

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

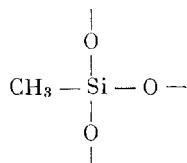
1964

УДК 66.095.264+678.84

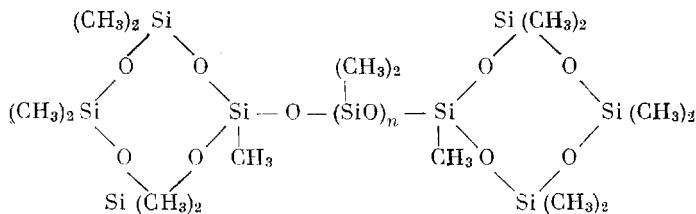
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БИЦИКЛОДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ

К. А. Андрианов, Лора М. Волкова

Для изучения реакций синтеза полиоргандиметилсилоксанов разветвленного строения с регулярным расположением в цепи молекул силсексиоксанических групп

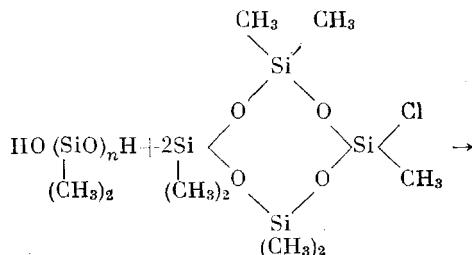


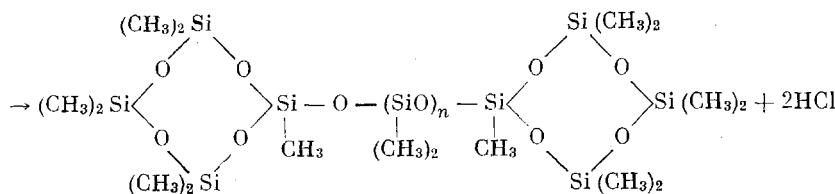
была использована реакция катализитической полимеризации бициклических диметилсилоксановых соединений. Для построения цепей молекул, в которых метилсилсексиоксанические группы регулярно распределялись бы в цепи полимерной молекулы, были взяты бициклические соединения диметилсилоксанового ряда общей формулы:



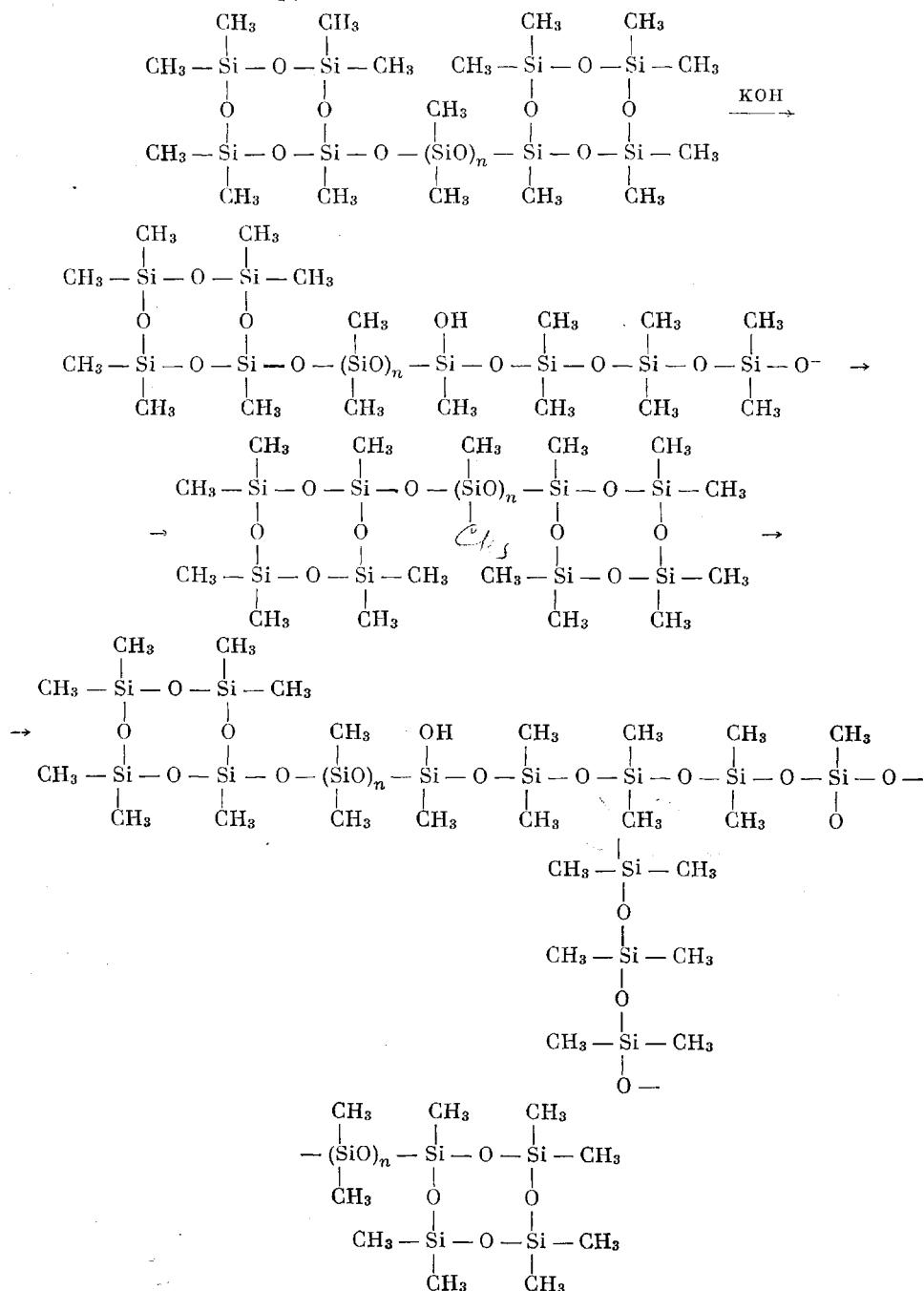
где $n = 2, 3, 4, 5, 13, 32, 66, 145, 170, 198, 224, 270$.

Олигомеры с числом диметилсилоксановых звеньев от 2 до 5 получены как индивидуальные соединения по описанной нами ранее методике [1]. Олигомеры с большим числом диметилсилоксановых звеньев были получены реакцией конденсации α,ω -диоксиполидиметилсилоксанов с гептаметилхлорциклотетрасилоксаном:





Была изучена реакция превращения полученных олигомеров в полимеры разветвленного строения с регулярным распределением метил-силексиоксанных групп в цепи молекулы



При изучении реакции полимеризации бициклических олигомеров было установлено, что они в присутствии KOH превращаются в полимеры, значительно легче, чем октаметилциклотетрасилоксан [2]. По легкости полимеризации они близки к бициклическим соединениям, содержащих алкил или арилсилоксигруппы [3–6].

Независимо от расстояния между циклами, полимеризация начинается уже при комнатной температуре, однако при этой температуре полимеризация протекает медленно. Полимеризацию бициклических диметилсилоксанов проводили в присутствии 0,5 % KOH при 70°.

Дилатометрический способ

Рис. 1. Кинетика полимеризации 1,9-(гептаметилциклотетрасилокси) декаметилпентасилоксана

удается использовать только для полимеризации бициклических полидиметилсилоксанов с n не более 5, у которых усадка составляет 0,38% (рис. 1). Олигомеры с большим числом диметилсилоксанных звеньев

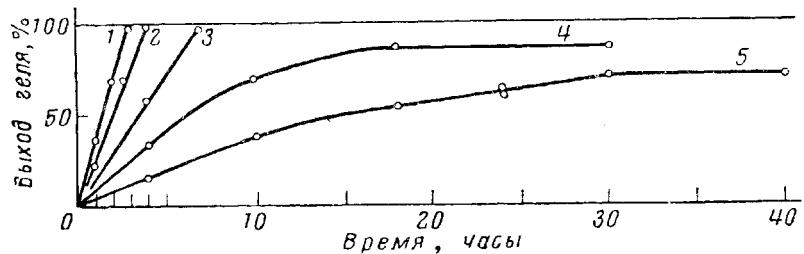


Рис. 2. Зависимость времени превращения олигомеров в нерастворимый полимер от расстояния между циклами:

1 — $n = 4$, 2 — $n = 13$, 3 — $n = 32$, 4 — $n = 145$, 5 — $n = 270$

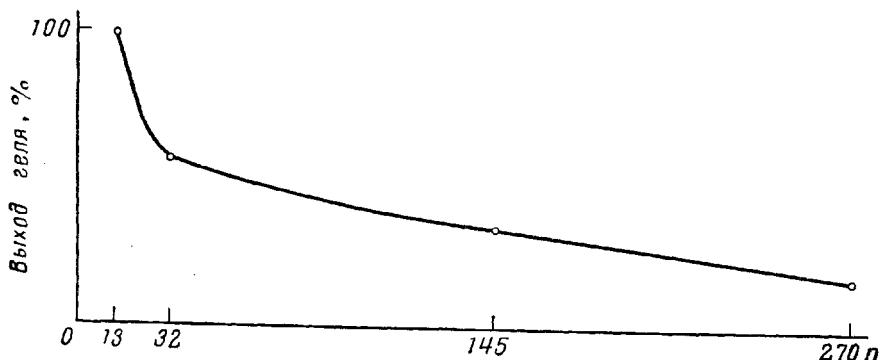


Рис. 3. Зависимость выхода нерастворимого полимера от расстояния между циклами (n) при времени полимеризации 4 часа

дают при полимеризации очень малые усадки, поэтому дилатометрический метод в этих случаях непригоден.

Для изучения кинетики полимеризации бициклических соединений был применен метод, основанный на определении гель-фракции. На рис. 2 представлена зависимость времени превращения олигомеров в нерастворимый полимер в зависимости от расстояния между циклами. Из рисунка видно, что олигомер с коэффициентами полимеризации 3 и 5 превращается на 99,4% в нерастворимый полимер через 3 часа, олигомеры с ко-

эффективностями полимеризации 13 и 32 образуют 98,8% и 98,6% нерастворимого продукта соответственно. Олигомеры с коэффициентами полимеризации 145 и 270 образуют через 18 и 30 час. 87% и 78% нерастворимого продукта соответственно, и дальнейшее их нагревание не приводит к получению полностью нерастворимых продуктов. Так, содержание гель-фракции в олигомерах с $n = 145$ через 30 час. и с $n = 270$ через 40 час. оставалось без изменения (87 и 78%). Из экспериментальных данных видно, что с увеличением числа диметилсилоксановых групп между циклами не только замедляется реакция превращения олигомеров в нерастворимый продукт, но даже и длительная полимеризация не приводит к полностью структурированным продуктам, и процесс достигает равновесного состояния. При этом сохраняется значительная часть растворимого продукта. На рис. 3 представлена зависимость выхода нерастворимого полимера от расстояния между циклами при времени полимеризации 4 часа. Как видно из кривой, скорость превращения бициклических олигомеров диметилсилоксанового ряда в гель резко падает с ростом расстояния между циклами. После 4 час. полимеризации при 70° бициклический олигомер с $n = 13$ превращается в нерастворимый полимер на 98,8%, а бициклический олигомер с $n = 270$ превращается в гель на 17%.

Все полученные полимеры представляют собой прозрачные, хорошо набухающие в бензole и толуоле продукты. Полимеры, у которых $n = 12$

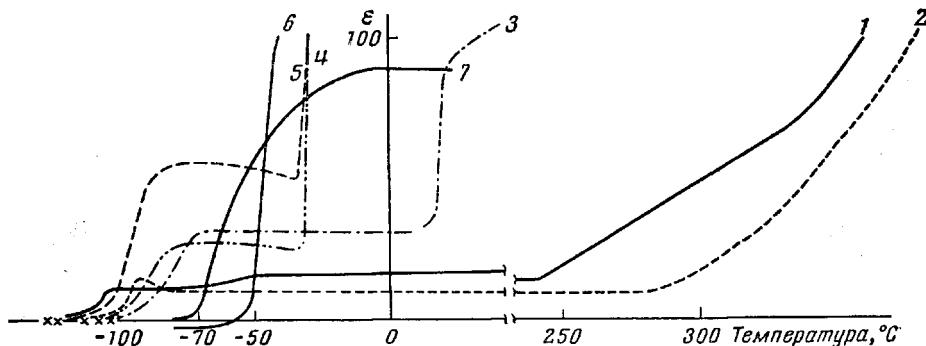


Рис. 4. Логарифмическая зависимость выхода C перастворимого полимера от расстояния между циклами (n) при различном времени полимеризации.

1 — $n = 13$, 2 — $n = 66$, 3 — $n = 145$, 4 — $n = 198$, 5 — $n = 224$, 6 — СКТ, 7 — полидиметилсилоксан, модифицированный 5% метилфенилсилоксановых звеньев

и 66 — хрупкие гели, а полимеры, у которых $n = 170$ и выше, представляют собой очень эластичные продукты. На основании полученных экспериментальных данных сделана попытка определить константу скорости реакции каталитической полимеризации бициклических диметилсилоксанов с 0,5% KOH.

Из рис. 4 видно, что при логарифмическом выражении зависимости концентрации геля от расстояния между циклами получаются прямые линии. Следовательно, количество образовавшегося нерастворимого продукта

можно приближенно выразить формулой $C = K \cdot n^{-\alpha}$, где C — количество образовавшегося нерастворимого полимера, n — расстояние между циклами, K — константа, численно равная отрезку, отсекаемому на оси ординат (рис. 4), α — константа скорости реакции, численно равная тангенсу угла наклона прямой. При времени полимеризации 3, 4 и 7 час. (прямые 1, 2 и 3) эти прямые параллельны и тангенс угла наклона составляет 0,52. В частности, при времени полимеризации 4 часа $K = 182$ и уравнение принимает вид $C = 182 \cdot n^{-0,52}$. При времени полимеризации 10 час. (прямая 4) и выше константа скорости реакции не совпадает с предыдущей. Например, при времени полимеризации 10 час. она составляет 0,7. Это уменьшение константы с ростом расстояния между циклами, вероятно, объясняется уменьшением числа столкновений между активными центрами молекул.

Исследование термомеханических свойств полученных полимеров показало, что они значительно отличаются от линейных полидиметилсилоxанов; температуры стеклования T_c полученных полимеров смешены с -58° до -90° и ниже. Такие T_c значительно ниже, чем T_c полидиметилметилфенилсилоxанового каучука с соотношением диметильных и метилфенильных звеньев 24 : 1, у которых T_c лежит в области -70° , как это видно из рис. 5.

В настоящее время мы не имеем достаточных данных для объяснения причин, вызывающих такие резкие изменения свойств полимеров. Работа в этом направлении продолжается и по мере накопления материалов они будут обсуждены.

Экспериментальная часть

α,ω -Диоксидиметилсилоxаны синтезированы по известным методикам [7, 8]. Гептаметилхлорциклотетрасилоxан синтезирован по предложенной нами ранее методике [9].

1,13-(Гептаметилциклотетрасилоxан)сикоxагептаметилтридекасилоxан. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с масляным затвором и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и насадкой для ввода азота, поместили 19,6 г 1,13-диоксидисикоxагептаметилтридекасилоxана и 7 г гептаметилхлорциклотетрасилоxана. Реакционную смесь нагревали при постоянном перемешивании в течение 30 час., постепенно поднимая температуру от 20 до 120° . Продукт реакции нагревали в вакууме при 180° , причем отогнулось 0,4 г циклического продукта. К полученному олигомеру добавили 30 мл бензола и раствор промыли дистиллированной водой до нейтральной реакции по Конго красному. Воду отделили в делительной воронке и отогнали бензол. Получили 23 г 1,13-(гептаметилциклотетрасилоxан)сикоxагептаметилтридекасилоxана.

Бициклические олигомеры с числом диметилсилоxановых звеньев в линейной части 13, 66, 145, 170, 198, 224 и 270 получены по вышеописанной методике.

Полимеризация 1,3-бис-(гептаметилциклотетрасилоxан)-гексаметилтрисилоxана и 1,5-бис-(гептаметилциклотетрасилоxан)декаметилпентасилоxана дилатометрическим методом. В градуированные ампулы поместили точно отмеренные количества 1,3-бис-(гептаметилциклотетрасилоxан)гексаметилтрисилоxана (4 г) и едкого кали (0,02 г в виде 20%-ного раствора в этаноле). Ампулы запаивали и помещали в термостат. Температуру поддерживали $70^\circ \pm 0,5^\circ$. Продолжительность полимеризации составила 3 часа. Во время полимеризации через определенные промежутки времени ампулы вынимали из термостата и измеряли изменение уровня вещества в градуированной части ампулы при 20° . Экспериментальные данные средних значений изменения объема приведены на кривой, представленной на рис. 1.

Полимеризацию 1,5-(гептаметилциклотетрасилоxан)декаметилпентасилоxана проводили по методике, аналогичной предыдущей. Экспериментальные данные средних значений изменения объема приведены на кривой, представленной на рис. 1, которая совпадает с кривой полимеризации 1,3-бис-(циклотетрасилоxан)гексаметилтрисилоxана.

Определение гель-фракции. 1,2 г бициклического олигомера и 0,006 г KOH в виде 25%-ного раствора в этаноле поместили в фарфоровый тигль и полимеризовали в термостате при 70° . Через определенные промежутки времени тигли вынимали, помещали в пакеты из стеклоткани, взвешивали и помещали в прибор Сокслета, в котором мономер экстрагировали бензолом в течение 12—14 час. Затем пакеты выдерживали в термостате до постоянного веса и взвешивали. Эксперимен-

тальные значения гель-фракции для олигомеров с различным коэффициентом полимеризации приведены на рис. 4.

Термомеханические кривые снимали на весах Каргина при нагрузке 30 Г/см² по методике, предложенной Слонимским (10).

Выводы

1. Синтезированы бициклические диметилсилоановые олигомеры с числом диметилсилоановых звеньев между циклами 13, 32, 66, 145, 170, 224, 198 и 270.

2. Изучена реакция каталитической полимеризации полученных олигомеров и установлено, что они полимеризуются легче, чем октаметилциклотетрасилоан.

3. Изучена кинетика полимеризации синтезированных олигомеров.

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

Поступила в редакцию
12 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Лора М. Волкова, М. С. Обушева, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1963, 1986.
2. J. Marsden, Пат. США, 2, 546, 031, 1951; Chem. Abstrs., 45, 5966, 1951.
3. К. А. Андрианов, С. И. Дженчельская, Ю. К. Петрашко, Ж. общ. химии, 28, 685, 1958.
4. Н. Н. Соколов, Методы синтеза полиорганосилоанов, Госэнергоиздат, М., 1959.
5. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 3, 1554, 1961.
6. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, И. С. Беленькая, Высокомолек. соед., 4, 592, 1962.
7. J. F. Hyde, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2166, 1953.
8. К. А. Андрианов, Н. О. Курашева, И. К. Кузнецова, Э. И. Герхардт, Докл. АН СССР, 140, 365, 1964.
9. К. А. Андрианов, Лора М. Волкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1962, 264.
10. Г. Л. Слонимский, Заводск. лаб., 22, 1247, 1956.

CATALYTIC POLYMERIZATION OF BICYCLODIMETHYLSILOXANES

K. A. Andrianov, L. M. Volkova

Summary

Bicyclic polydimethylsiloxanes with 13, 32, 66, 145, 198, 224 and 270 dimethylsiloxane groups in the linear part of the oligomers have been synthesized by heterofunctional condensation of α,ω -dichloropolymethylsiloxanes. The polymerization kinetics of the resultant oligomers in the presence of 0.5% KOH have been investigated by determination of the gel fractions. Thermomechanical studies of the polymers obtained have shown that their glass temperatures lie below 100°.