

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, Л. С. Мухина, Т. А. Михайлова, Высокомолек. соед., 4, 1042, 1962.
2. В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Б. И. Панченко, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1965, № 1, 95.
3. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, Plaste und Kautschuk, 13 Jahrgang, Heft 2/196, 5, 97.
4. Н. А. Исаакова, В. Ф. Поликарпова, Сб. Анализ производства продуктов СК под ред. И. В. Гармонова, изд-во «Химия», 1967.
5. Н. Bentkowska, Roszn. chem., 37, 717, 1963.
6. Н. Bentkowska, Roszn. chem., 37, 723, 1963.
7. Д. Т. Hurd, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2998, 1955.
8. Пат. США 3222320, 1966; Chem. Abstrs, 65, 10780, 1966.
9. Франц. пат. 1424013, 1966; Chem. Abstrs, 43, 8240, 1949.
10. Пат. США 2476132, 1949; Chem. Abstrs, 51, 6213, 1957.
11. Пат. США 2779776, 1957; Chem. Abstrs, 51, 6213, 1957.
12. Сб. Перекись водорода и перекисные соединения, под ред. М. Е. Позина, ГНТИ, 1951, стр. 78.
13. У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс, Перекись водорода, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 298.
14. А. Вауег, V. Villiger, Berg., 34, 853, 1901.
15. В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 1, 1194, 1959.
16. В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 3, 84, 1961.
17. В. Н. Грубер, К. В. Нельсон, Н. В. Козлова, Т. А. Михайлова, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 3, 89, 1961.
18. В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 3, 174, 1961.

УДК 541.64:542.952:678.84:547.1'128

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ *транс*-ТРИМЕТИЛТРИФЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА С ГЕКСАФЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОМ И С ОКТАФЕНИЛЦИКЛОТРЕТИСИЛОКСАНОМ

K. A. Андрианоз, E. F. Родионова, Г. М. Лукьяннова

В работе [1] рассмотрена анионная сополимеризация тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана с гексафенилциклотрисилоксаном (ГФЦТС) и с октафенилциклотрасилоксаном (ОФЦТС) и определены их относительные активности в этом процессе. В данной статье обсуждается реакционная способность ГФЦТС и ОФЦТС в процессе их сополимеризации с *транс*-триметилтрифенилциклотрисилоксаном (МФЦТС). Сополимеризацию проводили в блоке в присутствии 0,1 мол.% бис-тетраметиламмonioксидиметилдифенилдисилоксана при 80°.

Исследование кинетики сополимеризации этих циклов показало, что скорость реакции сополимеризации уменьшается с увеличением содержания ГФЦТС и ОФЦТС в реакционной смеси. Как видно из рис. 1, *a*, сополимеризация МФЦТС с ГФЦТС на начальной стадии процесса идет очень быстро — за первые 5 мин. конверсия достигает 60—75%. Сополимеризация МФЦТС с ОФЦТС также протекает в первые 2—5 мин. с конверсией до 60% (рис. 1, *b*).

Анализ сополимера показывает на значительное обогащение его метилфенилсилоксановыми звеньями; так, из рис. 2 видно, что смесь, содержащая 33,3% ГФЦТС, в первые 5 мин. сополимеризации дает сополимер,

содержащий 10% дифенилсиликсановых групп. Состав сополимера в процессе сополимеризации при небольшом увеличении его выхода меняется, при этом наблюдается увеличение содержания дифенилсиликсановых звеньев в сополимере.

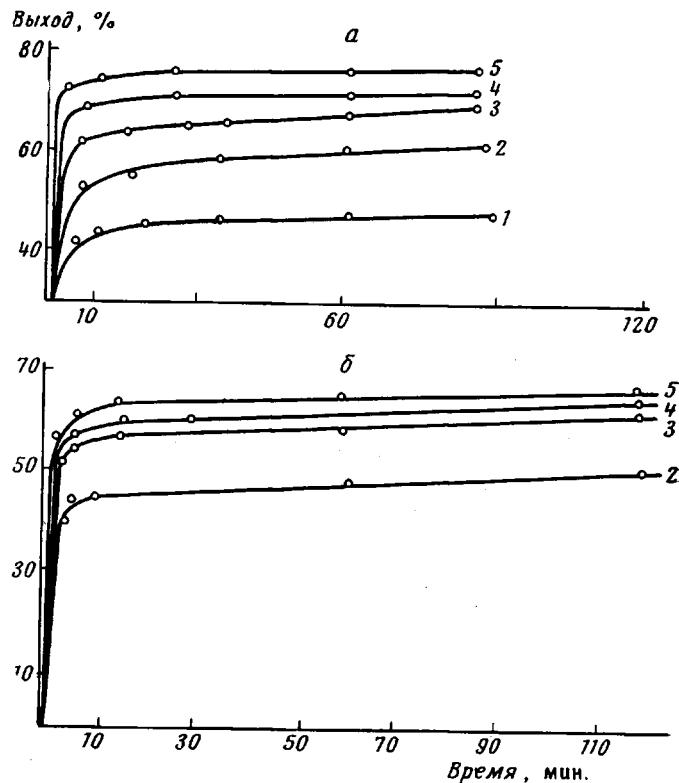


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров МФЦТС с ГФЦТС (а) и ОФЦТС (б) от продолжительности реакции. Соотношение МФЦТС : ГФЦТС (ОФЦТС) в исходной смеси: 1 : 1 (1), 2 : 1 (2), 3 : 1 (3), 4 : 1 (4) и 5 : 1 (5)

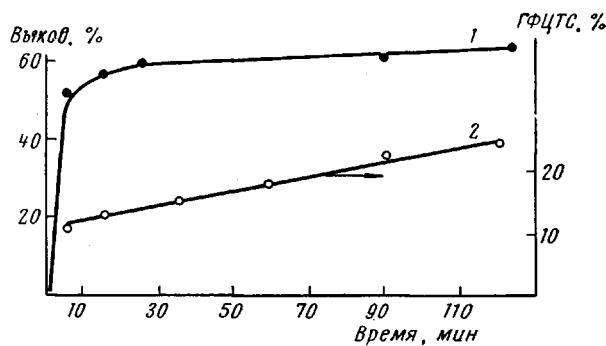


Рис. 2. Зависимость выхода (1) и состава (2) сополимера МФЦТС с ГФЦТС от продолжительности реакции при соотношении МФЦТС : ГФЦТС в исходной смеси 2 : 1

При исследовании процесса сополимеризации смесей с различным соотношением взятых в реакцию циклов было установлено, что выход сополимера уменьшается с увеличением содержания ГФЦТС и ОФЦТС, при этом значительно понижается и вязкость сополимера (рис. 3). Для определения относительных активностей изучаемых циклических соеди-

нений в реакции сополимеризации, последнюю проводили в блоке в присутствии 0,1 мол.% катализатора в течение 30 мин. Для расчета относительных активностей использовали интегральное уравнение Майо и Льюиса [2]. Исходные данные для построения графиков приведены в таблице.

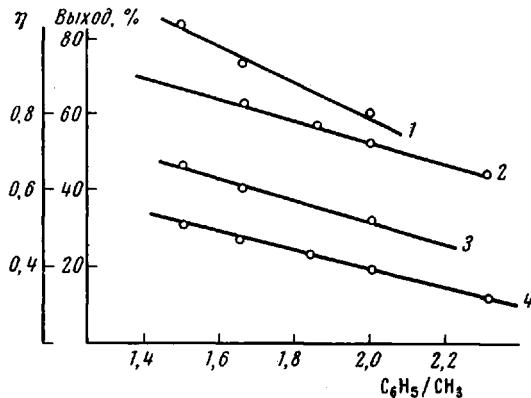


Рис. 3. Зависимость выхода (1, 2) и вязкости сополимеров 1%-ного раствора (3, 4) от состава исходной смеси. 1, 3 — МФЦС + ГФЦС, 2, 4 — МФЦС + ОФЦС

Найденные относительные активности дифенилцикlosилоксанов (r_1) и МФЦС (r_2) в реакции их сополимеризации приведены ниже.

M_1	ГФЦС	ОФЦС
r_1	$0,44 \pm 0,4$	$0,16 \pm 0,1$
r_2	$2,21 \pm 0,5$	$2,10 \pm 0,1$

Видно, что реакционная способность ГФЦС ниже, чем у МФЦС; вероятно, пространственные затруднения, создаваемые двумя фенильными группами у атома кремния, сильно понижают реакционную способность этого цикла. Еще меньшей реакционной способностью обладает ОФЦС; здесь наряду с пространственными затруднениями сказывается меньшая напряженность цикла, что еще более уменьшает реакционную способность этого соединения. Полученные данные и результаты работ [1, 3] позволяют установить для органоцикlosилоксанов следующий ряд относительных активностей: МФЦС > тетраметилтетрафенилциклотрасилоксан > ГФЦС > ОФЦС > октаметилциклотрасилоксан; относитель-

Сополимеризация МФЦС (M_2) с ГФЦС (M_1) и ОФЦС (M_1)

Исходные мономеры, ммоли		Выход сополимера, %	Соотношение C_6H_5/CH_3 в сополимере по данным НМР	Прореагировало, ммоли	
M_1	M_2			M_1	M_2
2,522	4,994	61,39	1,548	1,040	3,797
1,682	4,994	74,73	1,470	0,973	4,141
1,261	4,994	85,00	1,326	0,765	4,691

Г Ф Ц С

2,522	4,994	61,39	1,548	1,040	3,797
1,682	4,994	74,73	1,470	0,973	4,141
1,261	4,994	85,00	1,326	0,765	4,691

О Ф Ц С

4,992	9,990	46,39	1,769	1,336	5,862
2,996	7,492	59,30	1,496	1,000	5,377
2,996	9,990	62,28	1,416	0,901	7,083
2,996	12,488	64,68	1,350	1,170	8,939

ные активности указанных органоцикlosилоксанов следующие *: 4,2 : 0,97 : 0,83 : 0,33 : 0,15 (соответственно).

Сравнивая полученные результаты, можно проследить влияние на реакционную способность циклов следующих факторов: увеличения положительного заряда на атоме кремния при замене метильных групп фенильными; пространственных затруднений, обусловленных этими группами, и напряженности циклов. Так, замена одной метильной группы на фенильную у каждого атома кремния ненапряженного восьмичленного цикла значительно повышает его реакционную способность.

Подобный напряженный шестичленный цикл активнее восьмичленного. Две фенильные группы у каждого атома кремния в циклах создают значительные пространственные затруднения реакции сополимеризации — активность по сравнению с циклами, содержащими одну фенильную группу у атома кремния, понижается, несмотря на увеличение положительного заряда на атоме кремния.

Экспериментальная часть

МФЦС получали гидролизом метилфенилдихлорсилана; полученный продукт имел т. пл. 42,5°; литературные данные: т. пл. 40—41° [4] и 44—46° [5].

ГФЦС получали из дифенилдихлорсилана по методике [6] т. пл. 187—188°. ОФЦС получали из дифенилсиландиола в присутствии щелочи в среде 95%-ного этипала; т. пл. 200°.

Для проведения реакции сополимеризации смесь мономеров тщательно перемешивали в ступке, туда же добавляли катализатор **, затем смесь переносили в двухгорлую колбу, снабженную мешалкой, колбу продували азотом или аргоном и помещали в термостат, в котором поддерживали температуру, равную $80 \pm 0,1^\circ$. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, из которых готовили 3%-ные растворы в бензоле. Выход продукта определяли гель-хроматографическим методом, а состав сополимера — с помощью ЯМР-спектроскопии.

Выводы

1. Исследована анионная сополимеризация *транс*-триметилтрифенилциклотрисилоксана с гексафенилциклотрисилоксаном и с октафенилциклотетрасилоксаном.

2. Определены относительные активности этих мономеров и установлен следующий ряд относительных активностей органоцикlosилоксанов: *транс*-триметилтрифенилциклотрисилоксан > тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксан > гексафенилциклотрисилоксан > октафенилциклотетрасилоксан > октаметилциклотетрасилоксан.

Институт элементоорганических
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., **B13**, 829, 1971.
2. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
3. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Высокомолек. соед. **A14**, 1156, 1972.
4. К. А. Андрианов, Ц. Н. Вардосанидзе, А. И. Ногайдели, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., **8**, 1252, 1966.
5. H. Y. Hickton, A. Holt, Y. Homer, A. W. Jervie, J. Chem. Soc., C, 149, 1966.
6. Takiguchi Toshio, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **61**, 478, 1958.

* Среднее значение, рассчитанное по данным, полученным при сополимеризации *транс*-МФЦС с ГФЦС и ОФЦС.

** В опытах, результаты которых приведены на рис. 3, катализатор вводили в расплав смеси мономеров.