

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

1966

№ 7

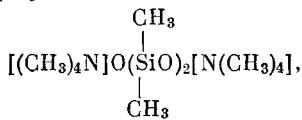
УДК 66.095.26+678.84

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

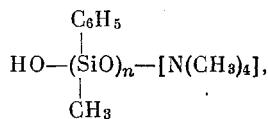
*К. А. Андрианов, Ц. Н. Вардосанидзе, А. И. Ногайдели,
С. Е. Якушина*

Полимеризация метилфенилциклотетрасилоксанов изучена мало. Было показано [1], что в присутствии гидроокси калия тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксан полимеризуется медленно и не образует полимеров с высоким молекулярным весом.

При изучении полимеризации органоциклюсилоксанов в реакциях анионной полимеризации представляло интерес исследовать полимеризацию тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана и триметилтрифенилциклотрисилоксана в присутствии различных катализитических систем. Были синтезированы специальные катализаторы — α,ω -бис-тетраметиламмоний-тетраметилдисилоксан формулы



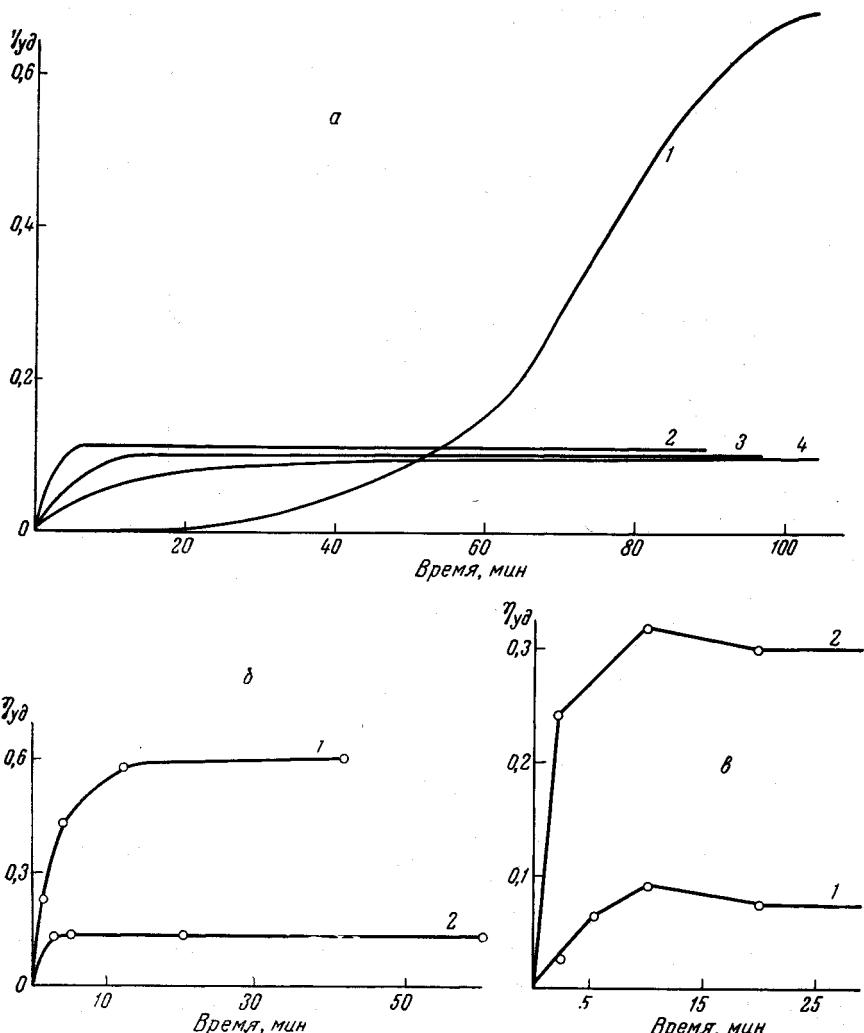
и α -окси- ω -тетраметиламмонийметилфенилполисилоксан формулы



где $n = 8, 11, 15$.

При полимеризации тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана в присутствии α,ω -бис-тетраметиламмонийтетраметилдисилоксана реакция протекает медленно и достигает равновесия без заметного нарастания вязкости системы. На рисунке, *a* приведена для сравнения кривая зависимости удельной вязкости октаметилциклотетрасилоксана от продолжительности полимеризации. Из рисунка видно, что вязкость тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана нарастает в течение первых 10 мин., после чего остается постоянной, а полимеризация октаметилциклотетрасилоксана протекает с постепенным нарастанием вязкости, и равновесие достигается при очень высоких значениях вязкости.

Полимеризация смесей изомеров триметилтрифенилциклотрисилоксана протекает также медленно. Это видно из рисунка, *b*, где для сравнения приведена кривая *1*, характеризующая скорость полимеризации гексаметилциклотрисилоксана. Различие в скорости полимеризации шести- и восьмичленных циклов с диметильным и метилфенильным обрамлением зависит, вероятно, не только от напряженности этих циклов, что связано с конформационными эффектами обрамляющих групп, но также и от стерического влияния этих групп.

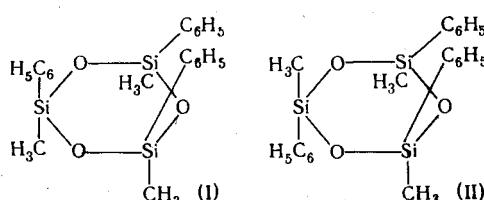


Зависимость удельной вязкости от продолжительности полимеризации:
а — циклотетрасилоксанов: 1 — октаметилциклотетрасилоксан; 2 — тетраметилтетра-

циклотрисилоксан, 3 — то же 0,03% HO(Si—O)₈—N(CH₃)₄; 4 — то же 0,03% HO(Si—O)₁₅—N(CH₃)₄,
 C_6H_5

б — trimetiltrifenilcyclotrisiloxana: 1 — гексаметилциклотрисилоксан, 2 — trimetiltrifenilcyclotrisiloxan;
в — стереоизомеров trimetiltrifenilcyclotrisiloxanov: 1 — транс-изомер, 2 — цис-изомер

Для подтверждения этого положения нами были выделены стереоизомерные формы trimetiltrifenilcyclotrisiloxana и исследована их полимеризация. Trimetiltrifenilcyclotrisiloxan имеет два стереоизомера [2]: цис-изомер (I) с т. пл. 99,5° и транс-изомер (II) с т. пл. 40–41°.



Оказалось, что эти два изомера имеют совершенно различную активность в реакциях полимеризации. Скорость реакции *цис*-изомера очень большая, и полученный молекулярный вес в несколько раз больше, чем у *транс*-изомера (см. таблицу и рисунок, в).

Зависимость молекулярных весов и выходов полимеров от их строения

(Катализатор — α -окси- ω -тетраметиламмонийметилфенилполисилоксан, 0,03%, 80°)

Мономер	Коэффициент полимеризации катализатора	Время полимеризации, мин.	Выход полимера, %	Мол. вес
Триметилтрифенилциклотрисилоксан, смесь изомеров	15	20	26,0	62 000
Триметилтрифенилциклотрисилоксан, <i>транс</i> -изомер	8	20	29,0	49 000
	11	20	36,8	41 980
	15	30	31,9	38 900
Триметилтрифенилциклотрисилоксан, <i>цис</i> -изомер	8	20	80,0	129 170
	11	20	75,5	185 800
	15	30	78,5	269 200
Тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксан	8	30	31,8	69 180
	11	30	28,5	61 940
	15	30	46,1	61 940

Большая скорость полимеризации *цис*-изомера триметилтрифенилциклотрисилоксана объясняется, вероятно, большей доступностью силоксановой связи к атаке нуклеофильным реагентом, тогда как у *транс*-изомера все связи Si—O экранированы фенильными группами.

Экспериментальная часть

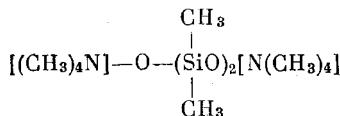
Триметилтрифенилциклотрисилоксан и тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксан были получены при реакции гидролиза фенилметилдихлорсилана по методике [3]. При разгонке в вакууме были выделены фракции: первая с т. кип. 170—210°, выходом 17%

Найдено, %: C 60,88; 61,00; H 5,79; 5,90; Si 21,00; 21,17;
 $C_{21}H_{24}Si_2O_2$. Вычислено, %: C 61,74; H 5,92; Si 20,61,

и вторая фракция с т. кип. 230—270°, выходом 63,6%, n_D^{20} 1,5461

Найдено, %: C 61,20; 61,60; H 5,98; 5,88; Si 20,87; 20,70;
 $C_{28}H_{32}Si_4O_4$. Вычислено, %: C 61,74; H 5,92; Si 20,61.

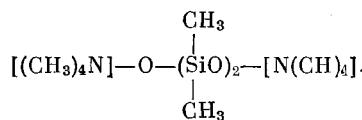
Из первой фракции выкристаллизовывались кристаллы, которые отфильтровывали на фильтре Шотта; после перекристаллизации из метилового спирта они имели т. пл. 98—99°. Из маточного раствора при стоянии выпадали кристаллы, которые после перекристаллизации из метилового спирта имели т. пл. 40—41°. Катализатор



был получен по методике [4] и хранился в эксикаторе над $CaCl_2$.

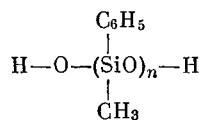
Катализаторы $HO—(SiO)_n—[N(CH_3)_4]$ ($n = 8, 11, 15$) приготавливали непосредственно перед проведением полимеризации.

Полимеризация. 1) В круглодонную двухгорлую колбу, снабженную мешалкой, помещают взвешенное количество метилфенилцикlosилоксана и 0,01%

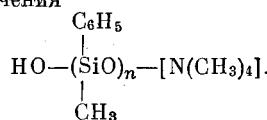


Колбу помещают в предварительно нагретую до 80° термостатированную масляную баню. В процессе полимеризации отбирают пробы для определения удельной вязкости. По окончании полимеризации полимер нагревают 2 часа при 150° для разложения катализатора, после чего растворяют в бензоле (10%-ный раствор) и осаждают избытком метанола. Переосажденный полимер высушивают в вакууме при 60° до постоянного веса.

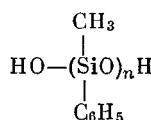
2) В круглодонную двухгорлую колбу, снабженную мешалкой, помещают взвешенное количество 10%-ного водного раствора гидроокиси тетраметиламмония и прибавляют



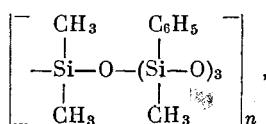
($n = 8, 11, 15$) из расчета получения



Затем при температуре до 80° в вакууме в токе азота отгоняют воду. Полученную прозрачную вязкую массу принимают за готовый катализатор. К катализатору прибавляют метилфенилцикlosилоксан в таком количестве, чтобы содержание катализатора составляло 0,03% от веса мономера, и нагревают при 80° до достижения постоянной вязкости. В процессе полимеризации отбирают пробы для определения удельной вязкости. По окончании полимеризации катализатор нейтрализуют избытком триметилхлорсилана, полимер растворяют в бензоле, промывают водой до нейтральной реакции и высушивают над CaCl_2 . Затем полимер осаждают избытком метанола и высушивают в вакууме при 60° до постоянного веса. Вязкость определяли в вискозиметре Оствальда. α,ω -Оксиметилфенилсилоxаны



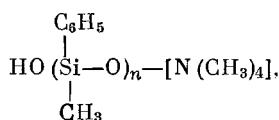
получали по методике [5]. Молекулярный вес вычисляли по уравнению Марка — Хаувинка, выведенному для полимеров состава



$$[\eta] = 1,24 \cdot 10^{-4} M^{0,623} \text{ (в метилэтилкетоне).}$$

Выводы

1. Исследована полимеризация тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана и триметилтрифенилциклотрисилоксана в присутствии основных катализаторов — α,ω -бис-тетраметиламмонийтетраметилдисилоксана и α -окси- ω -тетраметиламмонийметилфенилполисилоксанов формулы



где $n = 8, 11, 15$.

2. Показано, что *цис*-изомер trimethyltrifенилциклотрисилоксана активнее в реакции полимеризации, чем *транс*-изомер, и активнее, чем тетраметилтетрафенилциклотрасилоксан.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, С. Е. Я к у ш к и н а, Т. А. Ка р а с е в а, Н. Н. П е р д о в а,
Высокомолек. соед., 8, 352, 1966.
2. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1115, 1948.
3. К а в о д з у м и, К а д з у х о с а и д р, Қогө қагаку дзасси, 66, 623, 1963.
4. C. Yoang, P. Sergwais, C. Currie, M. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 70,
3758, 1948.
5. К. А. А н д р и а н о в, Ш. Б. П и ч х а д з е, А. И. Н о г а и д е л и, Ц. Н. В а р д о с а-
н и д з е, Сообщ. АН ГрузССР, 33, 03, 1964.

TO POLYMERIZATION OF METHYLPHENYL CYCLOSILOXANE

*K. A. Andrianov, Ts. N. Vardosanidze, A. I. Nogaideli,
S. E. Yakushkina*

S u m m a r y

It was studied polymerization of tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxane and *cis*- and *trans*-isomers of trimethyltriphenoyleyclotrisiloxane in presence of α,ω -bis-tetramethylammonium tetramethylsiloxane and α -hydroxy- ω -tetramethylammoniummethylphenylpolysiloxanes of the formula $\text{H}(\text{O}-\text{Si})_n-\overset{\text{CH}_3}{[\text{N}(\text{CH}_3)_4]}$, where $n = 8, 11, 15$. The *cis*-isomer of trimethyltriphenoyleyclotrisiloxane is more active in polymerization than *trans*-isomer and than tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxane. At *cis*-isomer polymerization the polymers with molecular weight of 380 000 are obtained.