

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1968

УДК 66.095.264:678.84

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
МЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ*К. А. Агдианов, Ц. Н. Вардосанидзе, А. И. Ногайдели,
С. Е. Якушина*

Анионная полимеризация диметилциклосилюксанов и фенилметилциклооксанов рассматривается как ступенчатый процесс с постепенным ростом молекулярного веса в ходе полимеризации и обычно не приводит к структурированию полимеров [1, 2]. При полимеризации же смешанных диметилфенилметилциклотетрасилюксанов наблюдаются отклонения от указанных закономерностей.

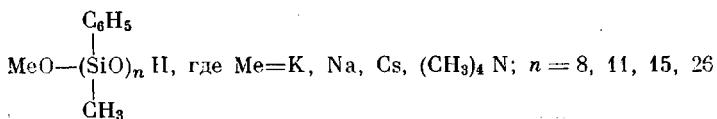
Таблица 1

Условия полимеризации ОМЦТС и метилфенилциклосилюксанов и выход полимеров

Мономер	Инициатор (0,03 вес. %)	Продолжительность реакции, мин.	Выход поли- мера, %	[η] после переосажде- ния
ОМЦТС	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{KO}(\text{SiO})_{26}\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	7	Нерастворимый полимер	
цикло-Триметилтрифенилцикло- трисилюксан	То же	5	54	0,29
транс-Триметилтрифенил- циклотрисилюксан	» »	25	40,0	0,13
Тетраметилтетрафенилцикло- тетрасилюксан	» »	25	43,4	0,099
ОМЦТС	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NaO}(\text{SiO})_{26}\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	120	Нерастворимый полимер	
цикло-Триметилтрифенилцикло- трисилюксан	То же	240	58,1	0,73—0,99
транс-Триметилтрифенилцикло- трисилюксан	» »	180	35,8	0,10
Тетраметилтетрафенилцикло- тетрасилюксан	» »	180	37,8	0,12

занного процесса. Эти отклонения связаны с отрывом фенильной группы от атома кремния, что, вероятно, сопровождается разветвлением полимера, приводящим при глубоком превращении к структурированию [3, 4].

Настоящее сообщение посвящено рассмотрению результатов полимеризации октаметилциклотетрасилюксана (ОМЦТС) и триметилтрифенилциклотрисилюксанов в присутствии α -гидрокси- ω -металлоксиметилфенилсилюксанов различной активности (табл. 1):



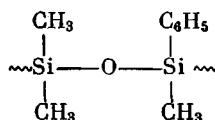
При полимеризации ОМЦТС в присутствии вышеуказанных инициаторов структурирование полимеров происходит при сравнительно невысоких молекулярных весах ($\eta_{уд} = 0,05$). В то же время полимеризация *цикло*-три-метилтрифенилциклотрисилоксана, *транс*-три-метилтрифенилциклотрисилоксана и тетраметилтетрафенилциклотрасилоксана (смесь изомеров) в данных условиях не приводит к образованию структурированных полимеров. Даже при изменении количества инициатора при полимеризации *цикло*-три-метилтрифенилциклотрисилоксана не наблюдалось структурирования, а имела место обычная зависимость влияния концентрации катализатора на молекулярный вес полимера (табл. 2). Известно, что при полимеризации ОМЦТС в присутствии инициаторов анионной полимеризации — гидроокисей щелочных металлов, гидроокисей тетраалкиламмония и фосфония и др. структурирования полимеров не наблюдается, особенно на ранних стадиях процесса. Нами было высказано предположение, что одной из причин легкости образования структурированных полимеров при полимеризации смешанных метилфенилцикло-

Таблица 2
Зависимость скорости полимеризации
цикло-три-метилтрифенилциклотрисилоксана
от концентрации инициатора

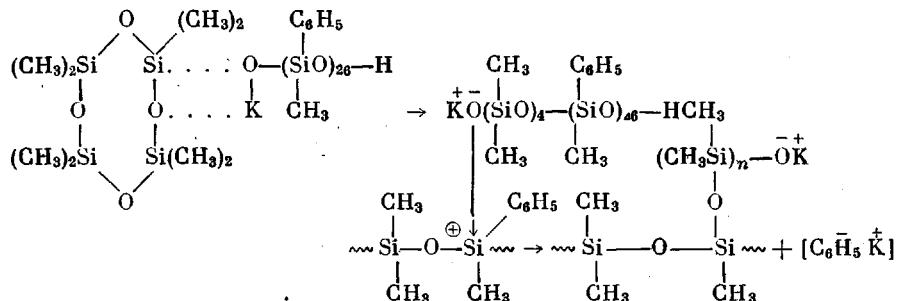
Инициатор	Количество инициатора, вес. %	Время полимеризации, мин.	$\eta_{уд}$	[η]
$KO(SiC_6H_5O)_{26}H$	0,03	5	0,29	0,34
 CH ₃				
То же $NaO(SiC_6H_5O)_{26}H$	0,01	40	0,41	0,50
 CH ₃	0,01	240	0,76	—
То же	0,03	90	0,34	—

силоксанов, а так же и ОМЦТС с α -гидрокси- ω -металлоксиметилфенилсилоксанов является развитие реакций передачи цепи через полимер.

Применяемые нами инициаторы входят в состав полимера, образуя блоки, содержащие паряду с диметилсилоксановыми звеньями так же и фенилметилсилоксановые. Это оказывает влияние на распределение электронной плотности внутри молекулы полимера особенно на границе между блоками, где создаются группировки структуры

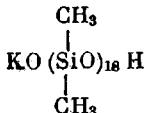


В этом случае атом кремния, обладающий большей электроположительностью, является тем центром, куда в первую очередь направлена атака группы $-O^+K$. Схема реакции передачи цепи может быть представлена следующим образом:

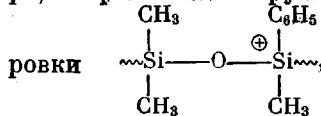


В результате такой реакции передачи цепи уже при относительно низких молекулярных весах имеет место разветвление с образованием структурированного полимера (рис. 1, а кривая 1). В случае же полимеризации метилфенилцикло-силоксанов с указанными инициаторами блоков подобного

строения не образуется, а образуется линейный полимер, построенный только из звеньев $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3$. Для подтверждения предложенного механизма передачи цепи за счет отрыва фенильной группы, находящейся у наиболее электроположительного атома кремния, было проведено специально поставленное исследование полимеризации *цикло*-триметилтрифенилциклотрисилоксана и тетраметилтетрафенилцикло-тетрасилоксана (смеси стереоизомеров) с α -гидрокси- ω -калийоксиметилсилоксаном:

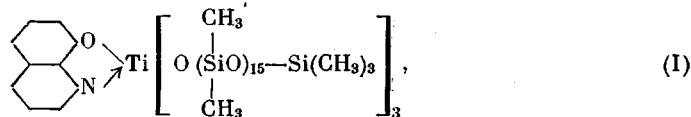


Инициатор и в этом случае, входя в цепь полимера, образовывал группи-



ровки а предполагаемая схема реакции разветвления аналогична приведенной выше. В этом случае также получены структурированные полимеры, не растворимые в толуоле и метилэтилкетоне. При полимеризации ОМЦТС с α -гидрокси- ω -калийоксиполидиметилсилоксаном, наоборот, получаются полидиметилсилоксовые эластомеры, хорошо растворимые в органических растворителях. В этом случае, как и следует ожидать, реакция передачи цепи не имела места.

С целью ослабления реакции передачи цепи и регулирования скорости полимеризации, а также величины молекулярного веса полимера в реакционную смесь вводили специальные ингибиторы, способные к образованию сравнительно стабильных комплексов с активным центром. В качестве такого ингибитора использовали *трист-(полидиметилсилоксантриметилсилокси)-8-оксихинолиниттан*



вводимый в количестве 0,02—0,04 %. Путем подбора определенных соотношений ингибитор — инициатор можно замедлить скорость полимеризации, остановить реакцию на стадии образования низкомолекулярных продуктов, или привести к структурированному полимеру. Скорость полимеризации, в свою очередь, зависит от активности инициатора и как показано в табл. 3, увеличивается от натриевых производных к цезиевым. С

$\text{HO}(\text{Si---O})_n\text{Cs}$ в отсутствие ингибитора образование структурированного

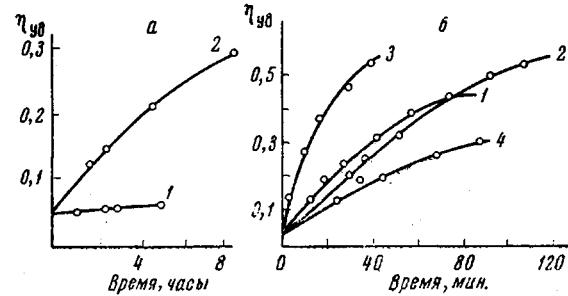
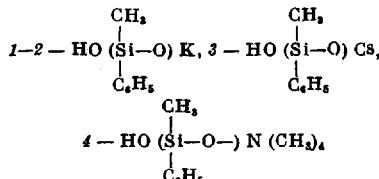


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости полимера от времени полимеризации ОМЦТС:
а — без ингибитора (1) и с ингибитором (2); б — в присутствии ингибиторов и инициаторов различной активности:



полимера проходит практически мгновенно. В присутствии ингибитора скорость полимеризации замедляется, но находится также в зависимости от активности инициатора. На рис. 1, б приведены кривые, полученные

при одном и том же количестве ингибитора, но с различными по активности инициаторами. В табл. 3 приведены данные по влиянию инициатора и ингибитора на полимеризацию ОМЦТС.

Действие ингибитора, вероятно, заключается в образовании сравнительно стабильного комплекса с активным центром, что приводит к временной дезактивации последнего. Полученные структурированные полимеры набухали в бензоле, толуоле CCl_4 , но не растворялись.

У растворимых полимеров определяли вязкость; для полидиметилсилоксанов вычисляли молекулярный вес. Было найдено, что температура стеклования полифенилметилсилоксанов равна -25° (рис. 2) и не зависит от строения мономера. Кри-

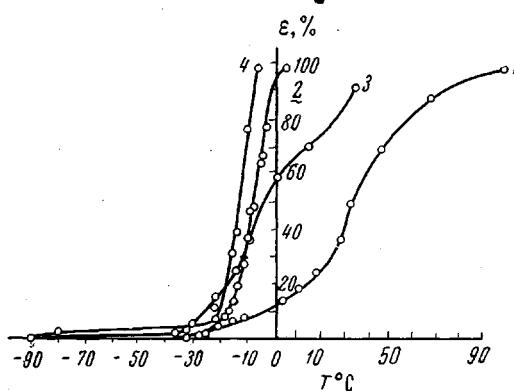


Рис. 2. Термомеханические кривые полиметилфенилсилоксанов:
1 — цис-изомер; 2, 4 — транс-изомер; 3 — тетрамер.
условия определения кривых см. [6]

пределяли вязкость; для полидиметилсилоксанов вычисляли молекулярный вес. Было найдено, что температура стеклования полифенилметилсилоксанов равна -25° (рис. 2) и не зависит от строения мономера. Кри-

Таблица 3
Влияние ингибитора и инициатора на полимеризацию ОМЦТС

Мономер	Инициатор	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Продолжительность реакции, мин.	Мол. вес
ОМЦТС	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}(\text{SiO})_{26}\text{Cs} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	140 (моментально)		Нерастворимый полимер
ОМЦТС с ингибитором I	То же	140	35	136 800
ОМЦТС	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}(\text{SiO})_{26}\text{K} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	То же	7	Нерастворимый полимер
ОМЦТС сингибитором I	То же	»	70	113 500
ОМЦТС	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}(\text{SiO})_{26}(\text{CH}_3)_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	80	10	Нерастворимый полимер
ОМЦТС с ингибитором I	То же	То же	90	69,820
ОМЦТС	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ !\text{HO}(\text{SiO})_{26} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	140	120	Нерастворимый полимер
ОМЦТС с ингибитором I	То же	То же	480	46 430

вые для полимеров с низким молекулярным весом не имеют площадки эластического состояния, которая появляется с повышением молекулярного веса полимера (кривая 1, рис. 2).

Экспериментальная часть

Метилфенилцикlosилоксаны были получены по методике [5]. *Цис*-Триметилтрифенилциклотрисилоксан имел т. пл. 99—100° (из метанола); т. пл. *транс*-триметилтрифенилциклотрисилоксана — 40°. Тетраметилтетрафенилциклотрасилоксан представлял собой смесь изомеров. Октаметилциклотрасилоксан с т. кип. 476° по данным газожидкостной хроматографии примесей не содержал. Катализатор получали непосредственно перед началом полимеризации по следующей методике.

В круглодонную колбу помещали взвешенное количество водного раствора гидрокси натрия (калия, цезия, тетраметиламмония) и α,ω -дигидроксиметилфенилсило-

CH_3
ксан $\text{HO}(\text{Si}-\text{O})_n \text{H}$ с $n = 8, 11, 15, 26$. При 90—100° в токе азота отгоняли воду, после
 C_6H_5

чего добавляли необходимое для полимеризации количество метилфенилцикlosилоксана.

Полимеризацию проводили при 140° до достижения постоянной вязкости. По окончании полимеризации реакционную смесь растворяли в бензоле и щелочной катализатор нейтрализовали избытком триметилхлорсилана. После этого смесь промывали, высушивали над хлористым кальцием и затем переосаждали избытком метанола. Переосажденный полимер высушивали в вакууме при 60—80° до постоянного веса. Полимеризацию ОМЦТС проводили с теми же инициаторами в аналогичных условиях до момента образования нерастворимого полимера. Время образования нерастворимого полимера показано в табл. 3.

Полимеризацию *цис*-триметилтрифенилциклотрисилоксана и смеси изомеров тетраметилтетрафенилциклотрасилоксана с инициатором $\text{KO}(\text{SiO})_8 \text{H}$ (0,03—0,3%) проводили при 140° до образования нерастворимого полимера. При концентрации катализатора 0,3% гелеобразный полимер образовывался через 1 час.

Полимеризацию ОМЦТС с ингибитором проводили следующим образом. К приготовленному инициатору прибавлялся ОМЦТС с введенным в него предварительно ингибитором (0,02 вес. %). После нагревания в течение одного часа при 140° полимер растворяли в бензоле, нейтрализовали триметилхлорсиланом, промывали до нейтральной реакции и высушивали в вакууме до постоянного веса.

Вязкость измеряли в вискозиметре Оствальда в толуоле; молекулярный вес для полидиметилсилоксанов вычислялся по формуле $[\eta] = 2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.66}$. Термомеханические свойства определяли по методике [6].

Выходы

1. Найдено, что при полимеризации октаметилциклотрасилоксана с α -гидрокси- ω -металлоксиметилфенилсилоксаном, триметилтрифенилциклотрисилоксана и смеси изомеров тетраметилтетрафенилциклотрасилоксанов с α -гидрокси- ω -металлоксидиметилсилоксантами образуются структурированные полимеры.

2. Показано, что при полимеризации октаметилциклотрасилоксана с α -гидрокси- ω -металлполидиметилсилоксантами и метилфенилцикlosилоксанов с α -гидрокси- ω -металлоксиметилфенилсилоксантами образуются линейные полимеры.

3. Использование ингибитора в процессе полимеризации позволяет регулировать скорость полимеризации и молекулярный вес полимера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. K. D. Hurd, I. Amer. Chem. Soc., 76, 249, 1954.
2. К. А. Аидрианов, Ц. Н. Бардосанидзе, А. И. Ногайдели, С. Е. Якушина, Высокомолек. соед., 8, 1252, 1966.
3. К. А. Аидрианов, С. Е. Якушина, Т. А. Корасева, Н. Н. Пердова, Высокомолек. соед., 8, 352, 1966.
4. К. А. Аидрианов, С. Е. Якушина, Доклад на 2-ой Всесоюзн. конференции по новым кремнийорганическим соединениям, Москва, 1966 г.
5. C. Ioann, P. Serwais, C. Currie, M. Hunter, I. Amer. Chem. Soc., 70, 3758, 1948.
6. Г. Л. Слонимский, Заводск. лаб., 22, 1247, 1956.

ANIONIC POLYMERIZATION OF METHYLPHENYLCYCLOSILOXANES

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

Summary

Polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane, trimethyltriphenylcyclotrisiloxane and tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxane (mixture of isomers) with initiators
 $\text{MeO}(\text{SiO})_n\text{H}$ and $\text{MeO}-(\text{SiO})\text{H}$, $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ has been studied.

It initiator being introduced into polymer chain forms $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ | & | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ | & | \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$ groups chain transfer resulting in branched and consequently crosslinked polymer takes place. Mechanism of chain transfecris proposed.