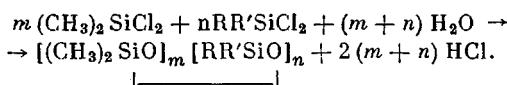


СИНТЕЗ ВОСЬМИЧЛЕННЫХ СМЕШАННЫХ
ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ И ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

*К. А. Андрианов, Л. М. Хананашили,
Ю. Ф. Конопченко*

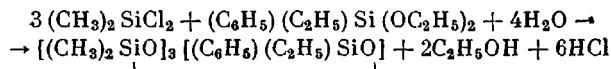
Одним из важнейших методов синтеза линейных полиорганосилоксанов является полимеризация циклических соединений. Этот метод используется для получения полиорганосилоксановых эластомеров и других полимеров. При синтезе полиметилсилоксанового эластомера обычно применяют октаметилциклотрасилоксан, который полимеризуют в присутствии кислотных [1] или щелочных [2] катализаторов. Другие полисилоксановые эластомеры обычно получают полимеризацией смесей циклических продуктов совместного гидролиза кремнийорганических мономеров, содержащих разные органические группы. Так были получены эластомеры, содержащие наряду с диметилсилоксановыми группами винилметилсилоксановые [3], метилтрифторметилсилоксановые [4], фенилсилоксановые [5] и метилхлорметилсилоксановые группы [6]. В получаемых при этом эластомерах вводимые группы с различными радикалами распределяются произвольно в полимерной цепи. Представляет значительный интерес изучение реакций синтеза циклических органосилоксанов, содержащих одновременно диметилсилоксановые и другие диорганосилоксановые группы, и изучение их полимеризации с целью получения эластомеров с упорядоченным распределением органосилоксановых групп в смешанных полиорганосилоксанах. В литературе имеется одно сообщение [7] о синтезе и полимеризации циклических органосилоксанов со смешанными звеньями, а именно гептаметилфенилциклотрасилоксана, гексаметилдифенилциклотрасилоксана и гептаметилхлорфенилциклотрасилоксана.

В данной работе был использован метод синтеза циклических соединений с различными группами, основанный на реакции совместного гидролиза двух различных кремнийорганических дифункциональных мономеров:



По этой реакции согидролизом диметилдихлорсилана с метилвинилдихлорсиланом получены гептаметилвинилциклотрасилоксан, гексаметилдивинилциклотрасилоксан, пентаметилтривинилциклотрасилоксан, а согидролизом диметилдихлорсилана с диэтилдихлорсиланом получен гексаметилдиэтилциклотрасилоксан.

По реакции



получен гексаметилэтилфенилциклотрасилоксан. Кроме того, гидролизом метилвинилдихлорсилана водой в кислой среде получен тетраметилтетравинилциклотрасилоксан, который ранее был синтезирован из метилвинилдиэтоксисилана [8, 9]. Опыты показали, что выход продуктов согидролиза по указанным выше реакциям составлял ~80%.

Полученные новые циклические соединения были идентифицированы и установлено их строение по элементарному составу, молекулярному весу, отсутствию гидроксильных групп и по данным инфракрасной спектроскопии. В соединениях, содержащих винильные группы, были определены бромные числа.

ИК-спектры поглощения¹ для гептаметилвинилциклотрасилоксана приведены на рис. 1, а.

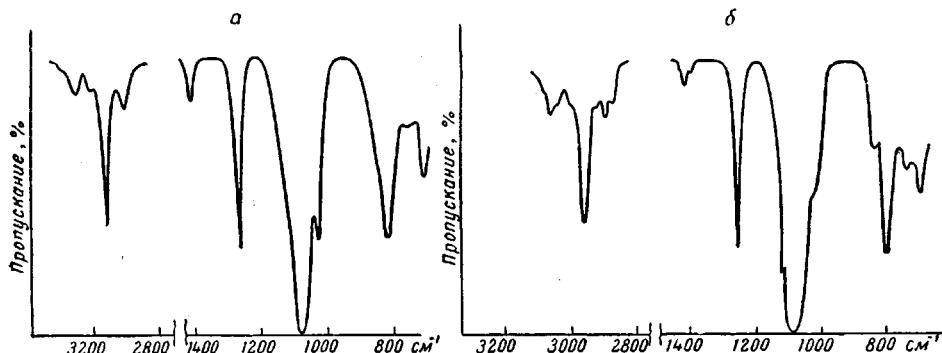
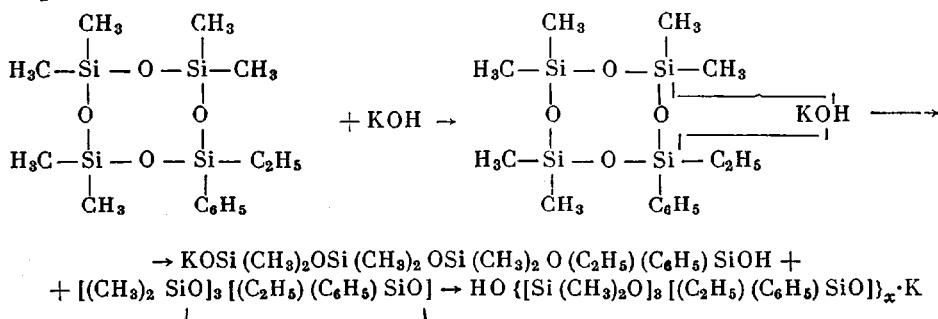


Рис. 1. ИК-спектр; а — гептаметилвинилциклотрасилоксана; б — гексаметилэтилфенилциклотрасилоксана

Как видно из рис. 1, а, для связи Si — O наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1083 см^{-1} , что соответствует тетрамеру; полосы поглощения в области 3005 и 3050 см^{-1} характерны для связи Si — CH = CH₂; полосы в области 800 и 1259 см^{-1} характерны для связи Si — CH₃. Этим подтверждается, что исследуемое соединение представляет собой гептаметилвинилциклотрасилоксан.

У гексаметилэтилфенилциклотрасилоксана (рис. 1, б) обнаружены интенсивные полосы поглощения для связи Si — O в области 1085 см^{-1} , для связи Si — C₆H₅ — 1429 см^{-1} и для связи Si — CH₃ — 800 и 1259 см^{-1} . Кроме того, для данного соединения было спектрофотометрически определено содержание фенильных групп, которое оказалось равным 20%, что близко к теоретическому их содержанию (20,69%). Физические свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Большой интерес представляло исследование реакции размыкания циклических органосилоксанов со смешанными звеньями в цикле и превращение их в полимеры. Важно было проследить влияние различных органосилоксанных групп в восьмичленном цикле на степень полимеризации и полноту превращения циклов при одних и тех же условиях. Полимеризацию циклических соединений проводили в присутствии едкого кали по реакции



¹ Авторы выражают благодарность Н. П. Гашниковой за снятие ИК-спектров и З. М. Купцовой за проведение анализа синтезированных продуктов.

Таблица 1
Физические свойства органических силикоксанов

Органический силикоксан	Формула	Т. кип, °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Бромное число	
					Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
Гептаметил- виниликлотетраси- локсан		62—64/11	1,4034	0,9505	79,30	79,29	56,41	51,95
Гексаметил- дивинилцикло- тетрасилоксан		71—73/11	1,4175	0,9620	83,00	83,36	101,4	99,7
Пентаметил- тривинилцикло- тетрасилоксан		84—86/11	1,4230	0,9744	86,84	87,27	154,4	144
Тетраметил- тетравинилцикло- тетрасилоксан		102—104/10	1,4339	0,9870	90,75	91,32	182	185,8
Гексаметил- диэтилцикло- тетрасилоксан		47—49/2,5	1,4092	0,9566	84,70	84,50	—	—
Гексаметил- этилфенилцикло- тетрасилоксан		99—101/2,5	1,4522	0,9992	100,31	99,87	—	—

При помощи этой реакции была изучена полимеризация не только указанного в уравнении гексаметилэтилфенилциклотрасилоксана, но и гептаметилвинилциклотрасилоксана, гексаметилдивинилциклотрасилоксана, пентаметилтривинилциклотрасилоксана, тетраметилтетрavinilциклотрасилоксана и гексаметилдиэтилциклотрасилоксана. Такой выбор циклических соединений для полимеризации позволял проследить, с одной стороны, влияние метилвинилсилоксановой, диэтилсилоксановой и этилфенилсилоксановой групп на коэффициент полимеризации получаемых полимеров, а с другой — влияние числа метилвинилсилоксовых групп.

Таблица 2

Полимеризация гексаметилэтилфенилциклотрасилоксана

Количество катализатора KOH, %	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{туд}}$	Циклы, не вошедшие в полимеризацию, %	Превращение, %	Уменьшение объема, %
0,5	1,0581	0,0581	22,7	77,3	2,42
0,75	1,0349	0,0349	14,0	86,0	2,20
1,0	1,0236	0,0236	11,0	89,0	2,00
1,5	1,0235	0,0235	8,5	91,5	1,75

Полимеризацию смешанных циклических соединений проводили в присутствии едкого кали при 130° дилатометрическим методом. На примере полимеризации гексаметилэтилфенилциклотрасилоксана было изучено влияние количества катализатора на степень превращения и вязкость получаемого конечного полимера. Данные о полимеризации гексаметилэтилфенилциклотрасилоксана приведены в табл. 2.

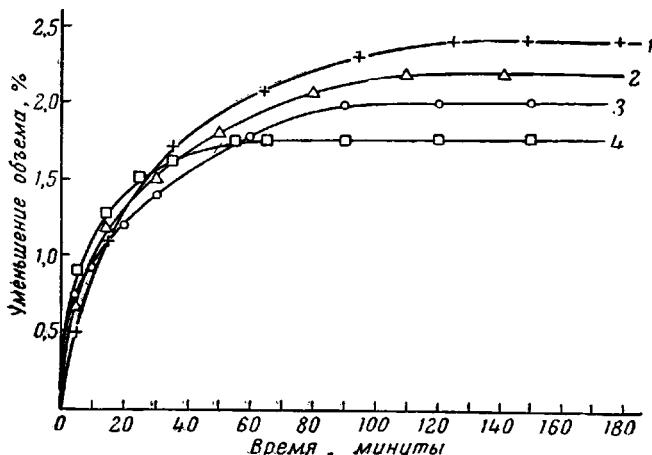


Рис. 2. Изменение объема гексаметилэтилфенилциклотрасилоксана во времени при его полимеризации

1 — 0,5; 2 — 0,75; 3 — 1,0; 4 — 1,5% KOH

Из табл. 2 видно, что при изменении количества катализатора от 0,5 до 1,5 % превращение мономера в полимер увеличивается от 77,3 до 91,5, однако удельная вязкость раствора полимера в толуоле изменяется в обратном направлении — от 0,0581 до 0,0235. Следовательно, с уменьшением количества катализатора значительно увеличивается вязкость полимера и наблюдается максимальное уменьшение объема полимера в процессе полимеризации.

На рис. 2 показано изменение объема мономера в процессе полимеризации; из рисунка видно, что объем быстрее уменьшается при полимери-

зации гексаметилэтилфенилциклотетрасилоксана с увеличением количества катализатора, однако абсолютное изменение объема увеличивается с уменьшением количества катализатора. Эти данные хорошо согласуются с удельной вязкостью полученных полимеров (см. табл. 2).

Полимеризацию других кремнийорганических смешанных циклических соединений проводили в присутствии 0,5 % KOH, т. е. при такой концентрации катализатора, при которой была получена максимальная вязкость полимера. Экспериментальные данные о полимеризации смешанных органоциклоксилоксанов приведены на рис. 3 и в табл. 3. Из рис. 3 видно, что большое влияние на процесс полимеризации оказывает состав силоксановых групп, входящих в восьмичленный цикл. Так, например, если судить о степени полимеризации по изменению объема и удельной вязкости получаемого полимера, то легко видеть, что максимальное изменение объема полимера в процессе полимеризации и максимальная удельная

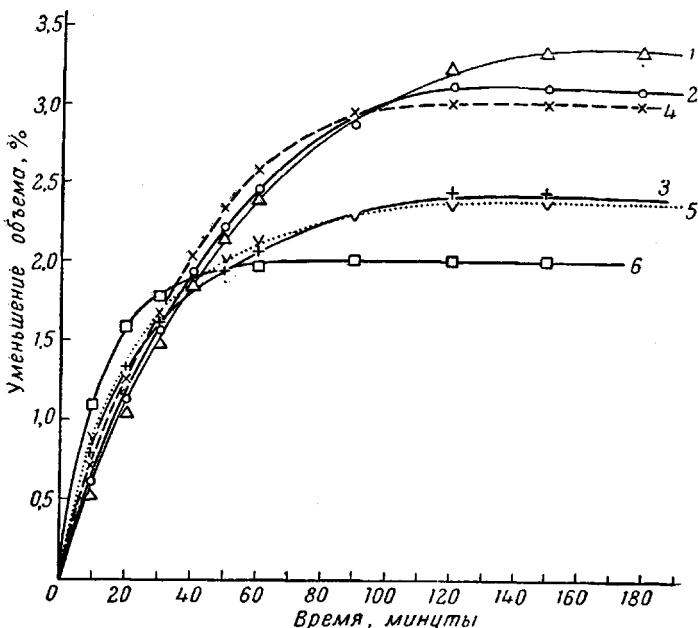


Рис. 3. Влияние величины и количества различных органосилоксановых групп в восьмичленном цикле на коэффициент полимеризации в присутствии 0,5 % KOH

1 — гептаметилвинилциклотетрасилоксан; 2 — гексаметилдиэтилциклотетрасилоксан; 3 — гексаметилэтилфенилциклотетрасилоксан; 4 — гексаметилдивинилциклотетрасилоксан; 5 — пентаметилтривинилциклотетрасилоксан; 6 — тетраметилтетравинилциклотетрасилоксан

вязкость раствора полимера наблюдаются у гептаметилвинилциклотетрасилоксана. Минимальное изменение объема и минимальная удельная вязкость — у гексаметилэтилфенилциклотетрасилоксана и среднее положение занимает гексаметилдиэтилциклотетрасилоксан (табл. 3, № 1, 2, 3). Следовательно, органосилоксановые группы, входящие в состав диметилсилоксановых циклов, оказывают различное влияние на процесс полимеризации. По силе влияния на коэффициент полимеризации органосилоксановые группы можно расположить в следующий ряд:

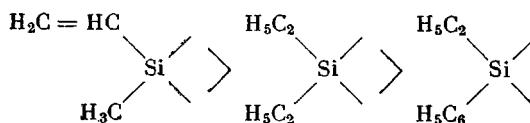
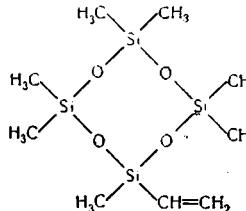
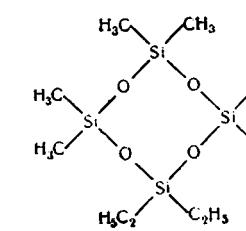
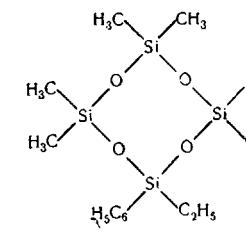
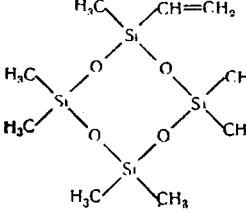
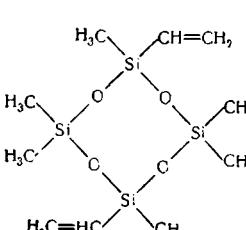
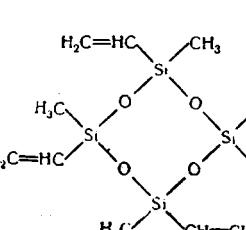


Таблица 3

Полимеризация смешанных органоциклоксилоксанов

№ по под.	Соединение	Формула	$\eta_{\text{отн}}$	$\tau_{\text{уд}}$	Циклы, не вовледшие в полимеризацию, %	Превращение, %	Усадка, %
1	Гептаметил-винилилциклотетрасилоксан		1,0930	0,0930	22,0	78,0	3,36
2	Гексаметил-диэтилциклотетрасилоксан		1,0813	0,0813	19,2	80,2	3,12
3	Гексаметил-этилфенилциклотетрасилоксан		1,0581	0,0581	22,7	77,3	2,42
4	Гексаметил-дивинилциклотетрасилоксан		1,0813	0,0813	20,0	80,0	3,00
5	Пентаметил-тривинилциклотетрасилоксан		1,0581	0,0581	18,9	81,1	2,40
6	Тетраметил-тетравинилциклотетрасилоксан		1,1279	0,1279	11,5	88,5	2,04

Увеличение числа винильных групп в циклах (табл. 3, № 1, 4, 5) уменьшает коэффициент полимеризации. Что же касается полиметилвинилсиликсана, полученного из тетраметилтетравинилциклотетрасилоксана, то его удельная вязкость превышает вязкость полученных нами остальных полимеров, что, вероятно, связано с частичной его полимеризацией за счет полимеризации винильных групп.

Экспериментальная часть

Гептаметилвинилициклотетрасилоксан и гексаметилдивинилициклотетрасилоксан. Смесь 71,3 г (0,555 моля) диметилдихлорсилана и 28,5 г (0,202 моля) винилметилдихлорсилана по каплям вводили в гидролизер, в который было помещено 300 г воды. Согидролиз продолжался 1,5 часа. Температуру согидролиза поддерживали от 26 до 32° и регулировали подачей смеси хлорсиланов. После завершения реакций продукт гидролиза отделяли, промывали водой до нейтральной реакции и сушили CaCl_2 ; получено 49 г продукта гидролиза. При его разгонке было выделено 24 г летучих с т. кип. 58–90° (11 мм); повторной разгонкой было выделено 11,45 г фракции с т. кип. 62–64° (11 мм), что соответствовало гептаметилвинилициклотетрасилоксану (выход 20,2% от теоретического).

Найдено %: C 35,04; H 8,38; Si 36,27; MR_D 79,30; мол. вес 281.

Бромное число 56,41.

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{Si}_4\text{O}_4$. Вычислено %: C 35,06; H 7,79; Si 36,36; MR_D 79,29; мол. вес 308.

Бромное число 51,95.

Было также выделено 7,65 г фракции с т. кип. 71–73°/11 мм, соответствующей гексаметилдивинилициклотетрасилоксану (выход 9% от теоретического).

Найдено %: C 37,80; H 7,65; Si 35,47; MR 83,00; мол. вес 294.

Бромное число 101,4.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Si}_4\text{O}_4$. Вычислено %: C 37,50; H 7,50; Si 35,00; MR_D 83,36; мол. вес 320.

Бромное число 99,7.

Пентаметилтривинилициклотетрасилоксан. Совместным гидролизом 23,5 г (0,182 моля) диметилдихлорсилана и 76,5 г (0,542 моля) метилвинилдихлорсилана по аналогичной методике получено 45 г продукта гидролиза, из которого при 70–110°/11 мм отогнали 10,85 г летучих; повторной перегонкой выделили 5,2 г фракции с т. кип. 84–86°/11 мм, соответствующую пентаметилтривинилициклотетрасилоксану (выход 8,6% от теоретического).

Найдено %: C 39,70; H 7,65; Si 33,67; MR_D 86,84; мол. вес 325,9.

Бромное число 154,4.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Si}_4\text{O}_4$. Вычислено %: C 39,75; H 7,23; Si 33,73; MR_D 87,27; мол. вес 332.

Бромное число 144.

Тетраметилтетравинилициклотетрасилоксан. При гидролизе 100 г метилвинилдихлорсилана по аналогичной методике получили 53,6 г продукта гидролиза, из которого при 90–135°/10 мм отогнали 11,05 г летучих. Повторной перегонкой получили 4,9 г фракции с т. кип. 102–104°/10 мм, соответствующую тетраметилтетравинилициклотетрасилоксану (выход 8% от теоретического).

Найдено %: C 42,00; H 7,44; Si 32,46; MR_D 90,75; мол. вес 331,8.

Бромное число 182.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Si}_4\text{O}_4$. Вычислено %: C 41,80; H 6,98; Si 32,55; MR_D 91,32; мол. вес 344.

Бромное число 185,8.

Гексаметилдиэтилциклотрасилюксан. При совместном гидролизе 71 г (0,55 моля) диметилдихлорсилана с 28,8 г (0,184 моля) диэтилдихлорсилана по аналогичной методике получили 52 г продукта гидролиза, из которого при 36—90/2,5 *мм* отогнали 18 г летучих. Повторной перегонкой выделили 7,4 г фракции с т. кип. 47—49°/2,5 *мм*, соответствующую гексаметилдиэтилциклотрасилюксану (выход 12,4% от теоретического).

Найдено %: С 37,14; Н 9,19; Si 34,92; MR_D 84,70; мол. вес 328. $C_{10}H_{28}Si_4O_4$. Вычислено %: С 37,04; Н 8,64; Si 34,56; MR_D 84,50; мол. вес. *324.

Гексаметилэтилфенилциклотрасилюксан. При совместном гидролизе 64 г (0,496 моля) диметилдихлорсилана и 39,3 г (0,175 моля) этилфенилдиоксисилана по аналогичной методике получили 50 г продукта гидролиза, из которого при 36—155°/2,5 *мм* отогнали 10,4 г летучих. Повторной разгонкой выделили 6,85 г фракции с т. кип. 99—101°/2,5 *мм*, соответствующую гексаметилэтилфенилциклотрасилюксану (выход 9,3% от теоретического).

Найдено %: С 45,13; Н 7,58; Si 29,68; MR_D 100,31; мол. вес 352. $C_{14}H_{28}Si_4O_4$. Вычислено %: С 45,16; Н 7,52; Si 30,10, MR_D 99,87; мол. вес 372.

Полимеризация смешанных органоциклооксанов. Полимеризацию гексаметилэтилциклотрасилюксана проводили в присутствии едкого кали при 130° дилатометрическим методом. В градуированные ампулы помещали точно отмеренные количества гексаметилэтилфенилциклотрасилюксана и 0,5% катализатора (20%-ный раствор KOH в этаноле). Ампулы запаивали и помещали в ультратермостат. Температуру поддерживали постоянной с точностью до 0,5°. Продолжительность полимеризации составляла 3 часа. Во время полимеризации через определенные промежутки времени измеряли изменение уровня вещества в градуированной части ампулы. По окончании полимеризации содержимое ампул растворяли в толуоле, тщательно отмывали водой от едкого кали и сушили $CaCl_2$. Толуольный раствор полимера сливали во взвешенную колбу, отгоняли толуол, а затем при 105—110°/2,5 *мм* — не вошедший в реакцию гексаметилэтилфенилциклотрасилюксан. Колбу взвешивали и выгружали полимер.

Для 0,5%-ного раствора полимера в толуоле определяли вязкость при помощи вискозиметра Оствальда.

Средние значения изменения объема из двух параллельных опытов приведены на кривой, выражющей зависимость изменения объема от времени (рис. 2).

По данной методике была проведена полимеризация гексаметилэтилфенилциклотрасилюксана в присутствии 0,75; 1,0 и 15% катализатора.

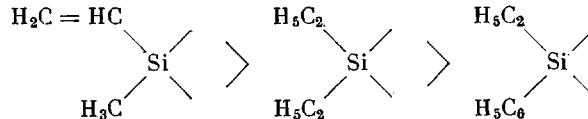
Полимеризацию других соединений — гептаметилвинилциклотрасилюксана, гексаметилдивинилциклотрасилюксана, пентаметилтривинилциклотрасилюксана, тетраметилтетравинилциклотрасилюксана и гексаметилдиэтилциклотрасилюксана — проводили в присутствии 0,5%-ного катализатора по той же методике.

Выводы

- Синтезированы новые смешанные органоциклооксаны: гептаметилвинилциклотрасилюксан, гексаметилдивинилциклотрасилюксан, пентаметилтривинилциклотрасилюксан, гексаметилдиэтилциклотрасилюксан.

- Исследована реакция каталитической полимеризации смешанных органоциклооксанов и найдено, что на процесс полимеризации большое влияние оказывают органические группы у атома кремния. Установлено, что по силе влияние на коэффициент полимеризации органосилоксановые

группы в восьмичленных циклах можно расположить в такой ряд:



Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2284, 1946.
2. J. F. Hyde, Am. pat. 2443353, 1948.
3. Rubber World, 135, 124, 1956.
4. Chem. Week, 79, 38, 1956.
5. E. L. Warrick, M. J. Hunter, A. J. Barry, Industr. Engng Chem., 44, 2196, 1952.
6. И. К. Ставицкий, Химическая наука и промышл., 2, 331, 1957.
7. Р. А. Адрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 1, 613, 1959.
8. S. W. Kantor, R. C. Osthoff, D. T. Hurd, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1685, 1955.
9. Момоной, Сузуки, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 78, 1324, 1957.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF MIXED 8-MEMBERED ORGANOSILOXANES

K. A. Andrianov, L. M. Khananashvili, Yu. F. Konopchenko

S u m m a r y

The joint hydrolysis of dimethyldichlorosilane and methylvinylchlorosilane yielded the new compounds: heptamethylvinylecyclotetrasiloxane, hexamethyldivinylcyclotetrasiloxane, pentamethyltrivinylcyclotetrasiloxane. By the joint hydrolysis of dimethyldichlorosilane and diethylchlorosilane, hexamethyldiethylcyclotetrasiloxane was obtained. The joint hydrolysis of dimethyldichlorosilane and ethylphenyldiethoxysilane produced hexamethylethylphenylcyclotetrasiloxane.

The catalytic polymerization of the organosiloxanes was investigated and it was found that in line with the intensity of the effect upon the degree of polymerization the organosiloxane groups in the 8-membered ring arrange themselves in the following series:

