

УДК 66.095.26+678.8

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ
 α,ω -ДИНАТРИЙОКСИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ**

K. A. Андрианов, M. A. Сипягина

В литературе достаточно подробно изучалась полимеризация октаметилциклотетрасилоксана. В качестве катализаторов такой полимеризации применялись: серная кислота [1—7], фосфорный ангидрид [3], ортофосфорная кислота [5], борный ангидрид [8], едкое кали [9], хлористый алюминий [10, 11], хлорное олово и т. п. [8].

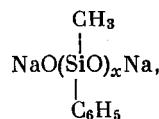
В рассматриваемой работе полимеризацию октаметилциклотетрасилоксана проводили при действии в качестве катализатора α,ω -динатрийоксимилифенилсилооксанов.

Использование их представляло определенный интерес, так как в этом случае возможно лучшее распределение катализатора в цикле, что может привести к образованию полимеров с высоким молекулярным весом; это и явилось причиной проведения данного исследования.

**Влияние катализаторов на молекулярный вес
полимера ОМЦТС**

Концентрация катализатора в пересчете на содержание Na, %	Мол. вес полимера при применении в качестве катализатора		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NaO}(\text{SiO})_3\text{Na} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NaO}(\text{SiO})_6\text{Na} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NaO}(\text{SiO})_9\text{Na} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
	0,3012	91 410	69 020
0,1529	746 400	620 900	445 700
0,0155	1 578 000	1 047 000	746 400

Полимеризацию октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС) проводили дилатометрическим методом при 150° в присутствии α,ω -динатрийоксимилифенилсилооксанов общей формулы



где $x = 3, 6, 9$. Были определены выход и вязкость образующегося полимера в зависимости от продолжительности полимеризации.

Для выяснения влияния на полимеризацию ОМЦТС взятого количества α,ω -динатрийокси-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилтрисилоксана были проведены опыты, в которых его концентрация составляла в пересчете на Na 0,3012; 0,2029; 0,1529 и 0,0155 %.

Опыты показали резкое различие в кинетике полимеризации ОМЦТС при очень малых концентрациях катализатора (0,0155 %) (рис. 1, а).

Из рис. 1, а видно, что вначале процесс полимеризации идет очень медленно, а затем наблюдается его ускорение (кривая 4). Аналогичная

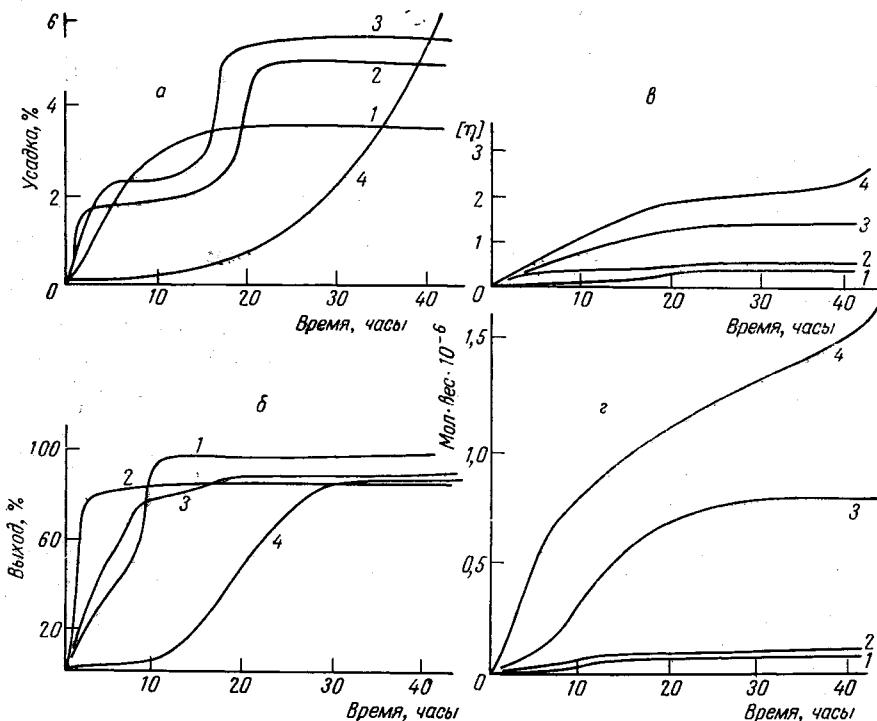


Рис. 1. Зависимость усадки полимеризуемой смеси (а), выхода полимера (б), вязкости (в) и молекулярного веса (г) от продолжительности полимеризации
 CH_3
 при различных концентрациях $\text{NaO}(\text{SiO})_3\text{Na}$
 C_6H_5
 (в пересчете на Na):
 1 — 0,3012; 2 — 0,2029; 3 — 0,1529; 4 — 0,0155 %

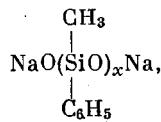
картина была получена при определении кинетики полимеризации по выходу полимера (рис. 1, б).

Интересно отметить, что вязкость и молекулярный вес (рис. 1, в и г) полимеров резко зависят от количества взятого в реакцию катализатора.

Эти данные указывают на некоторое различие процессов образования полимерных молекул. При повышенных количествах катализатора (0,3012 %) в начале процесса полимеризации отмечается высокая степень превращения циклов в полимер, но при этом образующиеся полимеры имеют невысокий средний молекулярный вес (91 400), а при малых концентрациях катализатора (0,0155 %) степень превращения циклов в полимер невелика, но образовавшийся полимер имеет очень высокий средний молекулярный вес (1 578 000) (рис. 1, г).

Представляло также интерес выяснить, как влияет расстояние между NaO -группами в α,ω -динатрийоксиметилфенилтрисилоксанах на средний моле-

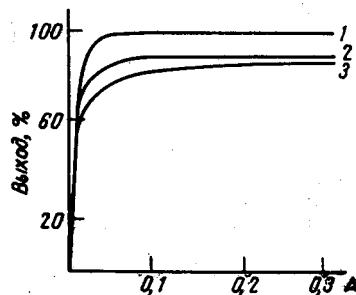
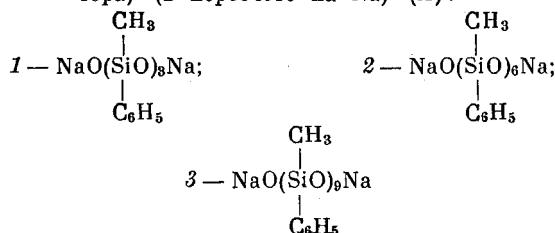
кулярный вес получаемого полимера. Для этой цели были взяты соединения общей формулы



где $x = 3, 6, 9$; концентрация их в ОМЦС в пересчете на содержание Na была 0,3012; 0,2029 и 0,0155 %.

Исследование полученных полимеров после полимеризации в течение 40 час. показало, что степень превращения циклов высокая (80—98%) (рис. 2), а молекулярный вес полученных полимеров лежит в пределах от 22 490 до 1 578 000 (см. таблицу).

Рис. 2. Зависимость выхода полимера от концентрации катализатора (в пересчете на Na) (A):



Как видно из данных, приведенных в таблице, при равной концентрации катализатора средний молекулярный вес полимера сильно зависит от числа метилфенилсиликсановых звеньев, лежащих между концевыми группами в α , ω -динаатрийоксиметилфенилсиликсанах.

Экспериментальная часть

Были использованы следующие соединения: ОМЦС с т. кип. 175°/760 мм, содержание Si 37,98%, n_D^{20} 1,3968; α , ω -динаатрийокси-1,3,5- trimetil-1,3,5-трифенилтрисиликсан с содержанием Na 9,78% мол. вес. 468; α , ω -динаатрийокси-1,3,5,7,9,11-гексаметил-1,3,5,7,9,11-гексафенилтексасиликсан с содержанием Na 5,22%, мол. вес. 881; α , ω -динаатрийокси-1,3,5,7,9,11,13,15,17- nonаметил-1,3,5,7,9,11,13,15,17 - nonафенилнонасиликсан с содержанием Na 3,58%, мол. вес 1284 *.

Полимеризация октаметилциклотетрасиликсана в присутствии α , ω -динаатрийоксиметилфенилсиликсанов. Полимеризацию проводили в ампулах объемом 2 мл. Каталитические количества α , ω -динаатрийоксиметилфенилсиликсанов растворяли в эфире, эфирный раствор вносили в ампулы, после чего растворитель удаляли в вакууме, предварительно заморозив содержимое. Полимеризацию вели в термостате при 150° в течение 40 час.

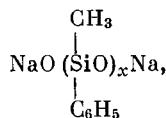
Определение выхода полимера. По истечении определенного времени образовавшиеся полимеры извлекали, разбивая ампулы, и выдерживали в вакууме (0,6 мм) в течение получаса при 150°. Содержание летучих продуктов, а следовательно, и глубину полимеризации определяли по потере веса.

Средний молекулярный вес полученных полимеров вычисляли по вязкости их растворов согласно уравнению Штаудингера [12—15].

* Все α , ω -динаатрийоксиметилфенилсиликсаны получены по методике, приведенной в [16].

Выводы

1. Проведена полимеризация октаметилциклотрасилюксана в присутствии α , ω -динатрийоксиметилфенилсилоxанов общей формулы:



где $x = 3, 6, 9$ и найдены условия получения диметилсилоxанов с высоким средним молекулярным весом.

2. Показано, что средний молекулярный вес полимеров уменьшается с увеличением расстояния между концевыми группами в катализаторе — α , ω -динатрийоксиметилфенилсилоxане.

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

Поступила в редакцию
11 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 618451, 1949; Chem. Abstrs., 43, 5624, 1949.
2. Англ. пат. 618452, 1949; Chem. Abstrs., 43, 5625, 1949.
3. Пат. США 2571039, 1951; Chem. Abstrs., 46, 2873, 1952.
4. Пат. США 2469883, 1949; Chem. Abstrs., 43, 5624, 1949.
5. Англ. пат. 609324, 1948; Chem. Abstrs., 43, 2221, 1949.
6. Англ. пат. 643018, 1950; Chem. Abstrs., 45, 2716, 1951.
7. Н. Eletcher, M. Hinter, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2922, 1949.
8. К. А. Андранинов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, 1962, стр. 199.
9. Пат. США 25446036, 1951; Chem. Abstrs., 45, 5966, 1951.
10. В. Бажент, В. Хваловский, И. Ратоуски, Силиконы, Госхимиздат, 1960, стр. 362.
11. И. К. Ставицкий, С. Н. Борисов, Высокомолек. соед., 1, 1946, 1959.
12. К. А. Андранинов, О. И. Грибанова, Ж. общ. химии, 8, 552, 1938.
13. А. F. Colson, Analyst, 80, 690, 1955.
14. Г. Штадингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935, стр. 305.
15. А. Я. Королев, К. А. Андранинов, Л. С. Утешева, Т. Е. Введенская, Докл. АН СССР, 89, 65, 1953.
16. К. А. Андранинов, М. А. Сипягина, Н. П. Гашникова, З. М. Фролова, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1965, 1441.

POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRA-SILOXANE AT PRESENCE OF α , ω -DISODIUMHYDROXYMETHYLPHENYLSILOXANES

K. A. Andrianov, M. A. Sipyagina

Summary

The polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane at presence of α , ω -disodiumhydroxymethylphenylsiloxanes of the general formula $\text{NaO}[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_x\text{Na}$, where $x = 3, 6, 9$ has been carried out and the conditions of the synthesis of dimethylsiloxanes with high average molecular weight have been found.

It has been shown that the average molecular weight of polymers decreases as the distance between the terminal groups of the catalyst α , ω -disodiumhydroxymethylphenylsiloxane increases.