

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СМЕШАННЫХ ЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНОВ

К. А. Андрианов, С. Е. Якушина

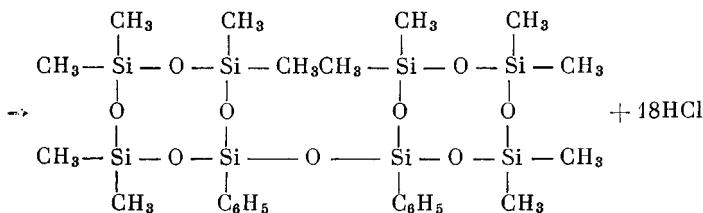
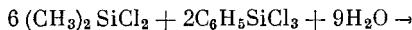
Получение высокомолекулярных полиорганосилоксанов основывается на реакции каталитической полимеризации циклических соединений, получающихся в результате гидролиза или согидролиза дифункциональных мономеров. Из литературных данных известно, что скорость каталитической полимеризации под влиянием кислых или основных катализаторов зависит, с одной стороны, от напряженности цикла, а с другой — от величины заместителя, находящегося у атома кремния. При изучении полимеризации метилфенилциклотетрасилоксанов [1] в присутствии этилсерной кислоты было показано, что скорость полимеризации уменьшается с увеличением количества фенильных групп в цикле.

Аналогичное явление наблюдалось при полимеризации этилметил- и метилвенилциклотетрасилоксанов [2]. Значительно более сложным и мало изученным является вопрос о составе и строении полимеров, образующихся в результате гидролиза полифункциональных мономеров. Обычно в этом случае образуются сложные соединения, выделение которых очень затруднено. При согидролизе фенилтрихлорсилана и диэтилдихлорсилана [3] получаются низкомолекулярные циклолинейные продукты, которые легко полимеризуются в присутствии щелочей. Также легко полимеризуются в присутствии щелочей и продукты согидролиза диметилдихлорсилана с фенилтрихлорсиланом [4].

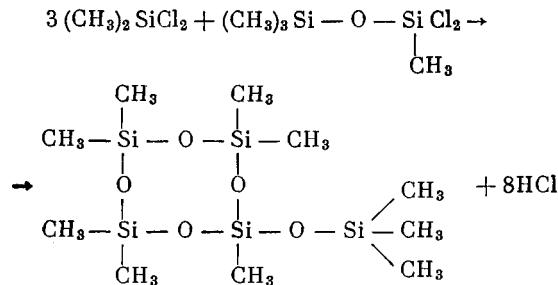
Большая склонность соединений подобного типа к полимеризации под влиянием щелочей трудно объяснима. А исследований, в которых описывалась бы полимеризация индивидуальных циклолинейных соединений, получаемых при согидролизе ди- и трифункциональных мономеров, в литературе не встречается.

В настоящей работе сделаны попытки синтеза и выделения индивидуальных циклических соединений, в которых атом кремния связан с тремя атомами кислорода, и изучения их полимеризации в присутствии кислых и основных катализаторов.

Для этой цели были синтезированы бис-(гексаметилдифенилтетрацилосилоксан)оксид и гептаметил(триметилсилокси)циклотетрасилоксан. бис-(Гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксид был синтезирован при согидролизе диметилдихлорсилана с фенилтрихлорсиланом водой в кислой среде



Гептаметил(триметилсилокси)циклотетрасилоксан был получен при совместном гидролизе метил(триметилсилокси)дихлорсилана с диметилдихлорсиланом в тех же условиях по схеме:



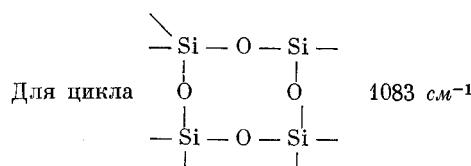
Оба цикла были выделены при фракционированной разгонке и идентифицированы по элементарному составу, ИК-спектру и молекулярному весу.

Таблица 1
Полимеризация в присутствии щелочи
(Продолжительность 3 часа, температура 130°, 0,5% KOH)

Соединение	Формула	Превращение, %	Усадка, %
Гептаметилфенилциклотетрасилоксан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Si}}} - \text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	20,0	2,4
Гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Si}}} - \text{Si} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	24,3	3,3
Гептаметил(триметилсилокси)циклотетрасилоксан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Si}}} - \text{Si} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{O}}} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	4,4	0,7
бис-(Гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)-оксид	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad (\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Si}}} - \text{CH}_3 - \text{Si} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Si}}} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Si}}} - \text{O} - \text{Si} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Si}}} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	Через 30 мин. нагревания образуется гель	

Для бис-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)-оксида были найдены в ИК-спектре следующие полосы поглощения (рис. 1):

Для связи Si — C₆H₅ 700, 725, 1425, 3046 cm⁻¹,
Для связи Si — CH₃ 805, 1260, 1410, 2900 cm⁻¹.



Реакцию полимеризации изучали в присутствии едкого кали и серной кислоты. Для сравнения скоростей полимеризации одновременно, в одинаковых условиях, подвергали полимеризации синтезированные ранее [1] гептаметилфенилциклотетрасилоксан, октаметилциклотетрасилоксан, гептаметилхлорметилциклотетрасилоксан и гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан. В табл. 1 приведены результаты полимеризации некоторых из указанных выше соединений в присутствии 0,5% KOH при 130°.

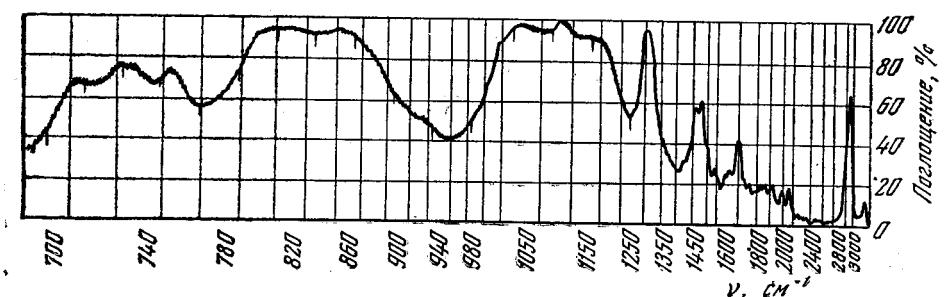


Рис. 1. ИК-спектр бис-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксида

Из таблицы видно, что скорость полимеризации, определенная по изменению объема, у гептаметилфенилциклотетрасилоксана и гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксана почти одинакова и усадка составляет 2,3—2,4%. Очень медленно полимеризуется гептаметил(триметилсилокси)циклотетрасилоксан, который имеет усадку 0,7% при выходе полимера 4,4%. Напротив, очень быстро полимеризуется бис-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксид, который примерно через 30 мин. нагревания переходит в нерастворимое состояние. При низкой температуре скорость полимеризации указанных циклических соединений очень низка. При 20° в присутствии едкого кали в количествах до 1% гептаметилфенилциклотетрасилоксан, гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан и гептаметил(триметилсилокси)циклотетрасилоксан практически не полимеризуются. бис-(Гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксид при 20° и в присутствии 0,4% этилата натрия образует полимер только через 72 часа, но в присутствии 2% этилата натрия он уже через 2 часа переходит в нерастворимый полимер.

В присутствии H_2SO_4 при 96° наибольшая скорость полимеризации у октаметилциклотетрасилоксана, гептаметилфенилциклотетрасилоксана и гептаметилхлорметилциклотетрасилоксана и наименьшая — у бис-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксида и гептаметил(триметилсилокси)циклотетрасилоксана (см. табл. 2). При 20° и в присутствии небольших количеств H_2SO_4 (до 1%) полимеризация бис-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксида идет очень медленно и только в присутствии 2% H_2SO_4 через 24 часа образуется нерастворимый полимер.

Гептаметил(триметилсилокси)циклотетрасилоксан практически не полимеризуется при 20° и только при нагревании в течение 10 час. при 140—150° с 0,9% H_2SO_4 переходит в нерастворимый полимер. Еще более медленно полимеризуется синтезированный ранее [5] гептаметил(триэтилсилокси)циклотетрасилоксан. На рис. 2 приведены результаты определения вязкости 10%-ного раствора полимера в бензоле. Полимеризацию проводили при 96° в присутствии 1,5% H_2SO_4 . Из рисунка видно, что при

Таблица 2
Полимеризация в присутствии кислоты
(Температура 96°, H₂SO₄ 0,66%)

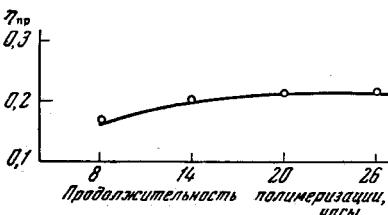
Соединение	Формула	Время полимеризации, мин.	Выход полимера, %
Окта(метилциклотетрасилоксан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	30	63,0
Гептаметилхлорметилциклотетрасилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	30 80	58,9 76,5
Гептаметилфенилциклотетрасилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	30 80	52,0 74,2
Гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	30 80	35,0 70,5
бис-(Гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксид	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & (\text{CH}_3)_2 & (\text{CH}_3)_2 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} & & \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_3 \end{array}$	30 80	9,5 40,0
Гептаметил(триметилсилокси)циклотетрасилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ & & \\ \text{O} & \text{O} & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	30 180	16,6 28,87

нагревании в течение 26 час. вязкость изменилась очень незначительно, что указывает на небольшую скорость полимеризации.

Приведенный экспериментальный материал показывает, что бис-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксид легко полимеризует в при-

Рис. 2. Изменение приведенной вязкости ($\eta_{\text{пп}}$) при полимеризации гептаметил(триэтилсилокси)циклотетрасилоксана от продолжительности полимеризации.

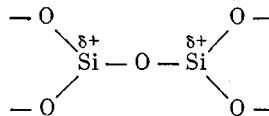
Температура 96°, 1,5% H₂SO₄



сутствии щелочей и сравнительно медленно в присутствии серной кислоты. Гептаметил(триметилсилокси)циклотетрасилоксан и гептаметил(три-

этилсилокси)циклотетрасилоксан полимеризуются медленно и кислотами и щелочами.

У бис-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксида более высокая способность к полимеризации в присутствии щелочей определяется, вероятно, наличием кремния, связанного с тремя атомами кислорода

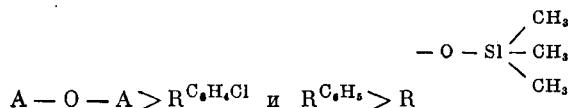


Это повышает электроположительность кремния и делает его более реакционноспособным к нуклеофильной атаке $-OH$. Реакция протекает через координацию гидроксильной группы с указанным атомом кремния. В этом месте цикл размыкается и подвергается дальнейшей полимеризации по ионному механизму. При действии на цикл серной кислоты первой стадией является координация протона с кислородом силоксановой цепи цикла. В этом случае все атомы кислорода в бицикле равнозначны и скорость полимеризации определяется только стехиометрическим фактором.

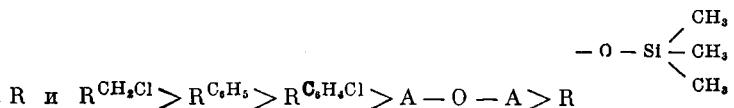
В случае полимеризации гептаметил(триметилсилокси)циклотетрасилоксана и гептаметил(триэтилсилокси)циклотетрасилоксана у атома кремния, связанного с тремя атомами кислорода, находится триметилсилильная (или триэтилсилильная) группа с подвижными, способными к свободному вращению, метильными (или этильными) группами. Эта группировка создает пространственные затруднения и способность такого цикла к полимеризации наталкивается на стехиометрический фактор, который в данном случае играет решающую роль. По-видимому, в равной степени затруднена атака кислорода силоксановой связи протоном кислоты (серной) и атома кремния кислородом группы $-OH$.

Различная способность исследованных циклосилоксанов к полимеризации позволила расположить их в следующем порядке:

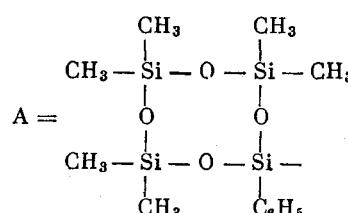
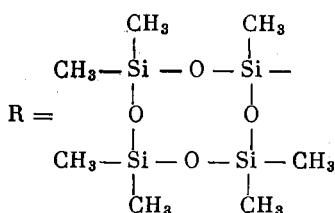
1) Скорость полимеризации в присутствии KOH уменьшается в ряду



2) Скорость полимеризации в присутствии H_2SO_4 уменьшается в ряду



где



Экспериментальная часть

бис-(Гексаметилдифенилциклотетрасилоксан) оксид. Смесь 1 моля диметилдихлорсилана и 0,33 моля фенилтрихлорсилана по каплям вводили из капельной воронки в гидролизер, куда предварительно помешали 60 мл воды и 200 мл серного эфира. Согидролиз продолжался в течение 2 час. при 25–30°. По

окончании реакции продукты гидролиза промывали водой до нейтральной реакции, сушили над CaCl_2 и отгоняли растворитель. При разгонке остатка была выделена фракция с т. кип. $184-186^\circ/1 \text{ мм}$, выход 17% по весу, $n_D^{20} 1,4652$, $d_4^{20} 1,1100$.

Найдено, %: С 41,20; 41,13; Н 6,60 6,53; Si 31,75; 31,83.
 $\text{C}_{24}\text{Si}_8\text{O}_9\text{H}_{46}$. Вычислено, %: С 41,08; Н 6,55; Si 31,90.

Молекулярный вес (криоскопически в бензоле) 694; вычисленный для $\text{C}_{24}\text{Si}_8\text{O}_9\text{H}_{46}$ 702.

Гептаметил(trimетилсилокси)циклотетрасилоксан. 1 моль диметилдихлорсилана и 0,33 моля метил(trimетилсилокси)дихлорсилана подвергали совместному гидролизу в условиях предыдущего опыта.

При разгонке продуктов гидролиза отбирали фракцию с т. кип. $115-120^\circ/18 \text{ мм}$, выход 19,5% по весу, $n_D^{20} 1,4005$, $d_4^{20} 0,9786$.

По литературным данным [6] $\text{C}_{10}\text{Si}_5\text{O}_5\text{H}_{30}$ кипит $115-116^\circ/20 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4020$, $d_4^{20} 0,9843$.

Молекулярный вес (криоскопически в бензоле) 365,3; 363,0; вычисленный для $\text{C}_{10}\text{Si}_5\text{O}_5\text{H}_{20}$ 370.

Найдено, %: Si 38,08; 38,01.
 $\text{C}_{10}\text{Si}_5\text{O}_5\text{H}_{30}$. Вычислено, %: Si 37,80.

Полимеризацию в присутствии H_2SO_4 проводили в условиях, описанных ранее [1]. Полимеризацию в присутствии KOH проводили в специально градуированных ампулах, куда загружали точно отмеренное количество мономера и катализатор (0,5% KOH в спирте). Ампулы помещали в термостат, температуру в котором регулировали с точностью до $\pm 0,5^\circ$ и поддерживали равной 130° . Во время полимеризации наблюдали изменение объема в капиллярной части ампулы. По окончании полимеризации содержимое ампулы растворяли в бензоле, отмывали от катализатора, сушили над прокаленным поташом и летучие вещества отгоняли в вакууме при 250° (в колбе). Выход полимера определяли по весу сухого остатка.

Выводы

1. Синтезированы циклические кремнийорганические соединения — *bis*-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксид и гептаметил(trimетилсилокси)циклотетрасилоксан, содержащие у атома кремния три атома кислорода.

2. Исследована полимеризация *bis*-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксида и гептаметил(trimетилсилокси)циклотетрасилоксана в присутствии едкого кали и серной кислоты.

3. Показана сравнительная скорость полимеризации в присутствии едкого кали для *bis*-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксан)оксида, хлорфенилгептаметилциклотетрасилоксана, фенилгептаметилциклотетрасилоксана и гептаметил(trimетилсилокси)циклотетрасилоксана и в присутствии серной кислоты для октаметилциклотетрасилоксана, гептаметилхлорметилциклотетрасилоксана, гептаметилфенилциклотетрасилоксана, гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксана, *bis*-(гексаметилдифенилциклотетрасилоксана)оксида и гептаметил(trimетилсилокси)циклотетрасилоксана.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 1, 613, 1959.
- К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, Ю. Ф. Конопченко, Высокомолек. соед., 2, 719, 1960.
- А. Г. Кузнецова, К. А. Андрианов, Д. Я. Жинкин, сб. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2, Ленинград, 1958.
- С. И. Дженгельская, К. А. Андрианов, Ю. К. Петрашко, сб. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2, Ленинград, 1958.
- К. А. Андрианов, Н. А. Курашова, Докл. АН СССР, 126, 997, 1959.
- Н. Н. Соколов, Методы синтеза полиорганосилоксанов, Госэнергоиздат, 1959.

POLYMERIZATION OF MIXED CYCLOTETRASILOXANES

K. A. Andrianov, S. E. Yakushkina

S u m m a r y

The catalytic polymerization has been investigated of *bis*-hexamethyldiphenylcyclotetrasiloxane oxide, heptamethyl(trimethylsiloxy)cyclotetrasiloxane, heptamethylchloromethylcyclotetrasiloxane, heptamethylphenylcyclotetrasiloxane, heptamethylchlorophenylcyclotetrasiloxane and octamethylcyclotetrasiloxane in the presence of sulfuric acid and *bis*-hexamethyldiphenylcyclotetrasiloxane oxide, heptamethyl(trimethylsiloxy)cyclotetrasiloxane, heptamethylphenylcyclotetrasiloxane and heptamethylchlorophenylcyclotetrasiloxane in the presence of caustic potash. It has been shown that the rate of ring-opening and of polymerization depends upon the size of the organic radical bound with the silicon atom. The high polymerization velocity of *bis*-(hexamethyl-diphenylcyclotetrasiloxane) oxide is explained by the presence of an atom of silicon linked to three oxygen atoms and possessing an enhanced electropositive nature. This makes the polymer highly susceptible to nucleophilic attack by the OH group. The insignificant rate of polymerization of heptamethyl(trimethylsiloxy)cyclotetrasiloxane is explained by the blocking effect of the trimethylsiloxy group.