

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРНОГО ОЛОВА

К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина

О катализитической полимеризации алкил(арил)-циклосилоxанов катализаторами кислотно-основного типа существует достаточно обширная литература [1—5], однако практическое значение имеет ограниченное число катализаторов: серная кислота, сернокислый алюминий и щелочи (КОН, NaOH). Как было показано [6], хлористые соли ($AlCl_3$ и $FeCl_3$) мало пригодны как катализаторы, так как полимеры получались неоднородными. В 1959 г. [7] был описан процесс полимеризации октаметилциклотетрасилоxана в присутствии тетрабутилфосфония ($n-C_4H_9)_4PON$. Этот катализатор в конце процесса легко разрушается повышением температуры до 130° с образованием катализически неактивных бутана и $(n-C_4H_9)_3P = O$.

Полимеризация октаметилциклотетрасилоxана в присутствии $SnCl_4$:

Октаметилциклотетрасилоxан, моли	$SnCl_4$, моли	Температура полимеризации, $^\circ C$	Продолжительность, часы	Выход полимера, %	$M_{ср}$
1,0	0,058	152	4,5	7,3	—
1,0	0,058	152	7,0	26,3	183 700
1,0	0,058	152	9,0	30,8	—
1,0	0,058	152	20,0	60,0	—
1,0	0,058	152	30,0	86,0	350 000
1,0	1,0	120	5,5	6,6	129 000
1,0	1,0	120	30,0	52,8	329 300 Переосажденный полимер

П р и м е ч а н и е. Образцы представляют собой каучукоподобные полимеры.

В данной работе изучалась возможность образования высокомолекулярных линейных полимеров из октаметилциклотетрасилоxана в присутствии хлорного олова. При взаимодействии октаметилциклотетрасилоxана с хлорным оловом, как показали опыты, при температурах выше 100° имеет место раскрытие циклов и их полимеризация в линейные полимеры. В результате такой полимеризации получается растворимый полимер со средним молекулярным весом $\sim 350\ 000$. Хлорное олово может быть легко удалено из полимера превращением в неактивный гидрат.

Реакцию полимеризации изучали при 120 , 134 , 152° при разных молярных соотношениях компонентов. Полученные результаты представлены в таблице.

Как видно из таблицы, во всех опытах после отгонки мономера в остатке оставался полимер с высоким молекулярным весом. При молярном соотношении октаметилциклотетрасилоксана и хлорного олова, равным 1 : 1, можно было ожидать образования низкомолекулярных продуктов, содержащих на концах цепи группы — SnCl_3 и —Cl, как это имело место в случае реакции октаметилциклотетрасилоксана с хлористым алюминием или хлористым титаном. Однако при разгонке продукта полимеризации удавалось отогнать только мономер и хлорное олово, а в остатке оставался каучукоподобный полимер. Низкомолекулярные продукты полимеризации выделить не удалось.

Исследование термомеханических свойств показало, что полимеры в растворимой форме имеют те же показатели, что

и полимер из октаметилциклотетрасилоксана, полученный в присутствии серной кислоты. Температура стеклования (T_c) образца со средним молекулярным весом 350 000, определенная по методике [8], была равна -52° и соответствовала T_c полидиметилсиликсанового каучука с тем же молекулярным весом. Температура разложения этого же образца 350° .

На рис. 1 приведена зависимость выхода полимера от времени полимеризации. Полимеризацию проводили при 152° в присутствии 0,058 моля SnCl_4 .

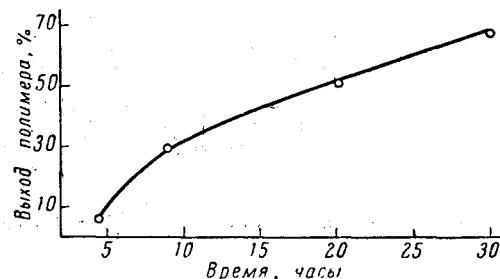


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации

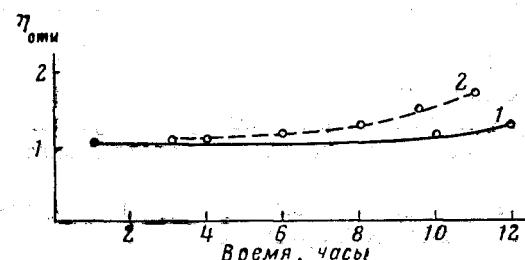


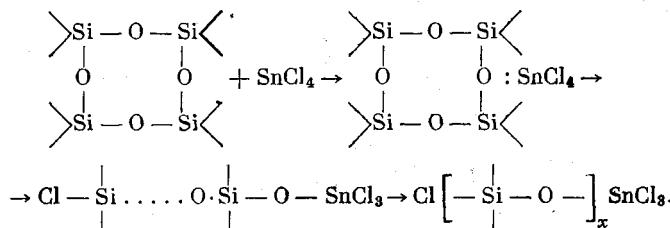
Рис. 2. Зависимость относительной вязкости 10%-ного раствора реакционной смеси в бензole от продолжительности полимеризации:
1 — 0,02 моля SnCl_4 ; 2 — 0,058 моля SnCl_4 , температура 134°

На рис. 2 показано изменение относительной вязкости 10%-ного раствора продуктов реакции, содержащих мономер, от времени полимеризации при различных количествах катализатора. Как видно из рисунка, за одно и то же время $\eta_{\text{отн.}}$ продукта полимеризации октаметилциклотетрасилоксана, полученного в присутствии 0,058 моля SnCl_4 (кривая 2), выше, чем $\eta_{\text{отн.}}$ продукта, полученного в тех же условиях, но в присутствии 0,02 моля SnCl_4 (кривая 1). Подобное увеличение вязкости связано с большей скоростью полимеризации при повышенной концентрации катализатора. На рис. 3 приведена зависимость относительной вязкости 10%-ного раствора реакционной смеси от времени полимеризации при различных температурах. Как видно из рисунка, относительная вязкость раствора, характеризующая скорость полимеризации, увеличивается с повышением температуры.

Из ряда работ [9, 10] известно, что галогениды металлов (Sn, Ti, Al, Fe и др.) являются соединениями, координационно ненесыщенным и способными к образованию комплексных соединений. На этом основании можно предположить, что полимеризация октаметилциклотетрасилокса-

на под влиянием хлорного олова протекает через образование переходного комплекса — $\text{Si} - \ddot{\text{O}} - \text{Si} - \text{SnCl}_4$ (активного центра).

Так как электроотрицательный атом кислорода в силоксановой цепи является донором электронов, а катализатор обладает электроноакцепторной природой, можно процесс полимеризации выразить следующей схемой:



Рост цепи, вероятно, осуществляется за счет взаимодействия активного центра с молекулой мономера или же с такой же активированной молеку-

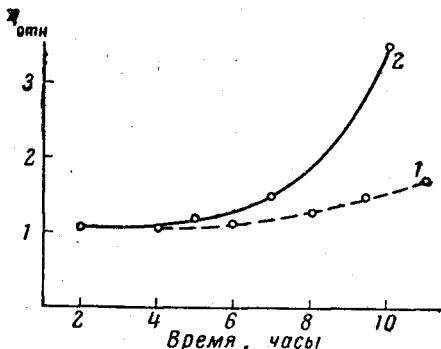


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости 10%-ного раствора реакционной смеси в бензоле от продолжительности полимеризации при различных температурах:

1 — 134°; 2 — 152°, SnCl_4 — 0,058 моля

лой, причем катализатор остается связанным с растущим концом макромолекулы. Это объяснение может быть увязано с тем фактом, что с увеличением количества катализатора скорость полимеризации увеличивается (см. рис. 2).

Вопросы, связанные с обрывом цепи и строением конечных групп, достаточно сложны и требуют дополнительного изучения.

Экспериментальная часть

Полимеризация октаметилциклотетрасилоксана в присутствии SnCl_4 . В ампулу помещали взвешенное количество октаметилциклотетрасилоксана с т. кип. 171—174° и туда же быстро вводили из пипетки необходимое количество хлорного олова. Ампулу помещали в сосуд, наполненный *n*-ксилолом или бромбензолом, и в течение всей реакции она находилась в парах кипящего растворителя. По окончании полимеризации ампулу вынимали и содержимое ее переносили во взвешенную колбу для отгонки мономера. Оставшийся в ампуле полимер растворяли в бензоле и бензольный раствор добавляли к основной массе полимера. Мономер отгоняли в вакууме при 7 мм остаточного давления; температуру в колбе поднимали до 200°. Количество полимера определяли по остатку в колбе после отгонки мономера.

У полученного полимера определяли молекулярный вес вискозиметрическим методом в толуоле. Молекулярный вес вычисляли по формуле $\eta = 2,15 \cdot 10^{-4} M$. Полимеры переосаждали метанолом из 2%-ного бензольного раствора. Относительную вязкость раствора реакционной смеси в бензоле определяли в вискозиметре Оствальда.

Выводы

1. Показано, что при взаимодействии октаметилциклотрасилюксана с хлорным оловом при температурах выше 100° имеет место раскрытие циклов и их полимеризация в линейные полимеры с высоким молекулярным весом.

2. Показано, что скорость раскрытия циклов и полимеризации зависит от температуры полимеризации и концентрации взятого катализатора.

3. Высказано предположение, что полимеризация октаметилциклотрасилюксана под влиянием хлорного олова протекает через промежуточное образование активного комплекса с хлорным оловом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Patnode, D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 360, 1946.
2. R. L. Osthoff, W. T. Grubb, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
3. C. Kozima, J. Chem. Soc. Japan, 76, 1205, 1955.
4. К. А. А н д р и а н о в, С. Е. Я к у ш к и н а, Высокомолек. соед., 1, 613, 1959.
5. А. Н. Г р у б е р, Л. С. М у х и н а, Высокомолек. соед., 1, 1194, 1959.
6. И. К. С т а в и ц к и й и др., Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2, 1958.
7. Н. К i g k, Industr. and Engng Chem. 51, 516, 1959.
8. Г. Л. С л о н и м с к и й, Заводск. лаб., 22, 1247, 1956.
9. Катализ в органической химии, Изд. ин. лит., М., 1953.
10. С. С. М е д в е д е в, и др. Высокомолек. соед., 1, 1333, 1959.

POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE IN THE PRESENCE OF TIN TETRACHLORIDE

K. A. Andrianov, S. E. Yakushkina

S u m m a r y

It has been shown that on interaction between octamethylcyclotetrasiloxane and stannic chloride at temperatures above 100° ring cleavage takes place, linear polymers being formed. As a result of the polymerization soluble products are obtained with a mean molecular weight of about 350000. The polymerization rate increases with increase in catalyst concentration and with elevation of the polymerization temperature. The glass transition temperature of the polymer is the same as that of a specimen of polydimethylpolysiloxane rubber of the same molecular weight. It has been suggested that polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane under the influence of stannic tetrachloride proceeds through formation of an intermediate active complex with the latter.