

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. J. T a u l o g, Proc. Roy. Soc., A146, 501, 1934.
  2. A. Silbergberg, W. Kuhn, J. Polymer Sci., 13, 21, 1954.
  3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
  4. В. Я. Гринберг, В. Б. Толстогузов, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А12, 1593, 1970.
- 

УДК 541.64 : 547.1'128

### АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ У АТОМОВ КРЕМНИЯ

*Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, Е. А. Чернышев,  
А. Г. Кузнецова*

Кинетика анионной полимеризации некоторых циклосилоксанов с ароматическими группами у атомов кремния описана в литературе [1—3]. Было показано [3], что скорость анионной полимеризации метилфенилциклотетрасилоксанов увеличивается в ряду  $D_4 < AD_3 < A'D_3 < A_2D_2 < < A_3D \approx A_4$ , где A — метилфенилсилоксановое, A' — дифенилсилоксановое, D — диметилсилоксановое звено.

В настоящей работе изучена кинетика анионной полимеризации циклоприсилоксанов формулы  $A_nD_{3-n}$  и  $A_m'D_{3-n}$ , где  $n = 0—3$ ,  $m = 1—2$ . Константы скорости  $k$  и энергии активации  $E_a$  полимеризации циклоприсилоксанов приведены в таблице.

Кинетика полимеризации циклосилоксанов

Циклосилоксан	ДСК *				ДСН *					ДСЛ *	$E_a$ , ккал/моль		
	$k \cdot 10^3$ (мин $^{-1}$ ) при температуре, °C				$k \cdot 10^3$ (мин $^{-1}$ ) при температуре, °C								
	30	40	50	70	60	70	80	90	100				
$D_3$	—	—	—	—	—	—	—	0,65	1,31	—	—		
$AD_2$	2,4	4,8	8,9	—	—	—	—	—	4,5	0,25	15,6		
$A_2D$	—	8,5	20,5	—	—	—	—	—	9,6	0,48	16,5		
$A_3$	—	—	—	—	1,02	2,3	3,9	—	14,0	0,75	16,4		
$A'D_2$	—	—	—	67,3	—	—	1,81	3,2	6,2	—	16,3		
$A_2D$	—	—	—	—	—	—	—	6,3	—	0,47	—		

\* ДСК, ДСН, ДСЛ — полисилоксандиолыты калия, натрия, лития (концентрация  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

При замещении метильных групп в  $D_3$  ароматическими скорость полимеризации циклосилоксанов увеличивается в ряду  $D_3 < AD_2 < A'D_3 < < A_2D < A'_2D < A_3$ .  $A'D_2$  полимеризуется медленнее, чем изомерный ему  $A_2D$ , по-видимому, из-за стерического влияния фенильных групп. Скорости полимеризации *цикло-* и *транс*-изомеров  $A_2D$  и  $A_3$  одинаковы, так как в процессе полимеризации соотношение изомеров одного и того же циклосилоксана в реакционной массе остается постоянным.

Введение каждой следующей фенильной группы в меньшей степени сказывается на увеличении константы скорости полимеризации циклоприсилоксана, чем предыдущей.  $AD_2$  полимеризуется силоксандиолятом натрия при  $100^\circ$  в 3,4 раза быстрее, чем  $D_3$ ;  $A_2D$  — в 2,1 раза быстрее, чем

$A'D_2$ , и  $A_3$  в 1,5 раза быстрее, чем  $A_2D$  (таблица).  $A'D_2$  полимеризуется в 4,9 раза быстрее, чем  $D_3$ , а  $A_2'D$  только в 2,0 раза быстрее, чем  $A'D_2$ . Аналогичное явление наблюдали и при полимеризации диметилметилфенилциклотрасилоксанов [3].

Ускорение полимеризации фенилцикlosилоксанов при увеличении содержания звеньев  $A$  и  $A'$  в цикле, очевидно, связано с отрицательным индуктивным эффектом фенильных групп. Уменьшение ускорения при переходе к циклам с большим содержанием фенильных групп, по-видимому, нельзя объяснить стерическим влиянием последних. При анионной полимеризации цикlosилоксанов атака ионной пары катализатора идет преимущественно на кремний, связанный с фенильным радикалом. Поэтому в гомологическом ряду  $A_nD_{3-n}$  или  $A'_mD_{3-m}$  стерическое влияние фенильной группы на скорость реакции полимеризации должно быть одинаковым. По нашему мнению, отклонение от линейной зависимости можно объяснить различной активностью ионных пар, образующихся при расщеплении силоксановой связи между звеньями  $A - D$  и  $A - A$ . В первом случае образуется ионная пара с диметилсилоксановым звеном на конце, а во втором — ионная пара с метилфенилсилоксановым звеном на конце. Вторая пара вследствие индуктивного и стерического влияния фенильной группы, очевидно, менее активна, чем первая.

Аналогичное явление наблюдается и в ряду  $A'_mD_{3-m}$ . Так как активность ионной пары с дифенилсилоксановым звеном на конце, вероятно, меньше, чем ионной пары с метилфенилсилоксановым звеном, отклонение от линейной зависимости в ряду  $A'_mD_{3-m}$  больше, чем в ряду  $A_nD_{3-n}$ .

Таким образом, скорость анионной полимеризации фенилсодержащих цикlosилоксанов определяется индуктивным и стерическим влиянием фенильной группы как в цикlosилоксане, так и в ионной паре, которая образуется при расщеплении цикlosилоксана катализатором.

### Экспериментальная часть

1-Фенил-1,3,3,5,5-пентаметилциклотрисилоксан ( $A'D_2$ ), т. кип.  $225^\circ/760 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4550$ ;  $d_4^{20} 1,0185$ . 1,1-Дифенил-3,3,5,5-тетраметилциклотрисилоксан ( $A'D_2$ ), т. пл.  $64^\circ$ . 1,1,3,3-Тетрафенил-5,5-диметилциклотрисилоксан ( $A'_2D$ ), т. пл.  $88-89^\circ$ . Эти соединения получены по методике [5]. 1,3-Дифенил-1,3,5,5-тетраметилциклотрисилоксан ( $A_2D$ ) — смесь двух изомеров [4], т. кип.  $295^\circ/760 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5043$ ,  $d_4^{20} 1,0802$ , выделен ректификацией из продуктов каталитической деструкции диметилметил(фенил)полисилоксанов. 1,3,5-Трифенил-1,3,5-триметилциклотрисилоксан ( $A_3$ ) — смесь двух изомеров [4], т. пл.  $70^\circ$ . Цикlosилоксаны по данным газожидкостной хроматографии содержали не более 0,5 вес. % примеси (тоже цикlosилоксанов).

Конверсию мономера определяли с помощью импульсного ультразвукового прибора по методике [3].

В процессе полимеризации  $A_3$  и  $A_2D$  отбирали пробы. Пробу растворяли в толуоле, предварительно нейтрализовав в ней катализатор уксусной кислотой. При хроматографическом анализе [4] этих проб установлено, что соотношение изомеров  $A_3$  и  $A_2D$  в реакционной массе в процессе полимеризации при конверсии от 0 до 50% не меняется.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
17 IV 1972

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Ц. Н. В а р д о с а н и д з е, А. И. Н о г а й д е л и, С. Е. Я к у ш к и н а, Высокомолек. соед., 8, 1252, 1966.
2. К. А. А н д р и а н о в, С. Е. Я к у ш к и н а, В. С. С в и с т у н о в, Б. А. Л а в р у ш к и н, Докл. АН ССР, 188, 345, 1969.
3. С. Н. Б о р и с о в, Т. В. К у р л о в а, Ю. А. Ю ж е л е в с к и й, Е. А. Ч е р н ы ш е в, Высокомолек. соед., Б12, 332, 1970.
4. Ю. А. Ю ж е л е в с к и й, Т. В. К у р л о в а, В. Н. Ч у р м а е в а, Сб. газо-  
вая хроматография, НИИТЭХИМ, 15, 56, 1971.
5. Ю. А. Ю ж е л е в с к и й, Т. В. К у р л о в а, Е. Г. К а г а н, М. А. С у в о-  
ров а, Ж. общ. химии, 43, 2006, 1973.