

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1962

СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ ДИМЕТИЛМЕТИЛПОЛИСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

B. O. Рейхсфельд, A. Г. Иванова

Синтез линейных полисилоксанов, содержащих звенья, в которых водород связан непосредственно с кремнием, в частности диметилметилполисилоксанов с различным содержанием метилсилоксанных звеньев, представляет значительный интерес. Как показано одним из нас и Бондаренко [1], такие полимеры способны присоединять по связям Si — H различные непредельные соединения. Ницше [2] указал на возможность присоединения непредельных соединений к низкомолекулярным метилполисилоксантам. Если учесть к тому же вообще высокую реакционную способность связей Si — H, то открываются новые возможности широкой модификации свойств линейных полисилоксанов путем реакций по этим связям.

Основным методом синтеза линейных полисилоксанов является полимеризация низкомолекулярных циклосилоксанов в присутствии катализаторов кислого или основного характера. Однако до последнего времени полимеры с различными обрамляющими радикалами получали исключительно путем полимеризации смешанных циклосилоксанов, образующихся при гидролизе соответствующих дифункциональных мономеров [3, 4].

Лишь недавно была опубликована работа Меркера и Скотт [5], посвященная совместной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана с некоторыми мономерами силэтиленсилоксанового ряда в присутствии силанолята калия.

Следует отметить, что до сих пор нет единой точки зрения на механизм превращения циклических силоксанов в линейные. Одни считают этот процесс ступенчатой поликонденсацией [6], другие — каталитической полимеризацией [7]. Наконец, высказывается предположение о радикальной природе процесса полимеризации [8].

Настоящая работа имела целью синтез высокомолекулярных линейных полисилоксанов, имеющих в своем составе звенья со связями Si—H, путем совместной полимеризации соответствующих циклосилоксанов, что при знании закономерностей процесса обеспечивает получение сополимеров заданного состава.

Предпринятое исследование позволяло одновременно рассчитывать на получение дополнительных сведений относительно механизма превращения циклических полисилоксанов в линейные высокомолекулярные продукты.

Для работы были использованы октаметилциклотетрасилоксан (ОМЦТС), тетраметилциклотетрасилоксан (ТМЦТС) и пентаметилцикlopентасилоксан (ПМЦПС). Два последних продукта были синтезированы путем гидролиза метилдихлорсилана. Условия гидролиза описаны неоднократно [9], но сообщаемые данные противоречивы. Поэтому было поставлено изучение влияния различных факторов на результаты гидролиза (среда, температура, скорость подачи метилдихлорсилана) и установлены условия,

обеспечивающие наилучший выход циклических продуктов. При гидролизе метилдихлорсилана ледяной водой или льдом в эфирном растворе и при времени реакции 10—15 мин. выход жидких продуктов составлял 93—94 %. Из последних было выделено путем вакуум-перегонки до 80 % по весу циклических силоксанов главным образом тетра- и пентамеров.

Достигнутые выходы значительно превышают выходы, сообщаемые в литературе (40—50 % циклосилоксанов).

Для полимеризации циклосилоксанов, содержащих связи Si—H, не пригодны обычные катализаторы — серная кислота и основания, так как

Таблица 1

**Сополимеризация тетраметилциклотетрасилоксана с
октаметилциклотетрасилоксаном**

Содержание ТМЦТС в исходной смеси		Содержание звеньев CH_3HSiO в сополимере		Молекулярный вес сополимера
вес. %	мол. %	вес. %	мол. %	
5	6,10	9,42	11,40	93150
10	12,05	14,99	17,26	83830
15	17,87	21,68	25,61	110800
20	23,55	27,85	32,21	128800
50	55,23	59,43	64,44	58430

вследствие реакций по упомянутым связям происходит спшивка полимерных цепей. Удовлетворительным катализатором оказался двухводный сульфат алюминия, обеспечивающий гладкую, хотя и довольно медленную полимеризацию при 100—110°. В этих условиях была осуществлена совместная полимеризация ТМЦТС и ПМЦПС с ОМЦТС при различных соотношениях исходных мономеров. При этом был получен ряд полимеров

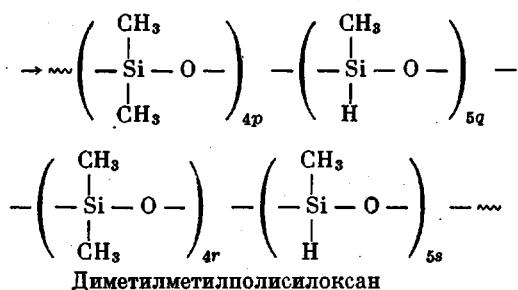
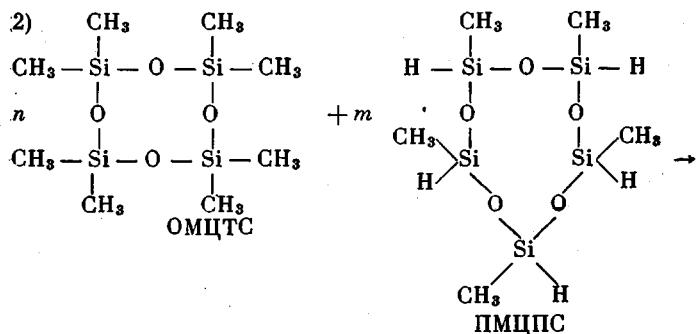
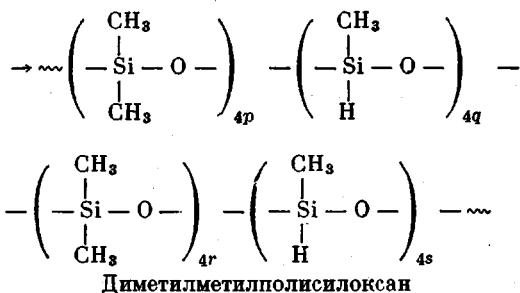
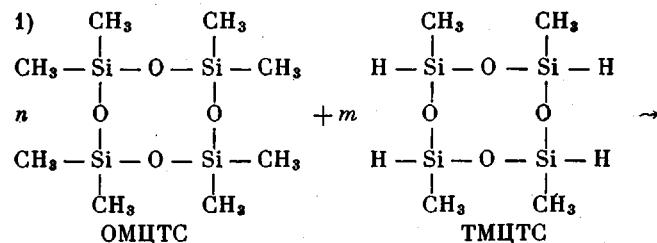
Таблица 2

**Сополимеризация пентаметилцикlopентасилоксана с
октаметилциклотетрасилоксаном**

Содержание ПМЦПС в исходной смеси		Содержание звеньев CH_3HSiO в сополимере		Молекулярный вес сополимера
вес. %	мол. %	вес. %	мол. %	
5	6,10	7,52	9,60	41960
10	12,05	14,13	17,15	84620
20	23,55	26,07	30,30	43960
50	55,23	84,0 (?)	—	9740
100	100	100	100	7500

линейного строения, легко растворимых в бензоле, с молекулярным весом до 100 тысяч и более. Все полимеры оказались обогащенными метилсилоксановыми звеньями по сравнению с исходными смесями, как это видно из табл. 1 и 2.

Для доказательства того, что полученные продукты являются истинными сополимерами, а не смесью соответствующих гомополимеров, было проведено фракционированное осаждение сополимеров из бензольного раствора метиловым спиртом. При этом оказалось, что все фракции имеют практически один и тот же состав, из чего можно заключить об образовании истинных сополимеров в исследованных случаях по схемам:



Конверсия мономеров в проведенных опытах достигала 30—65 %. Тем не менее, воспользовавшись интегральной формой уравнения Майо и Льюиса [10], мы смогли вычислить константы сополимеризации для изученных пар мономеров; найденные значения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Константы сополимеризации циклосилоксанов

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$p = \frac{1 - r_1}{1 - r_2}$
ТМЦТС	ОМЦТС	$2,2 \pm 0,3$	$0,31 \pm 0,03$	0,682	< 0
ПМЦПС	ОМЦТС	$1,2 \pm 0,16$	$0,35 \pm 0,04$	0,420	< 0

Данные этой таблицы позволяют сделать некоторые заключения об относительной реакционной способности циклосилоксанов в процессах совместной полимеризации. Очевидно, что ТМЦТС и ПМЦПС значительно более активны, чем ОМЦТС. В свою очередь ТМЦТС более реакционноспособен, чем ПМЦПС. Последний вывод, кстати, следует не только из сопоставления констант сополимеризации, но и из фактов более медленной полимеризации и получения полимеров меньшего молекулярного веса.

Интересно отметить, что сделанные нами выводы находятся в полном соответствии с закономерностями, установленными Соколовым [9] для случая гомополимеризации циклических метилполисилоксанов, а также с наблюдениями относительно влияния природы заместителей в циклосилоксана на скорость их полимеризации и относительную реакционную способность в процессах сополимеризации [4, 5].

Поскольку при совместной полимеризации изученных циклосилоксанов наблюдаемые значения произведения $r_1 \cdot r_2$ меньше единицы, можно сделать вывод, что в данном случае имеется стремление к чередованию мономерных единиц. Наконец, так как значения P меньше 0, ясно, что азеотропных составов не существует, что можно видеть и из рисунка, на котором приведены кривые зависимости составов сополимеров от составов смесей мономеров.

Таким образом, в результате проведенного исследования показана возможность синтеза высокомолекулярных линейных полисилоксанов, содержащих реакционноспособные звенья $\text{CH}_3-\text{SiH}-\text{O}$, путем совместной полимеризации соответствующих циклосилоксанов, а также установлены основные закономерности процесса, определяющие получение сополимеров заданного состава.

Эти закономерности, в частности образование сополимеров, обогащенных компонентами, находящимися в исходной смеси в меньших концентрациях, и тот факт, что даже на ранних стадиях процесса не удалось выделить низкомолекулярных продуктов, дают лишенное доказательство в пользу полимеризационного механизма превращения циклических полисилоксанов в линейные.

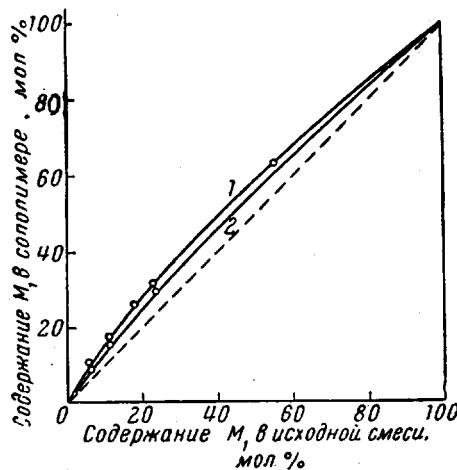
Экспериментальная часть

Окта метил циклотрасилоксан. Технический продукт подвергали тщательному фракционированию, промывке и сушке. Его константы: т. кип. 175°, n_D^{20} 1,3968.

М е т и л д и х л о р с и л а н. Технический продукт подвергали фракционированию на колонке с насадкой из стеклянных спиралей высотой 1,5 м (около 30 теор. тарелок). Отбирали фракцию с т. кип. 41,0—41,1°. Продукт анализировали на содержание активного водорода в приборе типа Церевитинова и на содержание хлора — омылением щелочью и обратным титрованием ее избытка.

Найдено %: H 0,87; Cl 61,60

$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$. Вычислено %: H 0,87; Cl 61,65



Составы сополимеров как функции составов исходных смесей:

1 — тетраметилциклотрасилоксан; 2 — пентаметилцикlopентасилоксан

Гидролиз метилдихлорсилана. Гидролиз проводили в четырехгорной колбе с мешалкой, двумя капельными воронками и термометром в условиях, приведенных в табл. 4. Из данных этой таблицы видно, что наилучший выход жидких

Таблица 4
Гидролиз метилдихлорсилана

Гидролизующая среда		Количество метилдихлорсилана, г	Продолжительность, мин.	Температура, °С	Выход жидких полимеров	
состав	количество, мл				г	% от теоретического
Этиловый спирт + вода (1 : 1)	300	161	180	20	40	47,5 ¹
То же + 200 мл 18%-ной HCl	500	161	165	20	48	57,1 ¹
Эфир + лед (1 : 2)	750	115	18	-5	50,2	80,4
То же	750	115	11	-1	54,6	91,0
" "	750	115	11	+3	54,0	90,0
Эфир + вода (1 : 2)	750	115	11	-1	56,2	93,6
То же	750	115	11	+5	56,0	93,3
Вода	500	115+250 мл эфира	10	+1	53,5	89,1

¹ На дне колбы трехмерный полимер.

полимеров получается при приливании 115 г метилдихлорсилана к смеси эфира и воды или льда при 0° в течение ~ 15 мин. Маслянистый слой промывали водой до нейтральной реакции по метиловому-оранжевому, сушили хлористым кальцием и после отгонки эфира фракционировали в вакууме. Выход циклических продуктов составлял 44–47 г, т. е. 75–80% от теоретического. Из смеси циклических силоксанов путем ректификации выделяли чистые ТМЦТС и ПМЦПС. Характеристики полученных продуктов таковы:

ТМЦТС — т. кип. 135–136°; n_D^{20} 1,3875; мол. вес 239, 241; d_4^{20} 0,9881; MR_D 57,24; содержание Н 1,65; 1,66%. Литературные данные [9]: т. кип. 134,5–134,9°; n_D^{20} 1,3870; d_4^{20} 0,9912; вычислено: мол. вес 240; MR_D 57,36; содержание Н 1,68%;

ПМЦПС — т. кип. 168,5–169°; n_D^{20} 1,3908; содержание Н 1,66%. Литературные данные [9]: т. кип. 168,6–168,9°; n_D^{20} 1,3912; вычислено: содержание Н 1,68%.

С о п о л и м е р и з а ц и я. В круглодонную двухгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой и термометром, поместили 25 г смеси мономеров соответствующего состава. К смеси добавляли 0,75 г (3,0%) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и при энергичном перемешивании нагревали в течение 8–11 час. в случае ТМЦТС и до 30 час. в случае ПМЦПС. По окончании процесса для освобождения полимера от незаполимеризовавшихся мономеров и катализатора реакционную массу растворяли в большом количестве бензола. Раствор тщательно промывали водой, короткое время сушили $CaCl_2$ и фильтровали. Затем к нему добавляли избыток метилового или этилового спирта, причем осаждался полимер, который после промывки спиртом сушили в вакууме до постоянного веса при комнатной температуре.

Таблица 5
Результаты фракционирования сополимера

Фракция	Содержание активного водорода, %	Содержание азотьев CH_2HSiO в сополимере, вес. %
Исходный полимер	0,145	10,50
I	0,143	10,37
II	0,141	10,25
III	0,144	10,43

Состав сополимеров определяли путем анализа на содержание активного водорода. Это определение заключается в разложении навески бензольного раствора полимера спиртовым раствором KOH в приборе Церевитинова.

Молекулярный вес устанавливали путем определения характеристической вязкости бензольных растворов полимера с последующим расчетом по формуле $[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} M^{0,65}$, найденной для диметилполисилоксана. Применение этой формулы, вероятно, допустимо, так как отличия структуры сополимеров от структуры диметилполисилоксана невелики.

Фракционирование сополимеров. 20 г сополимера растворяли в 800 мл бензола и к раствору прибавляли избыток метилового спирта (до прекращения образования муты). После отстаивания полимер промывали спиртом, сушили и анализировали на содержание активного водорода, как описано выше. Переосажденный полимер растворяли в 200 мл бензола и к раствору добавляли при помешивании метиловый спирт до образования устойчивой муты. После двух-трехчасового отстаивания раствор сливали, а осажденную фракцию полимера промывали и сушили в вакууме. К раствору снова добавляли метиловый спирт и выделяли следующую фракцию полимера. Всего были выделены 3 фракции, которые анализировали на содержание активного водорода. Результаты фракционирования приведены в табл. 5, из которой видно, что как исходный полимер, так и все полученные фракции имеют практически одинаковый состав.

Выводы

- Показана возможность синтеза высокомолекулярных линейных полисилоксанов с различным содержанием звеньев CH_3HSiO путем совместной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС) с тетраметилциклотетрасилоксаном (ТМЦТС) и пентаметилцикlopентасилоксаном (ПМЦПС).

- Вычислены константы сополимеризации изученных пар мономеров.

- Установлено, что в процессе сополимеризации ТМЦТС и ПМЦПС более активны, чем ОМЦТС; это приводит к обогащению сополимера метилсилоксановыми звеньями по сравнению с исходными смесями. ТМЦТС более активен, чем ПМЦПС.

- Показано, что при сополимеризации ОМЦТС с ТМЦТС и ПМЦПС азеотропных составов не существует.

- Получены дополнительные данные, указывающие на полимеризационный механизм превращения циклических полисилоксанов в линейные.

- Уточнены условия гидролиза метилдихлорсилана, обеспечивающие выход циклических продуктов до 80% от теоретического.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
19 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

- В. О. Рейхсфельд, А. И. Бондаренко, Высокомолек. соед., 3, 487, 1961.
- S. Nitzsche, Makromolek. Chem., 34, 231, 1959.
- И. К. Ставицкий, В. М. Светозарова, Химия и практич. применение кремнеорган. соед., вып. 2. Л., 1958, стр. 71.
- К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 1, 613, 1959; Н. Н. Соколов, Ж. общ. химии, 29, 248, 1959.
- R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., 48, 297, 1960.
- W. Pathode, D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 364, 1946; К. Којима, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 76, 1205, 1955; И. К. Ставицкий и др., Химия и практич. применение кремнеорган. соед., вып. 2. Л., 1958, стр. 57.
- М. Кучера, М. Йелинек, Й. Ланикова, К. Веселы, Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Москва, 1960, секция II, стр. 232.
- В. Н. Губер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 1, 1194, 1959.
- Н. Н. Соколов, К. А. Андрианов, С. М. Акимова, Ж. общ. химии,

- 26, 953, 1956; R. O. Sauer, W. J. Scheiber, S. D. Brewster, J. Amer. Chem. Soc., 68, 962, 1946.
10. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.

**SYNTHESIS OF LINEAR DIMETHYLMETHYLPOLYSILOXANES
BY COPOLYMERIZATION OF CYCLOSILOXANES**

V. O. Reikhsfeld, A. G. Ivanova

S u m m a r y

The synthesis of high molecular linear polysiloxanes with varying $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ and $(\text{CH}_3)\text{HSiO}$ ratios by means of the copolymerization of tetramethylcyclotetrasiloxane and pentamethylcyclopentasiloxane with octamethylcyclotetrasiloxane has been investigated. The monomer reactivity constants have been calculated and inferences have been drawn as to the relative reactivity of cyclosiloxanes in the copolymerization process. Further proof is given in favor of the polymerization mechanism of conversion of cyclic polysiloxane to linear products.