

УДК 66.095.26:678.84

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

Б. А. Андрианов

Химия циклических кремнийорганических соединений получила широкое развитие.

Интерес к этой области кремнийорганической химии связан с исключительно широкими синтетическими возможностями и исследованием структуры и свойств циклических систем. Высокая реакционная способность циклов к различным перегруппировкам и полимеризации открывает неограниченные возможности для синтеза и изучения макромолекул элементорганических соединений. Реакция полимеризации циклических кремнийорганических соединений приобретает большой теоретический и практический интерес также и потому, что это один из важнейших путей синтеза олигомеров и высокомолекулярных соединений с неорганическими и органонеорганическими цепями молекул. В данной статье нет возможности рассмотреть и ознакомить читателей с широкими исследованиями, проводимыми в этой области кремнийорганической химии, поэтому я ограничу ее рассмотрением реакции перегруппировок и полимеризации на примерах представителей двух классов циклических соединений: органоциклоксилосанов и органоциклосилазанов.

Полимеризация органоциклоксилосанов

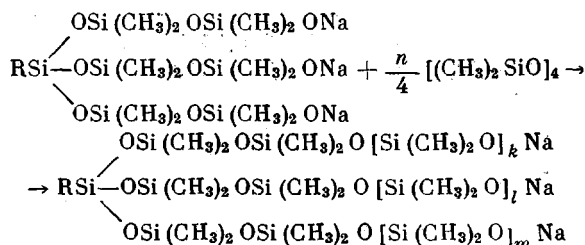
В ряде работ была изучена полимеризация гексаметилциклотрисилоксана и октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС) в присутствии анионных катализаторов [1—3]. Здесь рассматривается полимеризация ОМЦТС с многоцентровыми инициаторами полимеризации, а также полимеризация смешанных алкил(арил)циклоксилосанов и полициклических соединений.

Реакция анионной полимеризации ОМЦТС была осуществлена при действии одно-, ди-, три- и тетрацентровых катализаторов полимеризации общей формулы:  $\text{NaO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Na}$ , где  $n = 2, 4, 8$ ;  $\text{RSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{ONa}]_3$  и  $\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{ONa}]_4$  и  $\text{NaOH}$ .

Изучение кинетики реакции полимеризации показало, что во всех случаях полимеризация протекает по механизму реакции первого порядка относительно мономера, независимо от функциональности взятого инициатора. Это указывает на то, что реакция протекает по каждому из реакционных центров многоцентрового инициатора независимо от остальных центров. При изучении кинетики полимеризации ОМЦТС в диапазоне температур 130—160° в присутствии двухцентровых инициаторов различной длины динатриевых солей общей формулы  $\text{NaO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n - \text{Na}$ , где  $n = 2, 4, 8$ , было найдено, что константы скорости полимеризации практически одинаковы, что также указывает на независимую полимеризацию по каждой из имеющихся концевых  $\text{SiONa}$ -групп. На рис. 1 приведена графическая зависимость  $\lg k - 1/T$ , из которой были рассчитаны значения энергии активации полимеризации ОМЦТС в присутствии двух-

центровых инициаторов. Величина  $E_{\text{акт}}$  составляет во всех случаях  $\sim 25,5$  ккал/моль.

При полимеризации ОМЦТС в присутствии трехцентровых катализаторов.  $\text{RSi}[(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{ONa}]_3$  следовало ожидать, что полимеризация будет протекать по следующей схеме:



Как видно из схемы реакции, в молекуле инициатора имеется несколько активных центров  $\equiv\text{SiONa}$ , каждый из которых дает начало росту полимерной цепи. Полимеризация происходит путем ступенчатого присое-

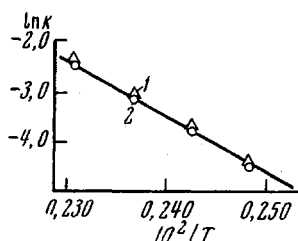


Рис. 1. Полимеризация октаметилциклотетрасилоксана в присутствии  $\text{NaO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Na}$  при  $n$ , равном 2 (1) и 4 (2)

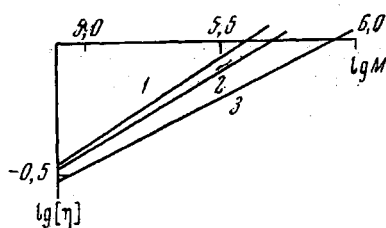
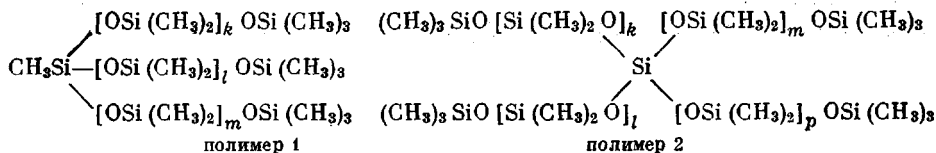


Рис. 2. Зависимость  $\lg [\eta] - \lg M$ :

1 — линейный полимер; 2, 3 — разветвленные полимеры с трех- и четырехфункциональными центрами ветвлений, соответственно

динения молекул ОМЦТС по каждой из концевых групп  $\equiv\text{SiONa}$  полимерных цепей, каждая из которых растет независимо. Рост макромолекул идет одновременно в трех направлениях (по количеству активных центров в молекуле исходного инициатора). Образующиеся в результате полимеризации макромолекулы должны иметь один центр ветвления.

С целью исследования строения образующихся полимеров были синтезированы полидиметилсилоксаны разветвленного строения с трифункциональным (полимер 1) и четырехфункциональным (полимер 2) центрами ветвлений. Строение полученных полимеров схематически можно изобразить следующим образом:



Указанные полимеры были подвергнуты фракционированию методом хроматографического осаждения; полученные фракции исследовали методом вискозиметрии, светорассеяния и седиментации в ультрацентрифуге. Для каждой из полученной фракций были определены ее характеристическая вязкость и молекулярный вес. На основании полученных данных были определены константы  $K$  и  $a$  в уравнении Марка — Куна — Хауинка  $\eta = K \cdot M^a$ .

Уравнения имеют вид:  $\eta = 2,39 \cdot M^{0,64}$  (полимер 1) и  $\eta = 6,45 \cdot M^{0,54}$  (полимер 2) (измерения проводили в толуоле при  $20^\circ$ ).

На рис. 2 в логарифмических координатах приведена зависимость  $[\eta] = KM^a$  для разветвленного полимера (кривая 2). Там же для сравнения нанесена аналогичная зависимость и для линейного полиметилсилоксана (кривая 1). Вязкость разветвленных полидиметилсилоксанов ниже вязкости линейного полиметилсилоксана того же молекулярного веса. Исходя из современной теории вязкости разветвленных полимеров Зимма и Килба, связывающей характеристическую вязкость полимера с количеством разветвляющих центров и их функциональностью, была произведе-

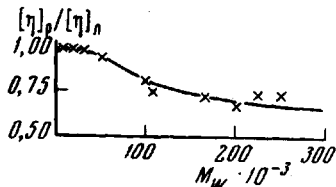


Рис. 3. Зависимость разветвленности полимера 2 от молекулярного веса

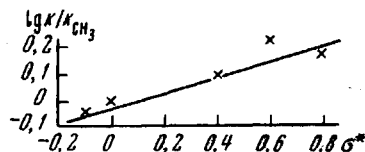
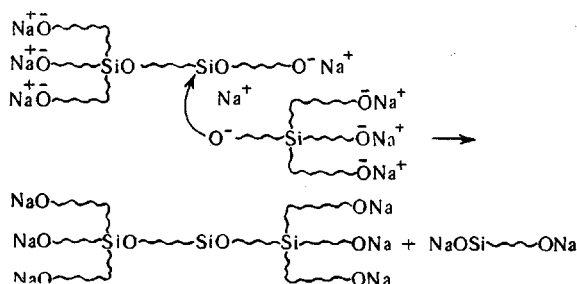


Рис. 4. Зависимость  $\lg k$  от полярной константы  $\sigma^*$ .  $[\eta] = 0,93$ ,  $\rho = 0,43$

на оценка числа трех- и четырехфункциональных разветвляющих центров в синтезированных им полимерах. Отношение  $[\eta]_{\text{разветвл}} / [\eta]_{\text{линейн}}$  составляет для полимера 1 величину 0,940 (теоретическое значение 0,955), для полимера 2—0,934 (теоретическое значение 0,914). Таким образом, экспериментальное понижение вязкости разветвленных полимеров относительно линейного полимера того же молекулярного веса хорошо согласуется с теоретическими величинами, рассчитанными для полимеров, молекулы которых имеют в среднем один трифункциональный или четырехфункциональный центры ветвления, что является доказательством звездообразного строения полимера. Поскольку метод оценки разветвленности полимера по понижению характеристической вязкости относительно линейного полимера того же молекулярного веса нечувствителен к очень коротким боковым цепям, эти данные свидетельствуют также о том, что все ветви разветвленной цепной макромолекулы сравнимы между собой по величине, и полимер действительно состоит из звездообразных макромолекул.

Экспериментальные данные, полученные при фракционировании полимера 2, имеющего четырехфункциональные центры ветвлений, показывают также, что разветвленность отдельных фракций постепенно увеличивается по мере роста молекулярного веса и размеров макромолекул. На рис. 3 представлены результаты расчета разветвленности фракций.

Постепенное увеличение разветвленности макромолекул при увеличении их молекулярного веса можно объяснить наличием реакций межцепного взаимодействия (реакция передачи цепи). Схематически реакцию передачи цепи можно изобразить следующим образом:



Наличие реакции передачи цепи подтверждается также образованием нерастворимого полимера при глубоких степенях превращения в ходе

реакции полимеризации ОМЦТС в присутствии многоцентровых инициаторов.

Исследование полимеризации смешанных метил(арил)циclosилоксанов при действии нуклеофильных катализаторов показало, что органические группы, обрамляющие цикл, оказывают влияние на скорость реакции. Это влияние связано с индукционным эффектом обрамляющей группы у кремния. Введение электронодонорных заместителей замедляет процесс полимеризации, а электроноакцепторных — ускоряет его (табл. 1,

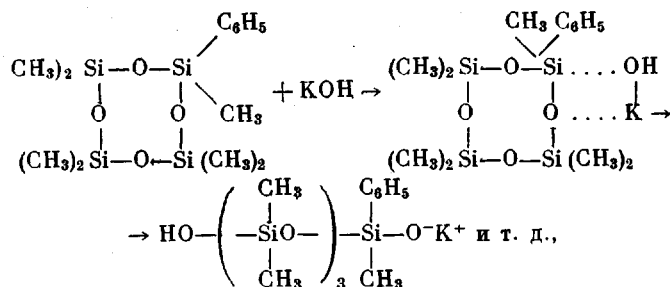
Таблица 1

Влияние индукционного эффекта заместителей в органициclosилоксанах на скорость полимеризации

Формула	$k \cdot 10^6$ , мин <sup>-1</sup>	$\frac{k}{k_{CH_3}}$	$\frac{k}{lg k_{CH_3}}$	$\sigma^*$	$E$ , ккал/моль
$[(CH_3)_2SiO]_n$	4,58	1	0	0	19,60
$[(CH_3)_2SiO]_nSiO(CH_3)(C_2H_5)$	4,09	0,89	-0,0491	-0,1	—
$[(CH_3)_2SiO]_nSiO(CH_3)(CH=CH_2)$	5,55	1,24	0,094	0,4	—
$[(CH_3)_2SiO]_nSiO(CH_3)(C_6H_5Cl)$	6,97	1,52	0,1822	0,8	18,91
$[(CH_3)_2SiO]_nSiO(CH_3)(C_6H_5)$	7,79	1,70	0,2304	0,6	17,85

рис. 4). Между константой скорости полимеризации циклов и индукционным эффектом заместителей у кремния имеется зависимость, которая описывается уравнением Гаммета — Тафта  $lg \frac{k}{k_0} = \sigma^* \rho^*$ ;  $\rho^*$  (для КОН при 120°) равно 0,41. Это указывает на чувствительность реакции полимеризации цикла к введению донорноакцепторных заместителей при атоме кремния.

При полимеризации смешанных метил(арил)циclosилоксанов было найдено, что процесс полимеризации циклов идет не только по схеме



но и сопровождается реакцией, приводящей к разветвлению молекулы полимера. Установленная выше передача цепи с разрывом для ОМЦТС при полимеризации с многоцентровым инициатором не могла бы привести к разветвлению полимера; в данном случае, следовательно, это связано с реакцией передачи цепи растущей макромолекулы, отличной от рассмотренной выше.

Для выяснения причин, связанных с появлением реакции передачи при полимеризации смешанных метил(фенил)циclosилоксанов состава

$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_{4-n}$ , была изучена реакция анионной полимеризации циклов ( $n = 1, 2, 3$ ) с различными катализаторами, такими, как  $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_n\text{M}$ , где  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, -\text{N}(\text{CH}_3)_4$ . Во всех случаях при достижении высокой степени полимеризации цикла имеет место структурирование полимера (табл. 2). Было высказано предположение, что реакция передачи цепи растущей молекулы на другую молекулу связана со срывом фенильной группы у атома кремния. Такая реакция передачи цепи может быть вызвана появлением в цепи полимера группи-

Таблица 2

Влияние катализаторов на скорость образования структурированного полимера при полимеризации органоциклотетрасилоксанов \*

Мономер	Катализатор, 0,03%	Температура, °C	Время реакции, мин.
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{[Si(CH}_3)_2\text{O]}_3\text{SiO} \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_4\text{NO(SiO)N(CH}_3)_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	80	7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si(CH}_3)_2\text{O-[SiO]}_3- \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	То же	80	10
$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4$	$\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]_{28}\text{Cs}$	140	Немедленно
То же	$\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]_{28}\text{K}$	140	7
» »	$\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]_{28}\text{N}(\text{CH}_3)_4$	140	10
» »	$\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]_{28}\text{Na}$	140	120

\* Все полученные полимеры нерастворимы.

ровок такой структуры  $\sim\text{Si}-\text{O}-\overset{\oplus}{\text{Si}}-\text{O}-$ . Такая группировка может

служить местом атаки нуклеофила на кремний и передачи цепи со срывом фенильной группы.

Для проверки этого положения была осуществлена полимеризация ОМЦТС в присутствии  $\text{NaO}\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{SiO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_n$  ( $n = 8, 15$ ), чтобы обеспечить воз-

можность образования в полимере группировок  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ . В этом

случае также имело место структурирование полимера. В то же время при полимеризации тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана или изомеров триметилтрифенилциклотрисилоксана (ТМТФТС) в присутствии инициа-

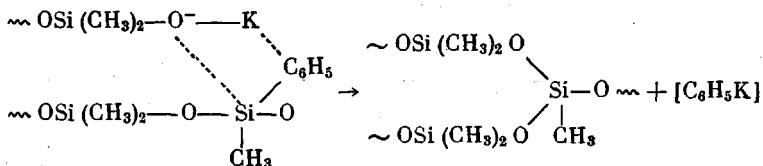
торов  $\text{MO}\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n$  структурирования не наблюдалось, так как при вклю-

чении инициатора в полимерную цепь образовались группировки структуры  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$  и передача цепи не имела места. То же самое

наблюдалось при полимеризации ОмЦТС инициаторами  $\text{K-O-}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$ , когда весь полимер с включенным в него инициатором

состоял только из звеньев  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{Si-O-Si-O} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ . В этом случае получались эластомеры, хорошо растворимые в обычных органических растворителях.

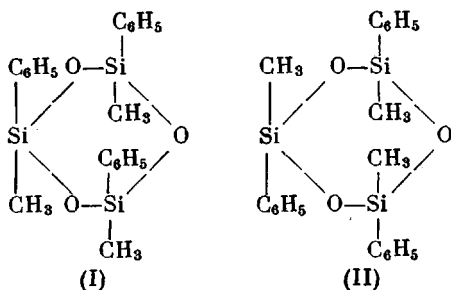
Реакция передачи цепи, приводящая к разветвлению и структурированию полимера, вероятно, связана с атакой аниона концевой группы реагирующей цепи на атом кремния и срывом фенольной группы по возможной схеме:



Фенилкалиий в этих условиях немедленно реагирует, и время жизни его, вероятно, чрезвычайно мало. Весьма интересным было также выяснение влияния стерических эффектов на процесс анионной полимеризации органоциклоксилосанов. При исследовании полимеризации смеси стереоизомеров тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксанов и ТМТФТС в присутствии таких пространственно трудных инициаторов, как  $\alpha, \omega$ -тетраметиламмонийтетраметилдисилоксан  $(\text{CH}_3)_4\text{NO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_4$  и  $\alpha$ -окси- $\omega$ -тетраметиламмонийметилфенилполисилоксан  $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_3\text{N}(\text{CH}_3)_4$  и  $\text{KO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_{26}\text{H}$ , было найдено, что полимеризация тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана с тетраметиламмонийтетраметилдисилоксаном протекает медленно и достигает равновесия, когда полимер не достигает высоковязкой системы. Полимеризация смеси изомеров триметилтрифенилциклотрисилоксана протекает также медленно.

Различие в скорости полимеризации шести- и восьмичленных циклов с метилфенильным обрамлением зависит, вероятно, не только от напряженности этих циклов, что связано с конформационными эффектами обрамляющих групп, но также и со стерическим эффектом этих групп.

Для подтверждения этого положения нами были выделены стереоизомерные формы ТМТФТС и исследована их полимеризация. ТМТФТС имеет два стереоизомера — *цис*-изомер с т. пл.  $99,5^\circ$  (I) и *транс*-изомер с т. пл.  $-40^\circ$  (II).



Оказалось, что эти два изомера имеют совершенно различную активность в реакциях полимеризации. Скорость реакции *цис*-изомера больше и молекулярный вес образующегося полимера в несколько раз больше, чем у полимера *транс*-изомера (табл. 3).

При полимеризации *цис*-изомера триметилтрифенилциклотрисилоксана получают высокомолекулярные полимеры с характеристической вязкостью 0,7—0,9, а полимеризация *транс*-изомера и смеси изомеров приводит к получению полимера с малой вязкостью.

При применении других инициаторов полимеризации ТМТФТС наблюдается аналогичный результат (табл. 4).

Интересным оказалось наблюдение [4], сделанное при помощи метода двойного лучепреломления в потоке, что оптическая анизотропия полимера, полученного из *цис*-ТМТФТС, сильно отличается от анизотропии *транс*-изомера и смеси изомеров тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксанов. Средняя разность поляризуемости звена цепи метилфенилсилоксана опре-

Таблица 3

Влияние строения изомеров метилфенилциклосилоксанов на величину характеристической вязкости (Катализатор —  $\text{KO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_{26}\text{H}$ )

Мономер	$[\eta]$
<i>цис</i> -ТМТФТС	0,73—0,99
<i>транс</i> -ТМТФТС	0,10
Тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксан	0,12

Таблица 4

Полимеризация циклоилоксанов в присутствии 0,03% катализатора  $\text{HO} - [\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{N}(\text{CH}_3)_4$  при 80°

Мономер	$n$ катализатора	Время полимеризации, мин.	Выход полимера, %	Мол. вес
ТМТФТС (смесь изомеров)	15	20	26	62 000
<i>транс</i> -ТМТФТС	8	20	29	49 000
То же	11	20	36,8	42 000
» »	15	30	31,9	38 900
<i>цис</i> -ТМТФТС	11	20	75,5	185 800
То же	15	30	78,5	269 200

Таблица 5

Полимеризация циклотетрасилоксанов в присутствии катализатора  $\text{HO}[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_6\text{K}$

Мономер	Время полимеризации, мин.	Мол. вес
Тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксан*	30	69 200
2,4,6',8'-Тетраметил-2',4',6,8-тетрафенилциклотетрасилоксан	40	164 000
2,4,6,8-Тетраметил-2',4',6,8-тетрафенилциклотетрасилоксан	30	214 000
2,4',6,8-Тетраметил-2',4,6'',8-тетрафенилциклотетрасилоксан	50	31 100

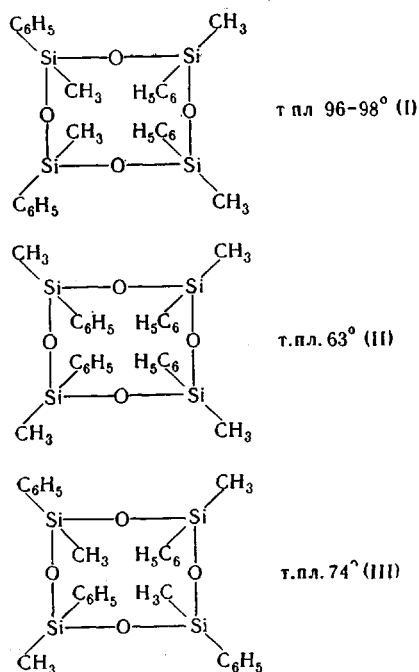
\* Полимеризацию проводили в присутствии  $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_6\text{N}(\text{CH}_3)_4$ .

деляется только долей, вносимой анизотропией боковой группы; анизотропия  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  мала, причем отрицательное значение определяется группой  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Отрицательная анизотропия  $\Delta\alpha$  для 100%-ного *транс*-полиметилфенилсилоксана равна в декалине тетралине  $(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} = -52$ , а для *цис*-полимера — 80,84.

Величина ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) зависит от жесткости основной цепи и от оптической анизотропии мономерной единицы ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) =  $S\Delta a$ , где  $S$  — жесткость,  $\Delta a$  — свойство мономера.

Независимые величины  $S$  не определялись, поэтому утверждать различие полученных данных изменением только  $S$  или только  $\Delta a$  невозможно. Однако, безусловно, можно предположить, что решающую роль играет изменение  $\Delta a$ , а не жесткость цепи  $S$ , так как известно, что стереорегулярность цепей, а также замена части метильных радикалов на фенильные очень слабо влияет на жесткость цепи. У *цис*-полимера анизотропия увеличена по сравнению с *транс*-изомером в 1,5 раза. Следовательно, можно сделать вывод, что при полимеризации *цис*-ТМТФТС не происходит обращения конфигурации цикла и полученный полимер имеет явно выраженную стереорегулярность.

Исследование ионной полимеризации трех стереоизомеров тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксанов

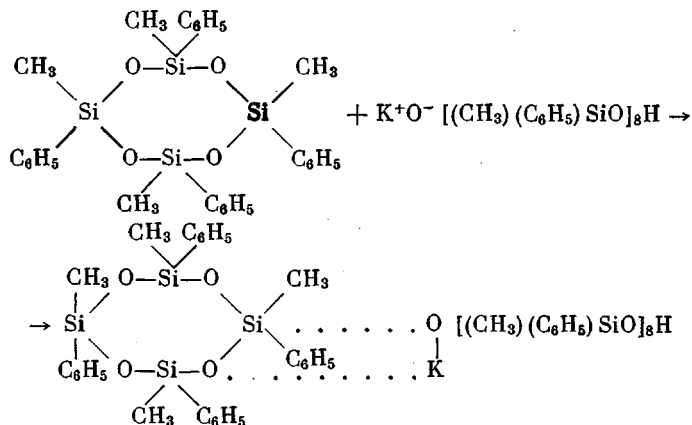


в присутствии 0,03%  $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_8\text{K}$ , обеспечивающего гомогенный катализ при 140°, показало большое различие их реакционной активности. В данной реакции в указанных условиях более активными оказались 2,4,6',8'-тетраметил-2',4',6,8-тетрафенилциклотетрасилоксан (I) и 2,4,6,8-тетраметил-2',4'6,8-тетрафенилциклотетрасилоксан (II) (табл. 5, рис. 4).

Изомер I в вышеописанных условиях за 40 мин. превращался в полимер с вязкостью  $\eta_{\text{уд}} = 0,24$  (рис. 5, кривая 1) и средним молекулярным весом 164 000. Изомер II за 30 мин. полимеризации превращался в полимер с  $\eta_{\text{уд}} = 0,25$  и молекулярным весом 214 000 (рис. 5, кривая 2). Из изомера III (2,4',6,8-тетраметил-2',4,6',8-тетрафенилциклотетрасилоксан) при полимеризации в течение 50 мин. образовался полимер с  $\eta_{\text{уд}} = 0,08$  (рис. 5, кривая 3) и средним молекулярным весом 31 100. Такое различие в активности анионной полимеризации стереоизомеров фенилметилциклотетрасилоксанов можно понять, если рассмотреть механизм реакции раскрытия неорганических циклов разного строения, обрамленных органическими группами, при действии нуклеофильных катализаторов.



Известно, что реакция полимеризации циклов протекает через образование переходного комплекса — раскрытие цикла с образованием частицы с активным реакционным центром. В общем виде реакция может быть выражена следующей схемой:



и т. д.

Из приведенной схемы видно, что стереоизомеры, у которых положение фенильных групп создает более благоприятные стерические условия

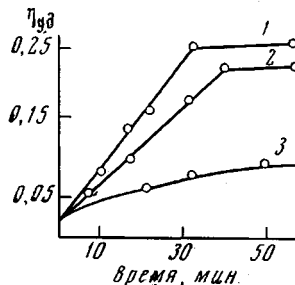


Рис. 5. Полимеризация изомеров тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана. Полимеры I (1), II (2) и III (3)

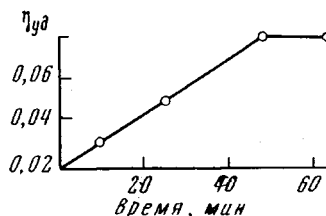


Рис. 6. Полимеризация смеси изомеров тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана

для взаимодействия с катализатором или, что особенно важно, с активной частицей растущей молекулы, полимеризуются легче и образуют полимеры с большим молекулярным весом (табл. 5).

При полимеризации смеси изомеров тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана (фракция с т. кип. 240—270°/3 мм) в указанных условиях получен полимер с  $\eta_{уд} = 0,08$  (рис. 6) и средним мол. весом 31 000. При

Таблица 6

Дробное фракционирование полиметилфенилсилоксана, полученного из смеси изомеров тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксанов

Фракция	Выход фракции, %	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}$ пересаженного полимера	Мол. вес (в метилэтилкетоне)
I	2,0	0,48	0,49	592 900
II	3,7	0,23	0,23	175 400
III	40,0	0,09	0,11	53 830
IV	44,3	0,046	0,051	14 660

Таблица 7

Сополимеризация *цис*- и *транс*-ТМТФТС

Катализатор	Соотношение изомеров		$\eta_{sp}$		Мол. вес после осаждения
	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -	до осаждения	после осаждения	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}(\text{SiO})_n\text{Na} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1	0	0,57	0,73	1148 000
	1	0,05	0,51	0,63	976 800
	1	0,5	0,12	0,14	95 400
	1	1	0,08	0,12	61 900
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}(\text{SiO})_n(\text{CH}_3)_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1	0	0,12	0,3	262 400
	1	0,5	0,08	0,13	70 300
	1	1	0,08	0,11	53 800

фракционировании этого полимера из бензольного раствора метанолом были получены четыре фракции (табл. 6).

Из приведенных данных видно, что смесь изомеров полимеризуется с образованием преимущественно полимеров с низким молекулярным весом. Из продукта полимеризации удается выделить только 6% высокомолекулярной фракции полимера, остальная часть (85%) — низкомолекулярная.

Влияние соотношения *цис*- и *транс*-изомеров ТМТФТС на величину среднего молекулярного веса полимера видно из табл. 7 и рис. 7.

Для подтверждения влияния пространственно трудных обрамляющих групп на анионную полимеризацию органоциклоксиланов были синтезированы циклические соединения общей формулы  $(\text{RR}'\text{SiO})_n$ , где  $n = 3, 4$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{13}^-$ ;  $\text{C}_8\text{H}_{17}^-$ ;  $\text{C}_9\text{H}_{19}^-$ ;  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}^-$ , где использованы пространственно трудные радикалы с гибкой цепью.

Опыты полимеризации указанных циклических соединений в присутствии КОН при различных температурах вплоть до  $280^\circ$  не привели к получению полимеров. Взятые для полимеризации шести- и восьмичленные циклические соединения оставались после прогрева без заметных изменений. Не удалось запolyмеризовать при  $200^\circ$  с 0,15–1% КОН восьмичленный цикл такой структуры

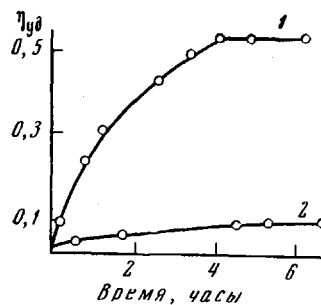
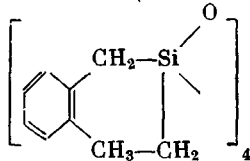
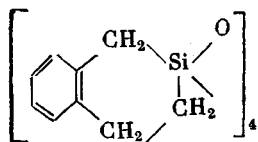


Рис. 7. Полимеризация изомеров ТМТФТС: 1 — *цис*-изомер; 2 — *транс*-изомер

Приведенные примеры показывают, что влияние групп, обрамляющих атом кремния, очень велико и при наличии пространственно трудных групп реакция анионной полимеризации не идет. Следующие соединения не полимеризуются при  $250$ – $280^\circ$  в присутствии 0,5–1% едкого кали:



### Полимеризация полициклических соединений — органоциклосилсесквиоксанов

При полимеризации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана в присутствии щелочи был получен высокомолекулярный полифенилсилсесквиоксан [5] с лестничной структурой молекул. Позднее был получен смешанный полифенил(алкил)силсесквиоксан [6]. При проведении полимеризации октафенилциклосилсесквиоксана  $(C_6H_5SiO_{1,5})_8$ , выделенного экстрагированием хлористым метилом в аппарате Сокслета из нерастворимого в бензоле продукта гидролиза фенилтрихлорсилана, идентифицированного по данным анализа и пластинчатой хроматографией на  $Al_2O_3$

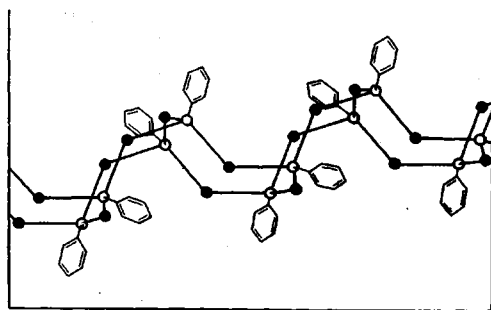
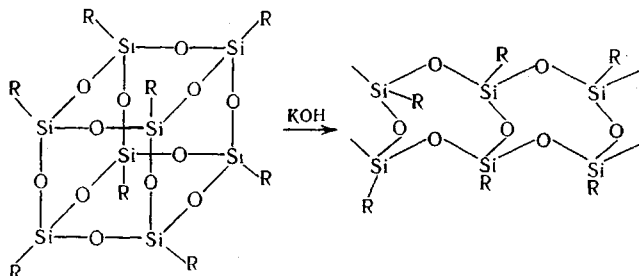


Рис. 8. Структура цепей полифенилсилсесквиоксана

мерного звена полимера оказалась вдвое больше анизотропии мономерного звена линейного полифенилсилоксана, что соответствует двухцепному строению лестничного полимера в соответствии с приведенной ниже схемой реакции и рис. 8.



При изучении полимеризации алкилциклосилсесквиоксанов общей формулы  $(RSO_{1,5})_8$ , где  $R = C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_9H_{19}$  и др., было найдено большое различие в активности алкилциклосилсесквиоксанов при анионной полимеризации (1% KOH в дитоллиметане при  $250^\circ$ ).

Алкилциклосилсесквиоксаны с  $R = C_4H_9, C_6H_5$  полимеризуются с образованием полимеров с лестничной структурой молекул, а алкилцикло-

(проявитель иод), было установлено, что он образует полифенилсилсесквиоксан с высоким молекулярным весом [7]. Изучение двойного лучепреломления в потоке, диффузии и седиментации фракции полифенилсилсесквиоксана с молекулярным весом от 20 000 до  $2,5 \cdot 10^6$  показало большое значение экспоненты  $a$  в уравнении  $[\eta] = KM^a$  ( $a = 0,88$ ), что связано с большой жесткостью цепей молекул. Разность поляризуемостей моно-

Таблица 8

Полимеризация высших алкилциклосилсесквиоксанов при  $250^\circ$

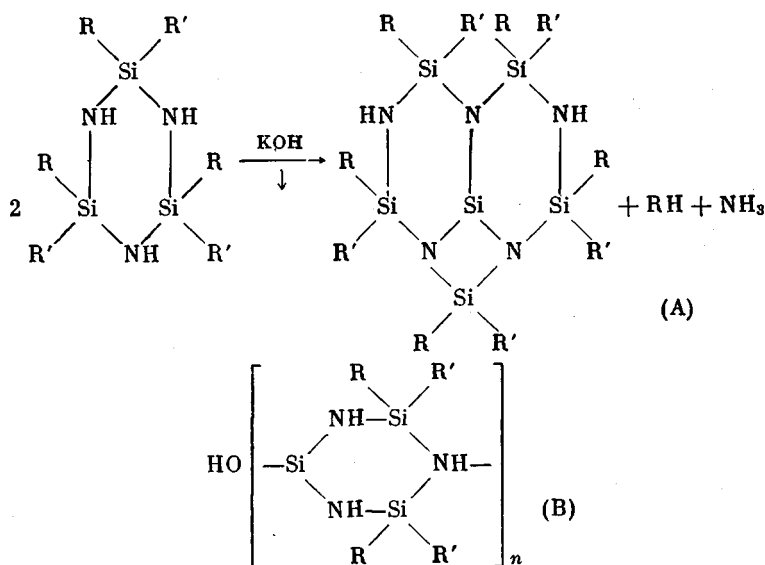
Соединение	Катализатор KOH, %	Продукт реакции
$(n-C_6H_{13}SiO_{1,5})_8$	0,5—1	Не полимеризуется
$(C_2H_5SiO_{1,5})_8$	0,5—1	То же
$(iso-C_8H_{17}SiO_{1,5})_6$	0,5—1	» »
$(iso-C_9H_{19}SiO_{1,5})_6$	0,5—1	» »
$(C_6H_5SiO_{1,5})_8$	0,5	Полимер с характеристической вязкостью 1,0

силсесквиоксаны с  $R = C_6H_{13}, C_7H_{15}, \text{изо-}C_9H_{19}$  не полимеризуются в указанных условиях. Такое различие в реакциях анионной полимеризации можно объяснить, вероятно, только стерическими затруднениями. Интересно отметить, что имеет место определенная связь между размером органического радикала у кремния и полимеризацией алкилциклосилсесквиоксанов. В табл. 8 приведены алкилциклосилсесквиоксаны и их реакционная способность в анионной полимеризации.

### Полимеризация органоциклосилазанов

Реакция органоциклосилазанов с нуклеофильными реагентами была изучена на примере диметилциклосилазанов [8] и метилфенилциклосилазанов [9]. Она сопровождается выделением метана или бензола в зависимости от исходного цикла и образованием высокоплавких полимеров циклической структуры [9]. Для изучения общих закономерностей этой реакции нами был взят ряд диалкилциклосилазанов общей формулы  $[RR'SiNH]_n$  (где  $n = 3, 4$ ;  $R = CH_3, C_2H_5$ ;  $R' = C_2H_5, C_4H_9, C_6H_{13}, C_9H_{19}$ ), который интересен тем, что позволяет проследить влияние величины органического радикала на реакционную способность этих соединений и свойства получаемых продуктов.

Проведенное исследование показало, что метилэтил-, метилбутил-, метилгексил- и диэтилциклосилазаны вступают во взаимодействие с  $KOH$  или  $C_2H_5Na$  при относительно высокой температуре. Если в случае диметилциклосилазанов выделение метана и аммиака начинается при температуре, близкой к  $100^\circ$ , то указанные выше соединения реагируют с образованием этих же продуктов при  $250^\circ$  и выше, причем реакция через 10–15 час. затухает и повышение температуры до  $300^\circ$  и выше не приводит к сколько-нибудь значительному выделению газообразных продуктов. Из реакционной смеси были выделены соединения общей формулы  $R_6R_5'Si_6N_2(NH)_2$  (где  $R = CH_3, C_2H_5$ ,  $R' = C_2H_5, C_4H_9, C_6H_{13}$ ), свойства которых приведены в табл. 9. Образование этих соединений протекает по схеме:



По-видимому, здесь, как и в случае диметильных циклов [1], сначала образуется переходный комплекс со щелочью, который распадается с образованием углеводорода и отрицательно заряженного иона. Затем этот ион атакует нейтральную молекулу цикла с разрывом  $Si-N$ -связи с последующей циклизацией в продукт А, в результате чего выделяется молекула аммиака и регенерируется молекула щелочи. Общее количество

уловленного аммиака соответствует тому, которое должно выделиться в результате этой реакции (табл. 10), однако количество метана значительно превышает рассчитанное по этому уравнению. Отсюда можно предположить, что наряду с приведенной реакцией имеет место полимеризация без раскрытия цикла с образованием более высокомолекулярных олигоме-

Таблица 9

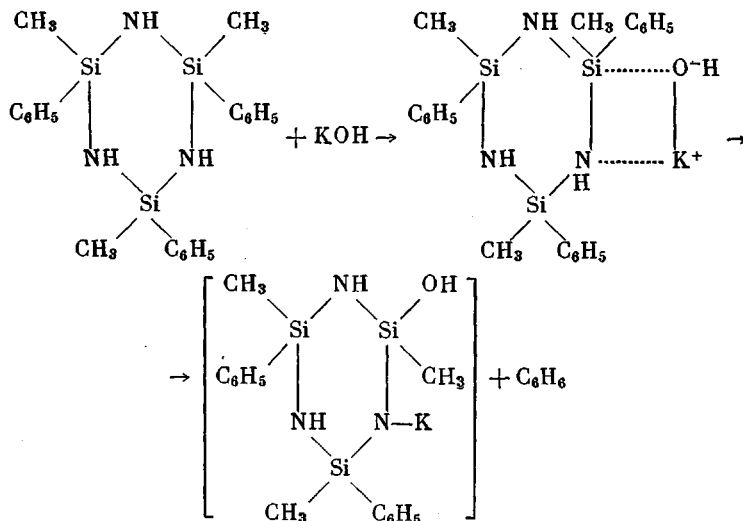
Выход метана и аммиака в процессе полимеризации органоциклосилазанов

Соединение	Т. кип., °С/мм	$n_D$	$d_4^{20}$	MRD		Выход, %
				вычислено	найдено	
$(C_2H_5)_6(CH_3)_5Si_6N_3(NH)_2$	150—152/1	1,4869	1,0044	140,67	140,27	52,5
$(C_4H_9)_6(CH_3)_5Si_6N_3(NH)_2$	219—224/1	1,4786	0,9586	194,23	194,57	46,0
$(C_6H_{13})_6(CH_3)_5Si_6N_3(NH)_2$	249—254/1	1,4790	0,9441	249,79	248,26	47,5
$(C_6H_5)_6(C_2H_5)_5Si_6N_3(NH)_2$	191—191,5/1*					

\* Т. пл. 41,5—42,5°

ров (продукт В). Химическая инертность продукта А в чистом виде при действии на него каталитических количеств щелочи указывает на то, что образование олигомеров происходит не через этот продукт, а по механизму, предложенному ранее [8, 9].

Изучение процесса анионной полимеризации диметил- и фенилметилциклосилазанов позволило установить другой механизм превращения органоциклосилазанов в полимеры при действии нуклеофильных реагентов, чем у органоциклосилоксанов. Оказалось, что образование полимеров при действии каталитических количеств щелочей на циклосилазаны протекает не через размыкание циклов. Вероятно, под действием щелочи происходит координация гидроксид-иона с атомом кремния по реакции:



В образующемся переходном комплексе в результате перераспределения электронной плотности ослабляется одна из связей атома кремния, и, как показывает опыт, это не связь Si—N, а связь Si—C, в результате чего отщепляется метан с образованием аниона.

Дальнейший процесс протекает через координацию ионов циклосилазанов с циклосилазаном.

Полученные из триметил(фенил)циклотрисилазана полимеры имеют нитеобразную или разветвленную структуру молекул. В начале реакции,

т. е. при неглубокой степени полимеризации, состав их соответствует звену цепи полимера, указанному в схеме реакции. Дальнейшая полимеризация приводит к повышению температуры стеклования полимера (табл. 11), а структура последнего находится в прямой зависимости от количества выделившегося бензола.

В случае восьмичленных циклов реакция осложняется перегруппировкой этого цикла в шестичленный. Так, при взаимодействии тетраметилтетраэтилциклотетрасилазана с КОН в продуктах реакции было найдено 19% триметилтриэтилциклотрисилазана, 55% гексаэтилпентаметилтрициклогексасилазана и 26% олигомеров.

Скорость выделения метана при переходе от метилэтильных циклов к метилгексилным при 250° падает (рис. 9), что, по-видимому, обусловлено пространственным эффектом. Триметилтринонилциклотрисилазан не реагирует даже при температурах выше 300°. В случае гексаэтилциклотрисилазана выделение газообразных продуктов с заметной скоростью начинается при температуре, близкой к 300°. Такую низкую реакционную способность исследованных соединений по сравнению с диметильными циклосилазанами трудно объяснить пространственным экранированием Si—N-связи алифатическими радикалами. Возможно, что в данном случае существенную роль играет существование диалкилциклосилазанов в тех или иных геометрически различных конформациях и их взаимный переход друг в друга. Структура переходного комплекса также связана с определенной конформацией циклической части молекулы, например плоской, где синхронный электронный переход, приводящий к разрыву некоторых связей и образованию новых связей, наиболее вероятен:

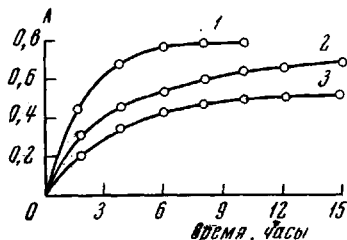
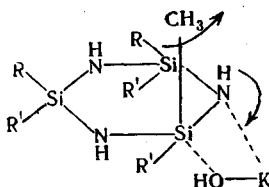


Рис. 9. Количество выделившегося метана в молях на моль исходного цикла:

1 —  $[(CH_3)(C_2H_5)SiNH]_3$ ; 2 —  $[(CH_3)(C_4H_9)SiNH]_3$ ; 3 —  $[(CH_3)(C_6H_{13})SiNH]_3$ . А —  $M_{CH_4}/M_{исх. циклов}$



Увеличение органического радикала у атома кремния будет стабилизировать конформацию исходного циклосилазана, тем самым затрудняя его переход в активированное состояние. Это, по-видимому, и приводит при замене метильной группы в гексаметилциклосилазана на этильную, бутильную и другие, к такому резкому падению химической реакционной способности.

Таблица 10

Свойства органоциклосилазанов

Исходное вещество	Количество выделившегося углеводорода, $M_{RH}/M_{исх. циклов}$	Количество выделившегося аммиака, $M_{NH_3}/M_{исх. циклов}$	Количество выделившегося аммиака, $M_{NH_3}/M_{прод. А}$
$[(CH_3)C_2H_5SiNH]_3$	0,79	0,36	0,96
$[(CH_3)C_4H_9SiNH]_3$	0,69	0,22	0,97
$[(CH_3)C_6H_{13}SiNH]_3$	0,52	0,30	1,1
$[(C_2H_5)_2SiNH]_3$	0,53	0,17	1,1

Высокая температура реакции диэтильных циклов, объясняется, кроме того, увеличением энергии разрыва S—C-связи вследствие электронодонорных свойств этильной группы по сравнению с метильной.

Для подтверждения структуры продуктов полимеризации, приведенных в табл. 9, снимали ИК-спектры этих соединений. Была найдена полоса поглощения  $900\text{ см}^{-1}$ , отсутствующая у исходных циклов и которую, по-видимому, можно отнести к валентным колебаниям Si—N-связи в четырехчленном цикле. Значительно уменьшается интенсивность полосы  $3400\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний N—H-связи, чего и сле-

Таблица 11

Полимеризация триметилтрифенилциклотрисилазана

Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, часы	Температура стеклования полимера, °С	Количество выделившегося бензола, моли на моль исходного цикла
200	2,5	137	1,01
280	0,3	86	0,82
280	2,5	182—185	1,28
280	5,0	235	1,46
400	14,0	400	1,86

довало ожидать в соответствии со структурой полученных соединений.

Влияние обрамляющих групп у кремния связано также со стерическим эффектом реакции. Объемные группы такие, как гексил, октил, нонил, затрудняют процесс полимеризации.

Приведенные данные о полимеризации органоциклосилазанов показывают, что органоциклосилазаны, в отличие от органоциклосилоксанов, более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения, т. е. они проявляют некоторые свойства, аналогичные свойствам органических ароматических соединений. Однако ароматичность этих соединений мало похожа на ароматичность органических систем и, по-видимому, сам этот термин в данном случае условен. Электронное распределение в этих молекулах включает отдельные аллильные области, начинающиеся и кончающиеся на атомах кремния, как у фосфонитрильных и боразольных циклов, и энергия делокализации в расчете на электрон плавно увеличивается с увеличением размера цикла. Это приводит к стабилизации связи и изменению частот валентных колебаний в ИК-спектре. В органоциклосилазанах так же происходит смещение частот валентных колебаний Si—N-связи на  $10\text{—}15\text{ см}^{-1}$  при переходе от шести- к восьмичленным циклам в сторону больших частот; полоса поглощения N—H-связи сдвигается в сторону больших частот. Полоса поглощения N—H-связи сдвигается в сторону меньших частот в октаметилциклотетрасилазане по сравнению с гексаметилциклотрисилазаном. Еще больший сдвиг частот имеет место в алкилсилсесквизанах, где частота асимметричных валентных колебаний Si—N-связи  $960\text{ см}^{-1}$ . Закономерное изменение спектров при переходе от шести- к восьмичленным циклам и силсесквизанам является результатом изменения электронной структуры молекул и происходит в соответствии с основными принципами строения гетероаморфных ароматических систем. Ароматические свойства органоциклосилазанов согласуются также с их гидролитической стабильностью, которая возрастает при переходе от шестичленным к восьмичленным циклам и силсесквизанам.

### Выводы

1. Изучена полимеризация органоциклосилоксанов и органоциклосилазанов и показано, что органоциклосилоксаны полимеризуются с раскрытием циклов, а органоциклосилазаны дают полициклические системы.

2. Установлено, что при полимеризации смешанных органоциклоксиланов имеет место не только передача цепи с разрывом, но и передача цепи со срывом фенильной группы от кремния, приводящая к разветвлению молекул полимера.

3. Установлено, что при полимеризации органоциклоксиланов и органоциклоксиланов большое влияние на процесс анионной полимеризации оказывают органические группы у атома кремния. Это влияние связано с индукционным эффектом, но в большей степени — со стерическим эффектом органических групп, связанных с кремнием. Органоциклоксиланы и силаны с высшими алифатическими радикалами не образуют макромолекулярных цепей.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 IV 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. T. Grub, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
2. D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2294, 1946.
3. R. L. Merker, M. D. Scott, J. Polymer Sci., 43, 297, 1960.
4. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, С. Е. Якушкина, Ц. Н. Вардосанидзе, Высокомолек. соед., Б9, 893, 1967.
5. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kieser, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
6. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 625.
7. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Суценцова, В. А. Мягков, В. А. Авилон, Докл. АН СССР, 166, 855, 1966.
8. К. А. Андрианов, Г. Я. Румба, Высокомолек. соед., 4, 1010, 1962.
9. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Высокомолек. соед., 6, 691, 1964.

---

#### ABOUT POLYMERIZATION OF ORGANOSILICON CYCLIC COMPOUNDS

*K. A. Andrianov*

#### Summary

Mechanism of anionic polymerization of organocyclosiloxanes and organocyclosiloxanes has been considered. Polymerization of the latter proceeds without ring opening and results in polycyclic polymers unlike organocyclosiloxanes. Polymerization of mixed organocyclosiloxanes is accompanied not only by chain transfer with chain scission but also by rapture of phenyl groups from silicon resulting in branching of the polymer. Organocyclosiloxanes and siloxanes with higher alifatic radicals do not form macromolecules.

---