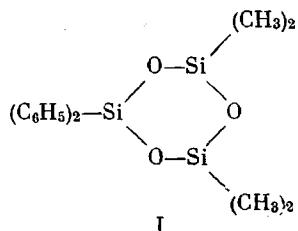


УДК 541.64:543.878:547.1'128

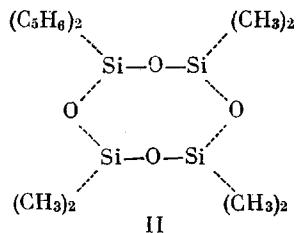
О РЕАКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ШЕСТИ- И ВОСЬМИЧЛЕННЫХ  
ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ В АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*К. А. Андрианов, С. Е. Якушина, И. И. Коретко,  
Б. Д. Лаврухин, И. И. Петрова*

Ранее было показано, что реакционная способность дифенилдиметилцикlosилюксанов в реакции анионной полимеризации зависит от числа и положения дифенилсилюксановых звеньев в цикле [1]. С целью дальнейшего изучения связи между строением и реакционной способностью в ряду дифенилдиметилцикlosилюксанов и диметилцикlosилюксанов в данной работе исследовали полимеризацию шестичленных 1,1-дифенил-3,3,5,5-тетраметилциклотрисилюксана (I) и гексаметилциклотрисилюксана (ГМЦТС)



и восьмичленных 1,1-дифенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилюксана (II) и октаметилциклотетрасилюксана (ОМЦТС).



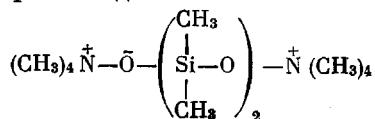
Чистоту и строение исследуемых цикlosилюксанов определяли методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и химическим анализом. Для I и II были дополнительно определены ПМР спектры и проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов \*.

Соединение I представляет собой кристаллы с т. пл. 65° (из изопропилового спирта) с параметрами кристаллической решетки  $a = 9,45 \pm 0,05$ ,  $b = 12,35 \pm 0,05$ ,  $c = 16,41 \pm 0,05$  Å, плотность  $\rho = 1,21$ . Пространственная группа  $P_{nma}$  или  $P_{nma}2$  ромбической сингонии. Спектр метильных протонов I представляет собой синглет с химическим сдвигом  $\delta = 0,21$  м.д. Соединение II, описанное ранее как жидкость [1], было выделено нами в виде кристаллов с т. пл. 31°, триклинической сингонии. Параметры кристаллической решетки:  $a = 1,16 \pm 0,05$ ;  $b = 11,58 \pm 0,05$ ;  $c = 10,13 \pm 0,05$  Å,  $d =$

\* Рентгеноструктурный анализ проводили в группе Ю. Т. Стручкова.

$= 112^{\circ}24 \pm 0,05$ ,  $\beta = 107^{\circ}15 \pm 15$ ,  $\gamma = 99^{\circ}06 \pm 15$ . Плотность  $\rho = 1,13$  (вычисленная). Пространственная группа  $\bar{P}1$  или  $\bar{P}\bar{1}$ . Спектр метильных протонов II состоит из двух сигналов с химическими сдвигами  $\delta = 0,115$  и  $\delta = 0,07$  м.д. и с соотношениями 2 : 1 соответственно.

Кинетику полимеризации I и II изучали в зависимости от температуры реакции и концентрации катализатора — термолабильного  $\alpha$ ,  $\omega$ -(бис-тетраметиламмоний) тетраметилдисилоксана —



Полимеризацию шестичленного соединения I проводили в блоке при  $65$  и  $75^{\circ}$  и в растворе четыреххлористого углерода при  $20$ ,  $30$ ,  $40$  и  $50^{\circ}$  с  $0,023\%$  катализатора. Большая скорость полимеризации соединения I в блоке (через 10 мин. конверсия мономера была практически полной) затрудняла изучение его кинетики. Поэтому дальнейшую полимеризацию проводили в растворе при более низких температурах ( $20$ — $50^{\circ}$ ).

Для наблюдения за ходом процесса использовали метод ПМР. Из рис. 1 видно, что скорость превращения мономера в полимер высока и зависит от температуры реакции. При  $50^{\circ}$  через 25 мин. конверсия соединения I была  $\sim 100\%$ , и в спектре ПМР наблюдалось полное исчезновение сигнала, соответствующего сигналу I (рис. 2, спектр 3б). Отсутствие сигнала I свидетельствует о его полной конверсии, но не указывает на отсутствие других низкомолекулярных циклических соединений, линии которых могут практически совпадать с линиями полимера. Спектр мономера имеет узкий пик с магнитно-эквивалентными протонами (рис. 2, спектр 1а), спектр же продуктов реакции представляет собой широкий пик (плохо разрешенный мультиплет) метильных протонов (рис. 2, спектр б).

Таблица 1

Константы скорости полимеризации соединения I и ГМЦС и значения удельной вязкости с  $0,023$  вес. % катализатора в  $\text{CCl}_4$  ( $0,36$  моль/л)

Температура полимеризации, $^{\circ}\text{C}$	$k$ , $\text{мин}^{-1}$	$\eta_{\text{уд}}$ (через 8 час.)
20	0,0057	0,30
30	0,0363	0,36
40	0,0547	0,44
50	0,1767	0,59 *
50	0,00784	—

\*  $\bar{M}_w = 182\,000$  (светорассеяние).

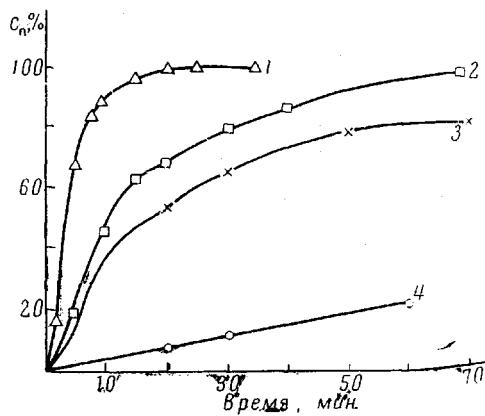


Рис. 1. Изменение выхода полимера в зависимости от времени полимеризации соединения I в  $\text{CCl}_4$  при  $0,023\%$  катализатора при  $50$  (1),  $40$  (2),  $30$  (3) и  $20^{\circ}$  (4)

Можно полагать, по аналогии с полимеризацией шестичленных триметилтрифенилциклогексилоксанов [2—4], что в процессе анионной полимеризации соединения I происходят перегруппировки с образованием высших циклических соединений и олигомерных продуктов. Близость линий мономера и продуктов реакции не позволяет идентифицировать последние.

В табл. 1 приведены константы скорости полимеризации соединения I в четыреххлористом углероде и вязкости, полученные через 8 час. полимеризации. Для сравнения приведена константа скорости полимеризации гексаметилциклогексилоксана (ГМЦС), полу-

ченная при полимеризации ГМЦТС при 50° в четыреххлористом углероде. Константы скорости соединения I, полученные при 20°, сопоставимы с константами скорости ГМЦТС, полученными при 50°.

Полимеризацию восьмичленного соединения II проводили при 60, 70 и 80° при концентрации катализатора 0,02% и при 70° и концентрации 0,04% в блоке.

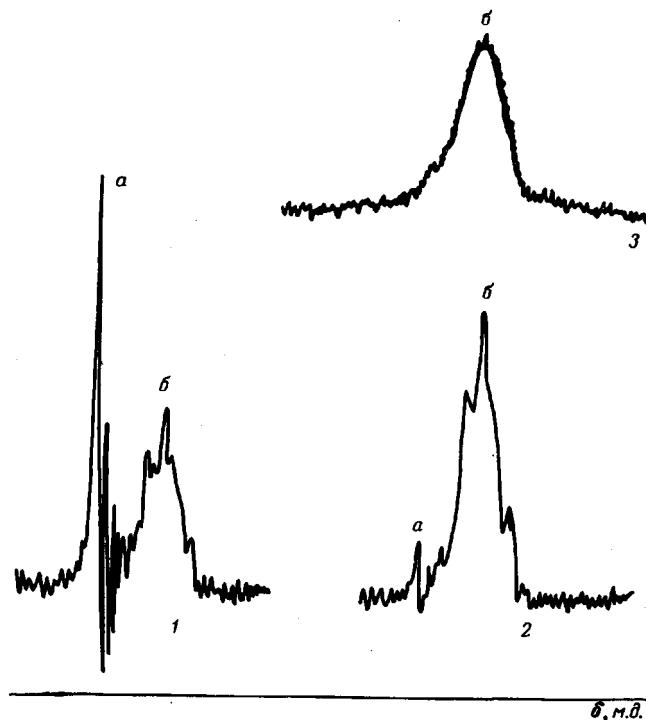


Рис. 2. Спектр ПМР мономера (а) и продуктов полимеризации (б) соединения I после 10 (1) и 20 мин. (2) полимеризации при 50° в  $\text{CCl}_4$  (0,36 моль/л); через 25 мин. при полимеризации в блоке при 75°, (3)

Было показано, что скорость полимеризации соединения II при постоянной концентрации катализатора увеличивается с повышением температуры. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации показана на рис. 3 (выход полимера определялся методом гель-хроматографии).

Таблица 2  
Константы скорости полимеризации соединения II и ОМЦТС  
и значения  $\eta_{уд}$

Соединение	Температура, °C	Катализатор в пересчете на $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , вес. %	$k$ , $\text{мин}^{-1}$	$\eta_{уд}$
II	60	0,023	0,00362	1,06
	70	0,023	0,01539	1,38
	80	0,023	0,0315	1,14
	70	0,04	0,0220	1,69
	80	0,07	—	1,54 *
ОМЦТС	80	0,06	0,00093	—

\*  $\bar{M}_w = 457\ 000$  (светорассеяние).

фии). Показано, что реакция полимеризации подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, о чем свидетельствует линейная зависимость логарифма концентрации мономера от времени полимеризации при постоянной концентрации катализатора (рис. 4). Константы скорости полимеризации соединения II приведены в табл. 2. Для сравнения приведена константа скорости полимеризации октаметилциклотрасилоксана (ОМЦТС) при 80° и 0,06% катализатора.

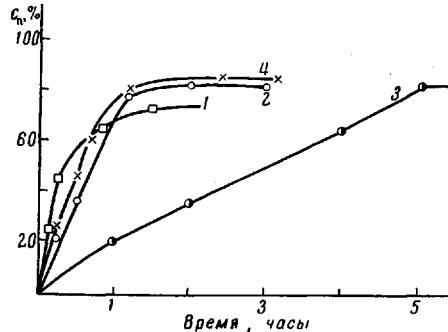


Рис. 3. Изменение выхода полимера от времени полимеризации соединения II: 1 — 80; 2 — 70; 3 — 60° (0,023% катализатора); 4 — 70° (0,04% катализатора)

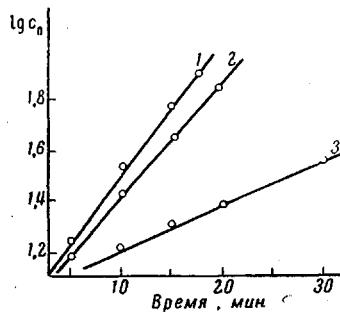


Рис. 4. Зависимость логарифма концентрации мономера от времени полимеризации: 1 — 80; 2 — 70; 3 — 60°

Полимеризация соединения II при 50° в четыреххлористом углероде (0,45 моль/л) проходила очень медленно. Через 20 мин. в реакционной смеси полимер отсутствовал. Активность соединения II значительно меньше активности соединения I (через 25 мин. в тех же условиях наблюдается полная конверсия мономера). Сопоставляя рис. 3 и 5, можно видеть, что выход полимера и вязкость реакционной смеси в процессе полимеризации растут быстро и синхронно в течение первого часа полимеризации. Далее, выход полимера остается практически неизменным, устанавливаясь на уровне 84—86%, а вязкость продолжает медленно повышаться еще в течение некоторого времени и становится постоянной. Высокая ско-

Таблица 3

Данные химического анализа

Мономер	Т. пл., °С	С, %		Н, %		Si, %	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Гексаметилциклотрисилоксан	63	—	—	—	—	37,82 37,68	37,83
Октаметилциклотетрасилоксан	17	—	—	—	—	37,81	37,83
1,1-дифенил-3,3,5,5-тетраметилцикло-трисилоксан	65	55,43 55,29	55,50	6,48 6,47	6,46	24,24 24,33	24,33
1,1-дифенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксан	31	51,51 51,27	51,40	6,61 6,47	6,66	26,63 26,80	26,60

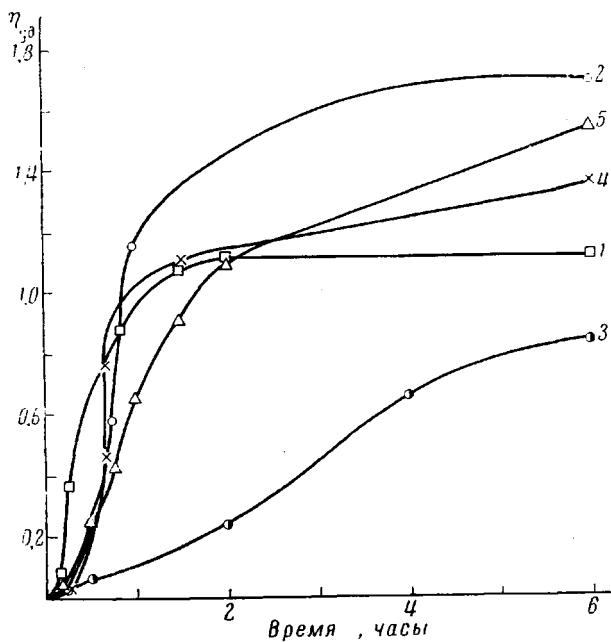


Рис. 5. Зависимость удельной вязкости реакционной смеси от времени полимеризации соединения II:  
1 — 80° (0,023% катализатора); 2 — 70; 3 — 60; 4 — 70° (0,04% катализатора); 5 — 80° (0,007% катализатора)

рость полимеризации циклов, содержащих наряду с диметилсилоксановыми дифенилсилоксановые звенья, обусловлена I-эффектом фенильных групп. В свою очередь более напряженное шестичленное соединение I

активнее в реакции анионной полимеризации, чем ненапряженное восьмичленное соединение II. Термогравиметрический анализ полученных полимеров (рис. 6) показал, что начало распада полимеров в воздушной среде лежит в области  $>400^\circ$ , однако процесс структурирования выражен слабо из-за высокой стабильности дифенилдиметилсилоксановых полимеров к окислению; в результате чего идет процесс деполимеризации с образованием летучих продуктов, в том числе и продуктов, содержащих кремний

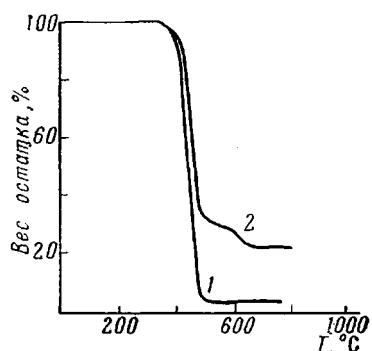


Рис. 6. Динамический термогравиметрический анализ полимера, полученного из соединения I (1) и II (2) в среде воздуха; скорость подъема температуры 3 град/мин

Полимеризация полидиметилсилоксана. Мономер перегнали при  $176^\circ$ . Все исходные мономеры имели чистоту 99,9% по ГЖХ.

Данные химического анализа приведены в табл. 3.

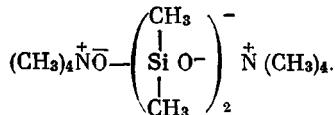
**П о л и м е р и з а ц и я.** В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и отбора проб, загружали мономер при постоянном токе сухого аргона. Колбу помещали в предварительно терmostатированную масляную баню. После расплавления мономера (или растворения в четыреххлористом углероде) в реакционную

### Экспериментальная часть

**И с х о д н ы е м о н о м е р ы.** 1,1-Дифенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксан\* получали при совместном гидролизе диметилдихлорсилана и дифенилдихлорсилана водой в кислой среде по методике [1]. Гексаметилциклотетрасилоксан получали пи-Октаметилциклотетрасилоксан (японский) был пе-

\* 1,1-Дифенил-3,3,5,5-тетраметилциклотрисилоксан был получен А. Г. Кузнецовой.

смесь в токе аргона вносили катализатор



Весовой процент катализатора рассчитывали на  $(\text{CH}_3)_4\overset{+}{\text{N}}\text{O}$ . За начало полимеризации принимали момент внесения катализатора в реакционную смесь. В течение процесса полимеризации отбирали пробы для измерения вязкости и выхода полимера. Выход полимера определяли двумя методами: гель-хроматографией (стирол + +2% (дивинилбензола) при полимеризации соединения II и методом ПМР спектроскопии при полимеризации соединения I. Образцы для ПМР представляли собой растворы в  $\text{CCl}_4$  с концентрацией 10–15%. Скорость полимеризации контролировали по изменению интегральных интенсивностей исходных соединений и продуктов полимеризации. Измерения проводили на приборе Perkin-Elmer R-12 с рабочей частотой 60  $M\text{g}\mu$ . Точность составляла 2–3% при многократном интегрировании. Применимость метода ПМР для изучения кинетики полимеризации метилфенилцикlosилоксанов была показана ранее [4]. Вязкость 1%-ного раствора в бензole определяли в вискосизметре Оствальда. Константы скорости полимеризации рассчитывали по кинетическому уравнению первого порядка, при конверсии мономера до 50%. Катализатор получали по методике [5]. Образцы для термогравиметрического анализа нейтрализовали триметилхлорсиланом (5%-ный раствор в бензole), тщательно промывали дистilledированной водой и высушивали в вакуум-сушильке при 100° до постоянного веса.

## Выходы

1. Исследована полимеризация шестичленных циклических соединений; гексаметилциклотрисилоксана и 1,1-дифенил-3,3,5,5-тетраметилцикло-

три силоксана в присутствии термолабильного  $(\text{CH}_3)_4\overset{+}{\text{N}}\text{O}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{O}^- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)^-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_4$

и показано, что 1,1-дифенил-3,3,5,5-тетраметилциклотрисилоксан полимеризуется с большей скоростью, чем гексаметилциклотрисилоксан.

2. Исследована полимеризация восьмичленных 1,1-дифенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксана и октаметилциклотетрасилоксана и показано, что 1,1-дифенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксан полимеризуется с большей скоростью, чем октаметилциклотетрасилоксан.

3. Полученные результаты показывают, что как шести-, так и восьмичленные циклические соединения, содержащие одновременно дифенил- и диметилсилоксанные звенья в цикле, обладают большей реакционной способностью, чем циклы, содержащие только метилсилоксанные звенья, за счет I-эффекта фенильных групп.

4. Найдено, что исследованные шестичленные циклосилоксаны более реакционноспособны в реакции анионной полимеризации, чем восьмичленные, за счет напряженности шестичленных органоциклосилоксанов.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 V 1970

## ЛИТЕРАТУРА

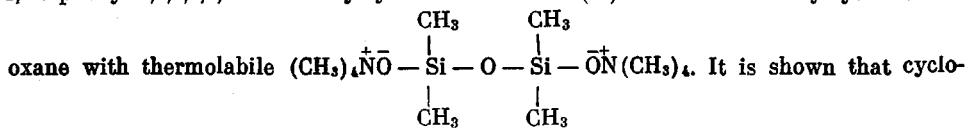
1. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Л. Н. Гуниава, Высокомолек. соед., 8, 2166, 1966.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Д. Лаврухин, М. М. Левицкий, Э. И. Федина, С. Е. Якушкина, Изв. АН СССР, серия химич. 1967, 463.
3. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Ханашвили, Н. А. Ляпина, Докл. АН СССР, 189, 311, 1969.
4. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, В. С. Свистунов, Б. А. Лаврухин, Докл. АН СССР, 188, 345, 1969.
5. Кавадзуми Казихоси, Маруяма Хидэо Хали Контаро, 66, 628, 1963.

ON THE REACTIVITY OF SIX- AND EIGHT-MEMBERED  
ORGANOSILOXANES IN ANIONIC POLYMERIZATION

*K. A. Andrianov, S. E. Yakushkina, I. I. Karetko, B. D. Lavrukhin,  
I. M. Petrova*

S u m m a r y

A study has been made of the polymerization of six-membered 1,1-diphenyl-3,3,5,5-tetramethylcyclotrisiloxane (I) and hexamethylcyclotrisiloxane, and eight-membered 1,1-diphenyl-3,3,5,5,7,7-hexamethylcyclotetrasiloxane (II) and octamethylcyclotetrasil-



oxane with thermolabile silanol. It is shown that cyclosiloxanes, which, along with dimethylsiloxane units, have diphenylsiloxane units are more active in anionic polymerization than cyclosiloxanes, which have only dimethylsiloxane units. This is accounted for by the *s*-effect of phenyl groups. The more stressed six-membered organosiloxanes are more reactive than the unstressed eight-membered compounds. The polymerization kinetics of I and II have been studied at different temperatures and catalyst concentrations, and the rate constants of polymerization have been calculated. A thermogravimetric analysis of polymers from I and II shows that decomposition of polymers starts at about 360°. At temperatures above 400° only volatile products are formed, which are removed from the heating zone.