокислое железо и сернокислый алюминий, и нашел, что эти катализаторы приводят к образованию полимера. Известно, что циклические соединения, содержащие фенильные группы у кремния, например трифенилтриметилциклотетрасилоксан, полимеризуются с трудом.

В связи с этим большой интерес представляло исследование влияния фенильных групп в циклических тетрасилоксанах на их способность к каталитической полимеризации.

В настоящей работе изложены некоторые экспериментальные данные каталитической полимеризации смешанных алкил(арил)-цикlosилоксанов. Для этой цели нами были синтезированы гептаметилфенилциклотетрасилоксан, гексаметилдифенилциклотетрасилоксан и гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан. Эти соединения были получены совместным гидролизом двух различных дифункциональных мономеров водой в кислой среде



Свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Полимеризацию указанных циклических соединений проводили следующим образом. В градуированную пробирку, снаженную мешалкой и затвором, загружали точно отмеренное количество мономера и катализатора (серной или этилсерной кислоты). Пробирку помещали в ультратермостат; температура поддерживалась постоянной с точностью до  $0,1^\circ$ . По истечении времени полимеризации содержимое пробирки растворяли в бензole, промывали водой и высушивали  $CaCl_2$ . Затем бензолъный раствор сливали во взвешенную колбу, из которой вначале отгоняли бензол, а затем мономер при остаточном давлении, равном 7 мм. Выход полимера определяли по весу полимера и отогнанного мономера. Наблю-

Таблица 1

## Физические свойства циклосилоксанов

Наименование вещества	T. кип., °C (м.м.)	$d_4^{20}$	$M_R D$		$\eta_{20}$ , сантимо-
			найдено	вычислено	
Гептаметилфенилциклотетрасилоксан	115—117 (7)	1,0163	94,59	94,36	6,16
Гексаметилдифенилциклотетрасилоксан	167—168 (7)	1,0602	113,58	113,94	16,47
Гептаметилхлорфенилтетрасилоксан	150 (18)	1,0882	97,88	98,50	10,49

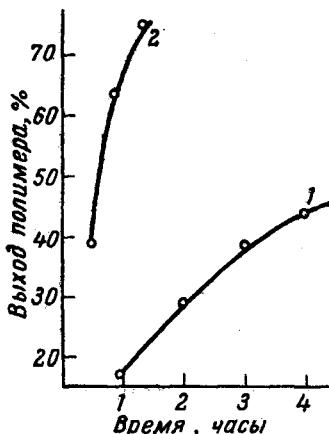
далось, что при концентрации катализатора выше 2 вес. % и длительном нагревании происходит образование нерастворимого полимера; это, видимо, связано с частичной деструкцией полимера по связи Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> с образованием пространственной структуры. При взаимодействии циклосилоксанов с конц. серной кислотой и этилсерной кислотой имеет место

раскрытие циклов с дальнейшей полимеризацией до высокомолекулярных соединений. Скорость раскрытия циклов и начальный рост полимера зависят от природы катализатора, концентрации применяемой кислоты и температуры реакции. При одной и той же температуре серная кислота катализирует полимеризацию в несколько раз быстрее, чем этилсерная (рис. 1). Аналогичные результаты были получены при полимеризации гексаметилдифенилциклотетрасилоксана и гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксана. Для растворимого полимера были сняты спектры в инфракрасной области. Были найдены частоты, характерные для связи Si—CH<sub>3</sub> (1259 см<sup>-1</sup> и 800 см<sup>-1</sup>) и для связи Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (1429 см<sup>-1</sup>). Интенсивность полос совпадает с таковыми для мономера, что может приближенно указывать на отсутствие процессов, приводящих к отрыву фенильных групп у кремния в ходе полимеризации (рис. 2). Гидроксильных групп обнаружено не было.

Рис. 1 Полимеризация гептаметилфенилциклотетрасилоксана в присутствии: 1 — этилсерной кислоты; 2 — серной кислоты

Скорость раскрытия циклов и полимеризации гептаметилфенилциклотетрасилоксана, гексаметилдифенилциклотетрасилоксана и гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксана различна. За одно и то же время полимеризации гептаметилфенилциклотетрасилоксана, достигало 52%, гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксана 45% и гексаметилдифенилциклотетрасилоксана 41%, т. е. наблюдается уменьшение скорости полимеризации в зависимости от количества фенильных групп в цикле и от введения в фенильную группу атома хлора (рис. 3).

Полимеризация гептаметилфенилциклотетрасилоксана была изучена при различных температурах. Основные кинетические данные были получены при глубине полимеризации не выше 70% при различных концентрациях катализатора. Определение порядка реакции показало, что она протекает по мономолекульному механизму. Константы скорости, вычисленные по уравнению первого порядка, сохраняли постоянство в про-



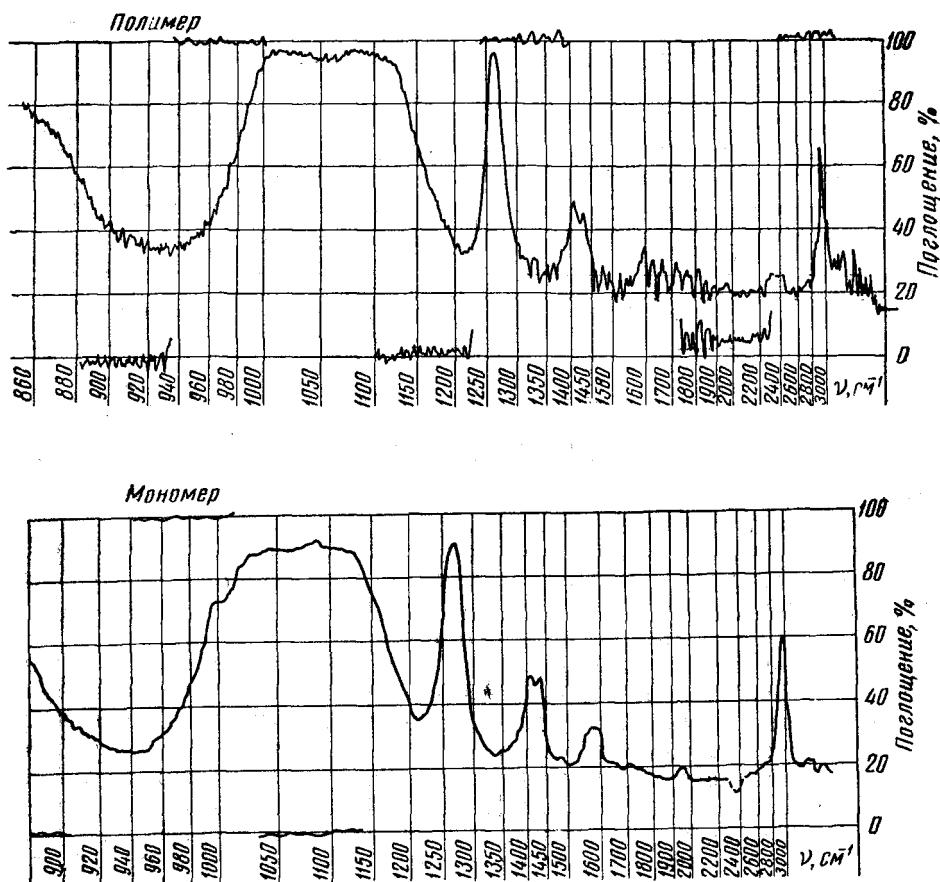


Рис. 2. Инфракрасные спектры гептаметилфенилциклотетрасилоксана и полимера, полученного из гептаметилциклотетрасилоксана в присутствии этилсерной кислоты

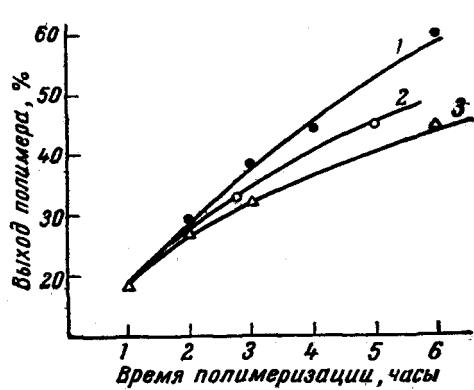


Рис. 3

Рис. 3. Изменение скорости полимеризации в зависимости от строения мономера.

1 — гептаметилфенилциклотетрасилоксан; 2 — гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан; 3 — гексаметилдифенилциклотетрасилоксан

Рис. 4. Зависимость выхода полимера от концентрации катализатора (продолжительность полимеризации 30 мин.)

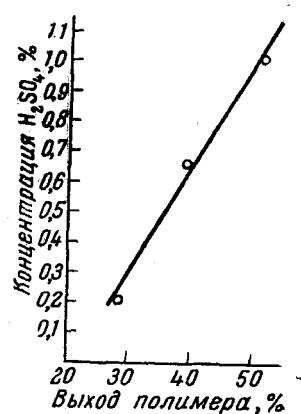


Рис. 4

цессе реакции. Зависимость константы скорости реакции от температуры и концентрации катализатора показана в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость константы скорости полимеризации гентаметилфенилциклотетрасилоксана от температуры и концентрации катализатора

Концентрация этилсерной кислоты 1,78 вес. %		Температура полимеризации 96°	
температура полимеризации, °С	K, моль/л мин	концентрация этилсерной кислоты, вес. %	K, моль/л мин
96	0,00273	1,78	0,00273
90	0,000510	0,55	0,00187
80	0,000278		

Энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса, равна 35,5 ккал/моль.

На примере полимеризации в присутствии серной кислоты показано, что выход полимера линейно зависит от концентрации катализатора (рис. 4). Кинетические кривые (рис. 3) характерны для медленного мономолекулярного течения процесса полимеризации.

Все полученные полимеры хорошо растворимы в бензоле и толуоле. Были определены молекулярные веса для фракционированных и нефракционированных полимеров. Фракционирование полимеров, полученных полимеризацией гентаметилфенилциклотетрасилоксана и гексаметилдифенилциклотетрасилоксана, проводили дробным осаждением из 5%-ного бензольного раствора метанолом [7] при 20°, и оказалось, что полученные фракции хорошо растворимы в указанных растворителях. Измерения вязкости бензольных растворов полимеров проводили в капиллярном вискозиметре для летучих жидкостей при 20°. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние времени полимеризации на величину [η]

Полимер из гентаметилфенилциклотетрасилоксана				Полимер из гексаметилдифенилциклотетрасилоксана			
Время полимеризации, часы	Катализатор	Выход полимера, %	[η]	Время полимеризации, часы	Катализатор	Выход полимера, %	[η]
2	Этилсерная кислота	30,0	Для 1 фракции 0,14	2	Этилсерная кислота	27,8	0,05
2	То же		Для 2 фракции 0,09	5	То же	44,6	0,17
6	» »	60,0	Для 1 фракции 0,50	6	» »	—	Для 1 фракции 0,136
6	» »		Для 2 фракции 0,25	6	» »	—	Для 2 фракции 0,12
4	» »	44,1	0,10	6	» »	—	Для 3 фракции 0,08
9	» »	75,9	0,456	—	—	—	—
0,5	Серная кислота	52,5	0,45	—	—	—	—
5	То же	—	0,97	—	—	—	—

Из экспериментальных данных видно, что значения характеристической вязкости растут с увеличением продолжительности полимеризации.

Это показывает, что в начале полимеризации образуются полимеры, молекулярный вес которых ниже, чем в конце реакции. Влияние продолжительности полимеризации на величину средних молекулярных весов указывает на постепенный рост полимерных молекул. Величины молекулярных весов полимеров из гептаметилфенилциклогексилетрасилоксана приведены в табл. 4.

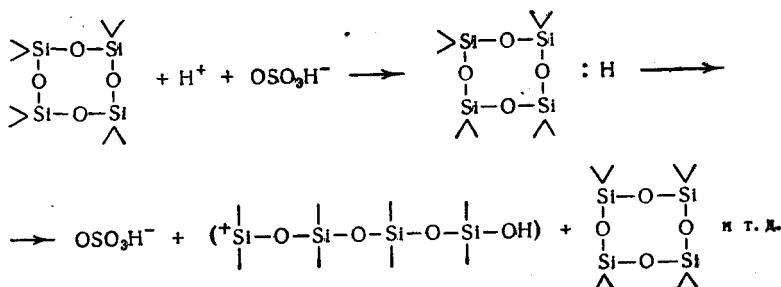
Таблица 4

**Изменение среднего молекулярного веса полимера  
гептаметилфенилциклогексилетрасилоксана в зависимости от времени  
полимеризации и природы катализатора**

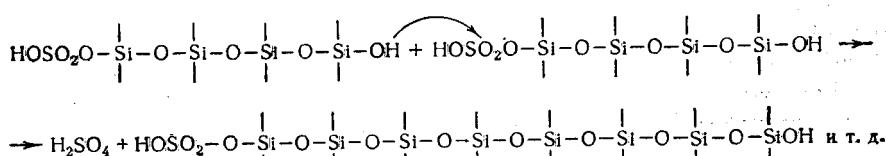
Время полимеризации, часы	Катализатор	Выход полимера, %	Молекулярный вес
2	Этилсерная кислота	44,1	21 280
	То же	75,9	130 000
0,5	Серная кислота	52,2	128 200
	То же	—	418 800

Молекулярный вес вычисляли по формуле, найденной для полидиметилсилоксанового каучука [8]  $[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} M^{0,65}$ . Можно с достаточным основанием применить численные значения  $K_m$  и  $\alpha$ , найденные для полидиметилсилоксанового каучука, так как одна фенильная группа на семь метильных в цепи полимера гептаметилфенилциклогексилетрасилоксана вряд ли может оказывать большое влияние на жесткость цепи.

В общем виде процесс расщепления циклосилоксанов серной или этилсерной кислотой может быть представлен следующей схемой:



Первой стадией является координация протона с кислородом силоксановой цепи цикла и затем распад цикла с образованием комплексного иона. Рост цепи происходит, вероятно, в результате взаимодействия активного центра с молекулами мономера, хотя нельзя отрицать и другой возможности — реакции активного центра с активированными молекулами мономера. При катализитической полимеризации обрыв цепи заключается в потере активности, т. е. в потере концевыми группами способности присоединять молекулы мономера. Это происходит в результате отщепления катализатора от конца растущей цепи и стабилизации полученного продукта:



Известно, что конденсация за счет гидроксильных групп, находящихся на концах полимерной цепи полигорганосилоксанов, протекает с большим

трудом, если количество этих групп невелико. В случае полимера гептаметилфенилциклотетрасилоксана оно настолько мало, что обычными аналитическими методами, а также при помощи инфракрасных спектров, их определить не удалось. Таким образом, высказанная Козима гипотеза о механизме поликонденсации октаметилциклотетрасилоксана путем реакции ступенчатой конденсации гидроксилсодержащих продуктов, образующихся при раскрытии цикла, является мало состоятельной. Имеются все основания предполагать, что наиболее правильным является механизм ступенчатой полимеризации.

### Выводы

- Найдено, что смешанные арил(алкил)-циклотетрасилоксаны полимеризуются в присутствии кислых катализаторов с образованием растворимых полимеров.
- Показано, что с введением галоида в фенильную группу и с увеличением числа фенильных групп в цикле скорость полимеризации уменьшается.
- Высказано предположение, что алкил(арил)-циклотетрасилоксаны полимеризуются по ступенчатому механизму через образование промежуточного иона силикония.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 II 1959

### ЛИТЕРАТУРА

- W. Patnode, O. Wilcock, J. Am. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
- C. B. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 68, 264, 1946.
- Англ. пат. 632954, 1943, С. А., 44, 7866, 1950.
- Пат. США, 2560498, 1951; С. А. 45, 9299, 1951.
- К. Козима, J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Soc., 76, 1205, 1955.
- И. Г. Ставицкий и др., Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2, Ленинград, 1958.
- И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. И. Лебедев, Коллоидн. ж., 10, 423, 1948.
- А. Я. Королев, К. А. Андрианов, Л. С. Утешева, Т. Е. Веденская, Докл. АН СССР, 89, 65, 1953.

### POLYMERIZATION OF MIXED ARYL (ALKYL) CYCLOTETRA-SILOXANES

*K. A. Andrianov, S. E. Yakushkina*

#### Summary

A study has been made of the polymerization of heptamethylphenylcyclotetrasiloxane, heptamethylchlorophenyltetrasiloxane and hexamethyldiphenylcyclotetrasiloxane in the presence of sulfuric and ethylsulfuric acids. The polymerization rate has been shown to depend upon the quantity of phenyl groups in the initial ring and on the chlorine atom introduced in the phenyl group. The reaction at 70% conversion was shown to take place according to the first order.

The value of the intrinsic viscosity increased with duration of the polymerization reaction, i. e. in the beginning of the polymerization process chains are formed, the molecular weight of which is lower than towards the end of the polymerization.

It has been suggested that alkyl(aryl)-cyclotetrasiloxanes polymerize in accordance with a stepwise mechanism through the intermediate formation of a siliconium ion.