

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 7

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С СИЛОКСАНЭТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ У АТОМА КРЕМНИЯ

*К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова,
Н. Г. Василенко*

Изучена полимеризация циклосилоксанов с силоксанэтilenовыми группами у одного атома кремния и получены полимеры с молекулярной массой до 187 000. Найдено, что с повышением температуры увеличивается выход и вязкость образующихся полимеров тетрафенилметил-(пентаметилдисилэтилен)циклотрисилоксана. Определено влияние характера обрамления на реакционную способность синтезированных циклов. Показано, что реакция передачи цепи идет на силоксанэтilenовые группы.

Исследование реакции полимеризации органоциклосилоксанов, содержащих объемистые заместители у атома кремния, представляет определенный интерес как с целью изучения влияния таких заместителей на реакционную способность органоциклосилоксанов, так и для синтеза полиоргансилоксанов линейной структуры, содержащих большие обрамляющие группы.

В настоящей работе исследована анионная полимеризация органоциклосилоксанов, содержащих силоксанэтilenовые группы у одного атома кремния в цикле, и влияние размера этих ответвлений на полимеризационную способность циклов.

В качестве объектов исследования были взяты шестичленные циклические соединения — пентаоргано-(метилсилоксилен)циклотрисилок-

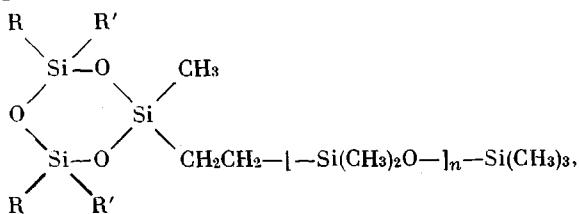
Таблица 1

Некоторые свойства соединений IV–VI

Объединение	Выход, %	Т. кип., °C/tor	n_D^{20}	d_4^{20} , g/cm³	Элементный состав, % *			
					MR *	C	H	Si
IV	69	155/2	1,4951	1,015	124,1 123,7	55,90 55,0	7,45 7,50	26,0 26,2
V	62	171/2	1,4810	1,018	141,8 142,34	51,71 52,20	6,93 7,56	27,72 27,7
VI	48	240/5	1,4748	1,021	160,98 160,20	49,77 49,60	7,44 7,62	28,81 28,90

* В числителе найдено, в знаменателе — вычислено.

саны общей формулы



где $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ и $n=0$ (I), 1 (II) и 2 (III); $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ и $n=0$ (IV), 1 (V) и 2 (VI); $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ и $n=0$ (VII), 1 (VIII) и 2 (IX).

Свойства соединений I—III, VII—IX описаны в работе [1]; характеристика соединений IV—VI приведена в табл. 1.

При полимеризации этих циклических соединений изучали влияние органических заместителей у атома кремния в цикле и влияние силоксан-этиленовой группы, в которой величина n менялась от 0 до 2. Полимеризацию указанных выше соединений проводили в блоке в присутствии 0,005 мол. % раствора полидиметилсиланолята тетраметиламмония.

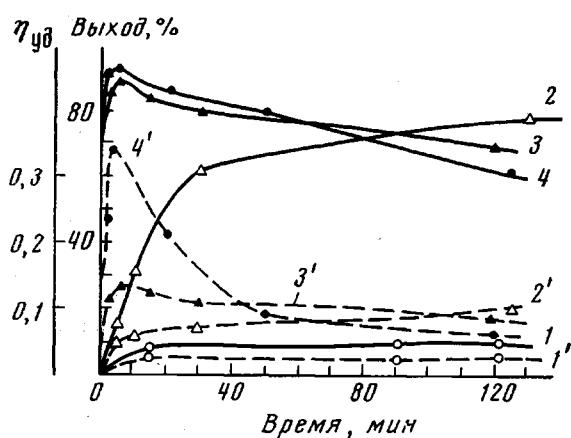


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода (1—4) и η_{ud} (1'—4') полимера на основе тетрафенилметил-(пентаметилдисилоксилэтилен)циклотрисилоксана (VIII) от продолжительности реакции: 1, 1' — 20, 2, 2' — 30, 3, 3' — 50, 4, 4' — 75°

Рис. 2. Влияние величины силоксанэтиленовой цепи мономера на выход полимера: 1 — VII, 2 — VIII, 3 — IX

В процессе полимеризации определяли с помощью ГПХ количество образующегося полимера во времени, а также измеряли вязкость 1%-%ного раствора в бензole.

Полимеризацию изучали при 20, 30, 50 и 75°.

Из рис. 1 видно, что скорость полимеризации VIII, определяемая по выходу образующегося полимера, резко увеличивается с повышением температуры от 20 до 75°. При этом наблюдается увеличение вязкости полимера с повышением температуры полимеризации. При полимеризации соединения VIII при 50—75° наблюдается понижение выхода полимера во времени, что указывает на обратимость процесса.

Аналогичная картина наблюдается и по изменению вязкости получаемых полимеров при указанных температурах. Размер силоксанэтиленовой группы исходных соединений мало влияет на скорость образования полимеров (рис. 2).

При сравнении реакционной способности циклов с различными заместителями у атома кремния в цикле видно (рис. 1 и 3), что триметилдифенил-(пентаметилдисилоксилэтилен)циклотрисилоксан V при 30° более ре-

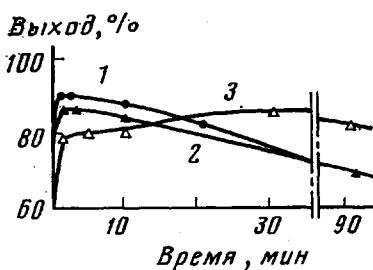


Рис. 2

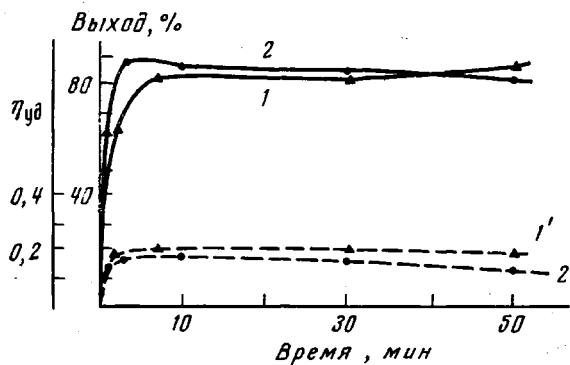


Рис. 3

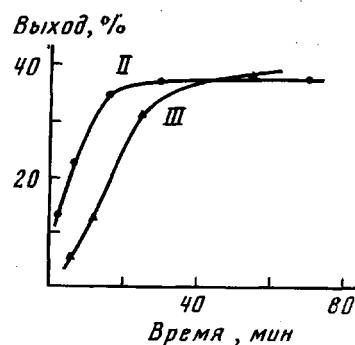


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода (1, 2) и $\eta_{уд}$ (1', 2') полимеров на основе триметилдифенил-(пентаметилдисилоксилэтокси)циклотрисилоксана (V) от продолжительности реакции: 1, 1' - 30, 2, 2' - 50°

Рис. 4. Зависимость выхода гель-фракции от продолжительности полимеризации соединений II и III

акционноспособен, чем тетрафенилметил-(пентаметилдисилоксилэтокси)-циклотрисилоксан VIII, но при 50° их реакционная способность выравнивается. Это связано, вероятно, с пространственными затруднениями реакции полимеризации у циклов с дифенилсилоксановыми группами, а увеличение подвижности растущей цепи полимера при увеличении температуры компенсирует влияние стерических факторов.

Характеристика полученных полимеров приведена в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые свойства полученных полимеров

Мономер	n	$[\eta]$, дЛ/г	M	Температура, °С	
				стеклования	начала разложения
VII	0	0,399	87 000	+10	400
VIII	1	0,450	187 000	-15	400
IX	2	0,120	51 000	-35	400
IV	0	0,220	-	-25	-
V	1	0,187	-	-60	-

При полимеризации пентаметил-(пентаметилдисилоксилэтокси)циклотрисилоксана II и пентаметил-(гептаметилтрилтрисилоксилэтокси)циклотрисилоксана III наблюдается другая картина: эти циклы образуют ненабухающие спиртовые полимеры как при 50° (рис. 4), так и при комнатной температуре. При этом растворимая часть имеет $\eta_{уд} = 0,05$ (1%-ный раствор). Полимеризация пентаметил-(триметилсилилэтокси)циклотрисилоксана I не приводит к гелеобразованию, и это позволяет предположить, что сшивание связано с быстро идущей реакцией передачи цепи на силоксан-этоксиевые ответвления. Это предположение подтверждается также наличием гексаметилдисилоксана, найденного методом ГЖХ в продуктах экстракции геля, полученного при полимеризации II.

Отсутствие гелеобразования при полимеризации циклов IV–IX можно, вероятно, объяснить меньшей активностью ведущих полимеризацию групп $\sim Si(CH_3)_2O^+(CH_3)_4$ и $\sim Si(C_6H_5)_2O^+(CH_3)_4$ по сравнению с $\sim Si(CH_3)_2O$
 C_6H_5 $(CH_3)_4N$

вследствие индуктивного и стерического влияния фенильных групп [2].

Влияние характера органических заместителей у кремния в циклах на их реакционную способность было изучено на примере полимеризации при 50° I, IV и VII, т. е. циклов с trimetilsilylэтиленовой группой и диметильными, метилфенильными и дифенильными заместителями у остальных атомов кремния (рис. 5).

Полимеризация IV и VII протекает быстро; за первые 10 мин. выход образующихся полимеров достигает максимального значения 67 и 82% и $\eta_{ud}=0,20$ и 0,41 соответственно.

Полимеризация I за 10 мин. проходит на 53%, затем выход постепенно увеличивается и через 1 час от начала процесса становится равным

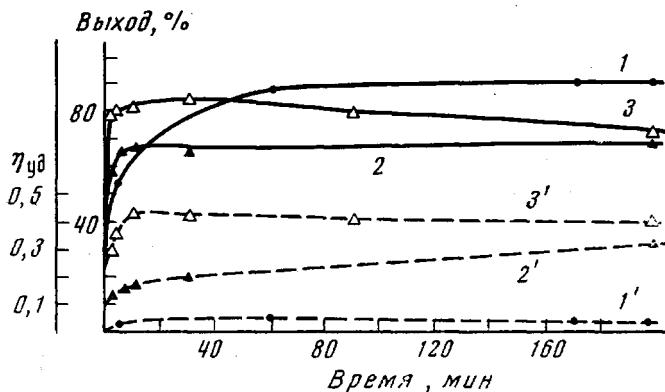


Рис. 5. Зависимость выхода (I–3) и η_{ud} (I'–3') полимеров на основе I (I, I'), IV (2, 2') и VII (3, 3')

90%, но вязкость полимера незначительна ($\eta_{ud}=0,05$) и остается постоянной в течение всего процесса полимеризации. Это, вероятно, и дает возможность прохождения процесса полимеризации до 90%-ной конверсии, в то время как в первых двух случаях из-за значительной вязкости такая возможность отсутствует.

Большая реакционная способность циклов с дифенилсилоановыми звеньями связана, вероятно, с индуктивным влиянием фенильных радикалов.

Синтез trimetildifенил-(trimetilsilylэтилен)циклотрисилюксана (IV). В четырехгоршую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, загружали 7,2 г trimetildifенилциклотрисилюксана и 2,8 г trimetilvinilsilana. При перемешивании добавляли 0,02 мл 0,1 н. раствора H_2PtCl_6 в ТГФ и медленно поднимали температуру. При 50° происходил резкий скачок температуры до 150°, смесь охлаждали до 70° и при этой температуре перемешивали в течение 5 час. После разгонки в вакууме выделяли фракцию с т. кип. 156°/2 тор, выход 6,3 г или 69%.

Trimetildifенилциклотрисилюксан получали гетерофункциональной конденсацией ди-(метилфенил)дисилюксан-1,3-диола и метилдихлорсилана по методике, описанной в работе [3].

Синтез trimetildifенил-(пентаметилдисилюксилэтилен)циклотрисилюксана (V) и trimetildifенил-(гентаметилтристисилюксилэтилен)циклотрисилюксана (VI). Соединения V и VI получали реакцией гидридного присоединения trimetildifенилвинилциклотрисилюксана к пентаметилдисилюксану и гентаметилтристисилюксану соответственно в присутствии H_2PtCl_6 аналогично вышеописанному синтезу соединения IV. Выход V при т. кип. 170–172°/2 тор — 62%, VI при т. кип. 210°/5 тор — 48%.

Полимеризация органосилюксанов. Полимеризацию проводили в блоке, в трехгоршой колбе, при перемешивании в токе аргона. Загруженный в колбу мономер вакуумировали при 1 тор в течение 1 часа, затем термостатировали при выбранной температуре и вносили микропипеткой 0,005 мол.% катализатора. В качестве катализатора использовали 1,2%-ный раствор полидиметилсиланолята тетраметиламмония в бензоле. Отбиравших пробах определяли η_{ud} 1%-ного раствора в бензоле и содер-

жание полимера методом ГПХ на колонке высотой 1000 и диаметром 10 м.м., наполненной набухшим в бензоле сополимером стирола с 2% дивинилбензола. Содержание гель-фракций определяли экстракцией пробы бензолом в приборе Сокслета.

Экстракт, полученный обработкой кислолом гелеобразного полимера из II перегоняли и исследовали его первую фракцию методом ГЖХ; было найдено небольшое количество гексаметилдисилоксана.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Н. Г. Василенко, Ж. общ. химии, 45, 2444, 1975.
2. Т. В. Курлова, Диссертация, 1973.
3. К. А. Андрианов, В. М. Сидоров, Л. М. Хананашвили, Г. Д. Багратишвили, Г. В. Цицишвили, М. Л. Кантария, Докл. АН СССР, 158, 133, 1964.