

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

1966

№ 12

УДК 66.095.26 : 678.84

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СМЕШАННЫХ ДИФЕНИЛДИМЕТИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

К. А. Андрианов, С. Е. Якушина, Л. Н. Гуниава

Полимеризация смешанных органоциклосилоксанов с диметилсилоксновыми и дифенилсилоксновыми звенями в цикле исследована только на примере 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4,-гексаметилциклотрасилоксана в присутствии этилсерной кислоты [1].

В данной работе изучалась анионная полимеризация 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4,-гексаметилциклотрасилоксана, 1,1,2,2-тетрафенил-3,3,4,4-тетраметилциклотрасилоксана и 1,1,3,3-тетрафенил-2,2,4,4-тетраметилциклотрасилоксана в присутствии α,ω -бис - (тетраметиламмоний) тетраметилдисилоксана.

1,1-Дифенил-2,2,3,3,4,4,-гексаметилциклотрасилоксан был выделен из продукта совместного гидролиза дифенилдихлорсилана и диметилдихлорсилана многократным фракционированием, а 1,1,2,2-тетрафенил-3,3,4,4-тетраметил- и 1,1,3,3-тетрафенил-2,2,4,4-тетраметилциклотрасилоксаны выделяли дробной кристаллизацией и идентифицировали как изомеры с т. пл. 72 и 126°. Рентгеноструктурный анализ этих изомеров показал, что они имеют различную кристаллическую структуру.

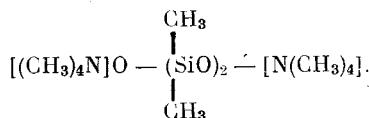
Изомер с т. пл. 72° кристаллизуется в бесцветные призмы моноклинной структуры и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 12,62 \pm 0,06 \text{ \AA}$; $b = 26,19 \pm 0,51 \text{ \AA}$; $c = 9,43 \pm 0,01 \text{ \AA}$; угол $\beta = 96^{\circ}48'$; $v = 3082 \text{ \AA}^3$, число молекул в ячейке $z = 4$; пространственная группа $P2_1/n$.

Рис. 1. Зависимость удельной вязкости полимеров от продолжительности полимеризации при 80°:

1 — полимер 1,1,3,3-тетрафенил-2,2,4,4-тетраметилциклотрасилоксана, 2 — полимер 1,1,2,2-тетрафенил-3,3,4,4-тетраметилциклотрасилоксана, 3 — полимер 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4,-гексаметилциклотрасилоксана

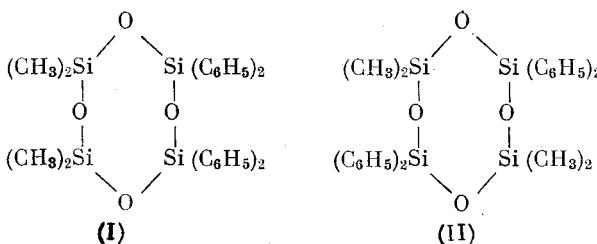
$\pm 0,06 \text{ \AA}$; $b = 26,19 \pm 0,51 \text{ \AA}$; $c = 9,43 \pm 0,01 \text{ \AA}$; угол $\beta = 96^{\circ}48'$; $v = 3082 \text{ \AA}^3$, число молекул в ячейке $z = 4$; пространственная группа $P2_1/n$. Ему приписывается строение несимметричной молекулы — 1,1,2,2-тетрафенил-3,3,4,4-тетраметилциклотрасилоксана. Изомер с т. пл. 126° кристаллизуется в кристаллы триклинной структуры и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 11,05 \text{ \AA}$; $b = 8,33 \text{ \AA}$; $c = 17,47 \text{ \AA}$; $v = 750 \text{ \AA}^3$; углы $\alpha = 146^{\circ}48'$, $\beta = 118^{\circ}58'$, $\gamma = 59^{\circ}08'$, $z = 1$; пространственная группа $P\bar{1}$. Для этого изомера центр симметрии кристалла совпадает с центром симметрии молекулы; его строение соответствует 1,1,3,3-тетрафенил-2,2,4,4-тетраметилциклотрасилоксану.

При исследовании полимеризации 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотетрасилоксана и двух указанных изомеров наблюдалось значительное различие в скоростях полимеризации, связанное с количеством фенильных групп в цикле и их положением (рис. 1). Полимеризацию проводили при 80 % в присутствии 0,01 %



На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения удельной вязкости от продолжительности полимеризации для 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилюксана, 1,1,2,2-тетрафенил-3,3,4,4-тетраметилциклотетрасилюксана и 1,1,3,3-тетрафенил-2,2,4,4-тетраметилциклотетрасилюксана. Из рисунка видно, что изомер с симметричным расположением дифенилициклоановых звеньев (кривая 1) достигает равновесия уже через 15 мин. при низких значениях удельной вязкости, а изомер с несимметричным расположением дифенилициклоановых звеньев (кривая 2) полимеризуется с постепенным нарастанием вязкости и достигает равновесия через 70 мин. при значениях $\eta_{ud} = 0,3$, т. е. процесс полимеризации этого изомера близок к процессу полимеризации 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотетрасилюксана.

Различие в скоростях полимеризации у изомера 1,1,2,2-тетрафенил-3,3,4,4-тетраметилциклотрасилюксана структуры I



и изомера симметричного строения II следует объяснить влиянием фенильных групп как на процесс нуклеофильной атаки атома кремния со стороны катализатора, так и на процесс роста цепи. В этом случае изомер II, как и следует из его структурной формулы, полимеризуется труднее, а изомер I по скорости полимеризации приближается к 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилоксану. Влияние температуры было показано на примере полимеризации 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилоксана (рис. 2). Из рисунка видно, что оптимальной температурой является температура между 80 и 90°; при 90° скорость превращения больше. Повышение температуры до 100 и особенно до 115° приводит к уменьшению вязкости полимера уже через 1 час после начала нагревания. Это, вероятно, объясняется обрывом цепи полимера, происходящим в результате реакции с продуктами разложения катализатора.

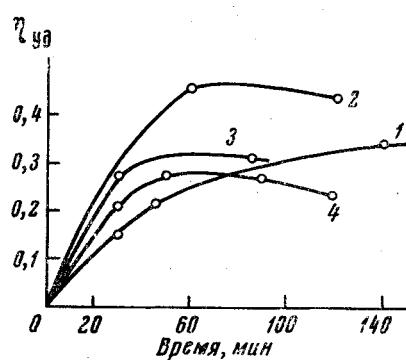
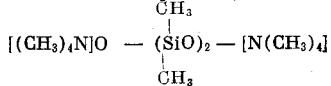
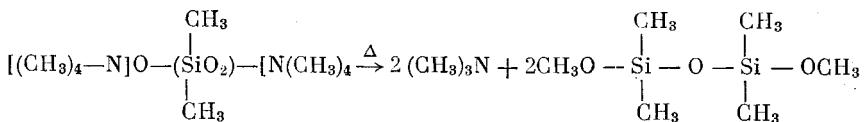


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости полимера 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотетрасилоксана от температуры:

1 — 80, 2 — 90, 3 — 100, 4 — 115°.
Катализатор — 0,01%





В табл. 1 приведены данные о влиянии температуры на выход и молекулярный вес полимерного 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилюксана. Для сравнения приведены данные о полимеризации октаметилциклотетрасилюксана.

Из таблицы видно, что выход полимера существенно не зависит от температуры реакции в интервале 80—100°. При повышении температуры до 115° полимер получается с меньшим молекулярным весом (82 000)

вследствие обрыва цепи. Полученные полимеры представляли собой каучукоподобные вещества, прозрачные и растворимые в обычных органических растворителях: бензоле, толуоле, CCl_4 , тетрагидрофуране и др.

Молекулярновесовое распределение было определено для полимера 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилюксана с средним молекулярным весом 112 000. Образец был получен полимеризацией в присутствии

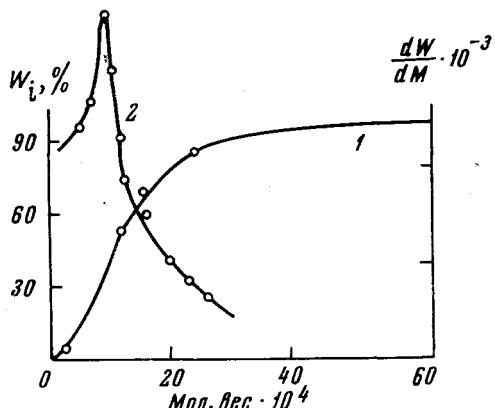
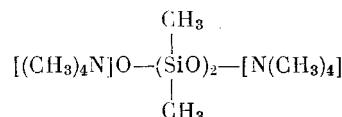


Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярновесового распределения полимера 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилюксана



и расфракционирован методом дробного осаждения на 8 фракций. Для фракций определяли молекулярный вес методом светорассеяния и характеристическую вязкость в метилэтилкетоне. Результаты фракционирования приведены в табл. 2.

Зависимость между логарифмом характеристической вязкости и логарифмом молекулярного веса является линейной, а вычисленные величины a и K_m равны 0,604 и $2,25 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Таким образом, уравнение Марка — Хаувинга имеет вид: $[\eta] = 2,25 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,604}$. Интегральная и дифференциальная кривые молекулярновесового распределения были построены по данным, полученным при фракционировании (рис. 3).

На основании статистического анализа интегральной кривой были вычислены средневесовой (\bar{M}_w) и среднечисловой (\bar{M}_n) молекулярные веса: $\bar{M}_w = 169550$, $\bar{M}_n = 101300$. Коэффициент полидисперсности $M_w/M_n = 1,69$. Это указывает на невысокую полидисперсность полимера 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилюксана.

Экспериментальная часть

Совместный гидролиз диметилдихлорсилана и дифенилдихлорсилана проводили водой в серном эфире при 35°. При соотношении диметилдихлорсилан:дифенилдихлорсилан, равном 1:0,5, было получено 72% летучих продуктов (от веса продуктов гидролиза). Эти продукты включали 30% головной фракции с т. кип. 60—120°/2—3 мм; 28% 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилюксана, 30% смеси изомеров 1,1,2,2-тетрафенил-3,3,4,4-тетраметилциклотрасилюксана и 1,1,3,3-тетрафенил-2,2,4,4-тетраметилциклотрасилюксана и несколько процентов дифенилсиланола. При со-

отношении $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ к $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, равном 1 : 1, было получено 50% от веса продуктов гидролиза перегоняющихся продуктов; из них ~10% головной фракции с т. кип. 60–120°/2–3 мм, ~20% 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилоксана, 29% смеси изомеров, 32% смеси октафенилциклотрасилоксана и гексафенилциклоисилоксана и несколько процентов дифенилсиландиола.

Таблица 1
Полимеризация 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилоксана

Мономер	Температура, °С	Время, мин.	Выход полимера, %	[η]	Мол. вес
Октаметилциклотрасилоксан	80	85	62	1,25	522400
1,1-Дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилоксан	80	120	70,0	0,37	208900
	90	720	74,3	0,46	302000
	100	120	70,4	0,27	125300
	115–20	120	89,8	0,21	82600

Таблица 2
Фракционирование полимера 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилоксана

Фракция, №	Весовая доля, г	Содержание фракции, %	[η]	Мол. вес (спектральные)
1	0,3985	7,4	0,76	555000
2	0,8662	16,00	0,405	238000
3	0,8011	14,87	0,325	156000
4	0,4530	8,4	0,225	129000
5	0,8713	16,4	0,192	119000
6	0,4625	8,5	0,18	63100
7	1,2127	22,5	0,135	38900
8	0,3203	5,93	0,125	34280

При соотношении $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 : (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, равном 1 : 3, практически прошел раздельный гидролиз, и дифенилдихлорсилен полностью перешел в дифенилсиландиол. Количество полученного дифенилсиландиола составляло ~100% от теоретич. Дифенилдихлорсилен был получен по Гриньяру и имел следующие характеристики: т. кип. 140–150°/10 мм, содержание Cl 27,8%, чистота, определенная газо-жидкостной хроматографией, составляла 100%, 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилоксан имел следующие константы: т. кип. 146–150°/3 мм, d_{4}^{20} 1,0650, n_{D}^{20} 1,4895, $MR_{D\text{найд}}$ 114,22, $MR_{D\text{выч}}$ 114,48.

Найдено, %: С 51,34; 51,22; Н 6,61; 6,56; Si 26,60; 26,87
 $M 416$ (крисоскопия).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}_4$. Вычислено, %: С 51,4; Н 6,68; Si 26,65, $M 420$.

1,1,2,2-Тетрафенил-3,3,4,4-тетраметилциклотрасилоксан имел т. пл. 126°.

Найдено, %: С 61,84; Н 5,90; 5,92; Si 20,69; 20,63; $M 531$
 (в камфоре)

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Si}_4$. Вычислено, %: С 61,80; Н 5,92; Si 20,61; $M 5,44$.

1,1,3,3-Тетрафенил-2,2,4,4-тетраметилциклотрасилоксан имел т. пл. 72°.

Найдено, %: С 61,46; 61,35; Н 5,81; 5,96; Si 20,57; 20,62; $M 540$.
 (в камфоре)

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Si}_4$. Вычислено, %: С 61,80; Н 5,92; Si 20,61; $M 544$.

Дифенилсиландиол плавился при 146°.

Найдено, %: С 66,51; Н 5,41; Si 12,97; OH 14,35.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{SiO}_2$. Вычислено, %: С 66,66; Н 5,55; Si 12,96; OH 15,73.

Для 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотрасилоксана в ИК-спектре наблюдались полосы поглощения, характерные для групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (1250 и 800 cm^{-1}), $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$ (1429 cm^{-1}) и $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ в цикле (1060–1090 cm^{-1}).

Для 1,1,2,2-тетраметил-3,3,4,4-тетрафенил и 1,1,3,3-тетраметил-2,2,4,4-тетрафенилциклотрасилоксанов в ИК-спектре наблюдались одинаковые полосы поглощения, характерные для группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (1250, 841 и

800 cm^{-1}), Si—O—Si в цикле (1050—1080 cm^{-1}) и SiC₆H₅ (1429 (более интенсивная полоса) и 1130 cm^{-1}).

α,ω -бис-(Тетраметиламмоний тетраметилдисилоксан получали по методике [2] и анализировали на содержание азота.

Найдено, %: N 8,95.

C₁₂H₃₈N₂Si₂O₃. Вычислено, %: N 8,9

Было показано, что нагревание катализатора в течение 1 часа при 150° обеспечивает полное его разложение.

П о л и м е р и з а ц и я. В колбу, снабженную мешалкой и отводом для отбора проб для определения вязкости, помещали взвешенное количество циклосилоксана и катализатора. Колбу помещали в масляный термостат, предварительно нагретый до 80°. В процессе полимеризации определяли вязкость 1%-ного раствора реакционной смеси в толуоле.

По окончании полимеризации реакционную смесь нагревали в течение 2 час. при 150° для разложения катализатора, затем растворяли в бензоле из расчета получения 10%-ного раствора, полимеры осаждали двойным избытком метанола и высушивали в вакууме до постоянного веса. Характеристическую вязкость определили в метилэтилкетоне при 20°.

Выводы

1. При совместном гидролизе дифенилдихлорсилана и диметилдихлорсилана были выделены 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотетрасилоксан и два изомерных продукта: 1,1,2,2-тетрафенил-3,3,4,4-тетраметилциклотетрасилоксан и 1,1,3,3-тетрафенил-2,2,4,4-тетраметилциклотетрасилоксан.

2. Исследована полимеризация дифенилдиметилциклотетрасилоксанов в присутствии α,ω -бис-(тетраметиламмоний) тетраметилдисилоксана и показано, что скорость полимеризации симметричного 1,1,3,3-тетрафенил-2,2,4,4-тетраметилциклотетрасилоксана ниже, чем несимметричного 1,1,2,2-тетрафенил-3,3,4,4-тетраметилциклотетрасилоксана и 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотетрасилоксана.

3. Исследован фракционный состав линейного полимера из 1,1-дифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилциклотетрасилоксана и установлено, что он обладает невысокой полидисперностью, а зависимость между молекулярным весом и характеристической вязкостью описывается уравнением $[\eta] = 2,25 \cdot 10^{-4} M^{0,604}$.

Институт элементоорганических
соединений АН ССР

Поступила в редакцию
22 X 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. К а в а д з у м и, К а д з у х и с а, М а р у я м а, Х и д з о, Х а ш К о н т и р о, J. Indust. Chem. Japan, 66, 628, 1963.

ABOUT POLYMERIZATION OF MIXED DIPHENYLDIMETHYLCYCLOSILOXANES

K. A. Andrianov, S. E. Yakushkina, L. N. Guniava

Summary

At joined hydrolysis of dimethyldichlorosilane and diphenyldichlorosilane it have been obtained and identified 1,1-diphenyl-2,2,3,3,4,4-hexamethylcyclotetrasiloxane, 1,1,2,2-tetraphenyl-3,3,4,4-tetramethylcyclotetrasiloxane and 1,1,3,3-tetraphenyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotetrasiloxane. At polymerization of these compounds is presence of 0.01% of α,ω -bis-(tetramethylammonium)tetramethyldisiloxane it has been found that the lowest polymerization rate is observed for symmetric 1,1,3,3-tetraphenyl-2,2,4,4-tetramethylcyclotetrasiloxane probably due to steric hindrances of bulky phenyl groups. The optimum polymerization temperatures are 80—90°C. For the polymer of 1,1-diphenyl-2,2,3,3,4,4-hexamethylcyclotetrasiloxane the differential and integral molecular weight distribution curves are drawn and the viscosity — molecular weight relationship $[\eta] = 2.25 \times 10^{-4} \times M^{0.604}$ is obtained.