

**ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ
ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАВИНИЛЦИКЛОТРАСИЛОКСАНА
С ТЕТРАМЕТИЛЦИКЛОТРАСИЛОКСАНОМ**

**Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, С. Д. Юльчевская,
О. Д. Сутина, В. А. Чудакова, Ю. А. Димант**

Для современной техники представляют большой интерес олигомеры, способные превращаться в твердые или эластичные материалы. В качестве исходных веществ для этой цели используют, в частности, соединения, содержащие группировки $\equiv\text{Si}-\text{H}$ и $\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$, позволяющие осуществлять отверждение за счет реакции гидросилилирования. Полимеры, полученные таким образом, в отверженном состоянии содержат этиленовые мостики между атомами кремния, что придает им ряд ценных свойств.

Недавно появились работы [1–3] по гидридному полиприсоединению тетраметилтетравинилциклотрасилюксана (ТМВЦС) к тетраметилциклотрасилюксану (ТМЦС) и α,ω -дигидрополидиметилсилюксанам в присутствии $\text{H}_2\text{Pt}+\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Были получены регулярно-построенные сетчатые полиорганициклоарбосилюксаны, разветвляющиеся группами в которых являются полифункциональные циклические соединения.

Работы по гидросилилированию полифункциональных циклоорганициллюксанов в присутствии радикальных инициаторов отсутствуют, хотя имеется сообщение о получении соответствующих аддуктов в присутствии перекиси третичного бутила для тетраметилдисилилана [4].

В настоящей работе исследовали возможность получения твердых полимеров на основе ТМВЦС и ТМЦС в присутствии перекиси дикумила, закономерности этой реакции, а также некоторые свойства образующихся полимеров.

Изменение количества исходных циклосилюксанов в процессе теломеризации:

1, 1' — ТМЦС, 2, 2' — ТМВЦС; мольное соотношение ТМЦС : ТМВЦС = 1 : 1 (1, 2) и 0,25 : 1 (1', 2')

Синтез полимеров осуществляли нагреванием смеси исходных соединений в вакуумированных ампулах при 115–120° в присутствии 0,2 вес.% перекиси дикумила.

На рисунке представлены скорости расходования компонентов в процессе образования полимера при их начальных мольных соотношениях ТМВЦС : ТМЦС = 1 : 1 и 1 : 0,25. Как видно, расход ТМВЦС в обоих случаях значительно выше, чем ТМЦС. В полимере, полученном при эквимольном начальном соотношении компонентов, не вошедший в реакцию силюксан (ТМЦС) составляет по окончании процесса 9% от массы полимера. При исходном соотношении ТМВЦС : ТМЦС = 1 : 0,25 продукт реакции не содержит не вошедших в реакцию циклосилюксанов.

Полученные полимеры представляют собой оптически прозрачные, бесцветные, стеклообразные продукты, не растворяющиеся в ароматических углеводородах, CCl_4 , ацетоне, DMCO , формамиде.

В процессе реакции могли образоваться продукты гомополимеризации ТМВЦС. Специальными опытами было показано, что продукт гомополимеризации ТМВЦС хорошо растворим в ароматических углеводородах, этиловом эфире, ацетоне. Отсутствие растворимых компонентов при взаи-

модействии ТМВЦС и ТМЦС свидетельствует о том, что образование гомополимера не происходит.

В ИК-спектрах полимеров присутствует интенсивный пик с максимумом при 1090 cm^{-1} , характеризующий тетрасилоксановый цикл, что свидетельствует о том, что в условиях полимеризации цикл сохраняется. Это согласуется с данными работы [5], где было показано, что полярность и большая энергия силоксановой связи затрудняют ее гомолитическое расщепление с образованием свободных радикалов SiO^\cdot и Si^\cdot .

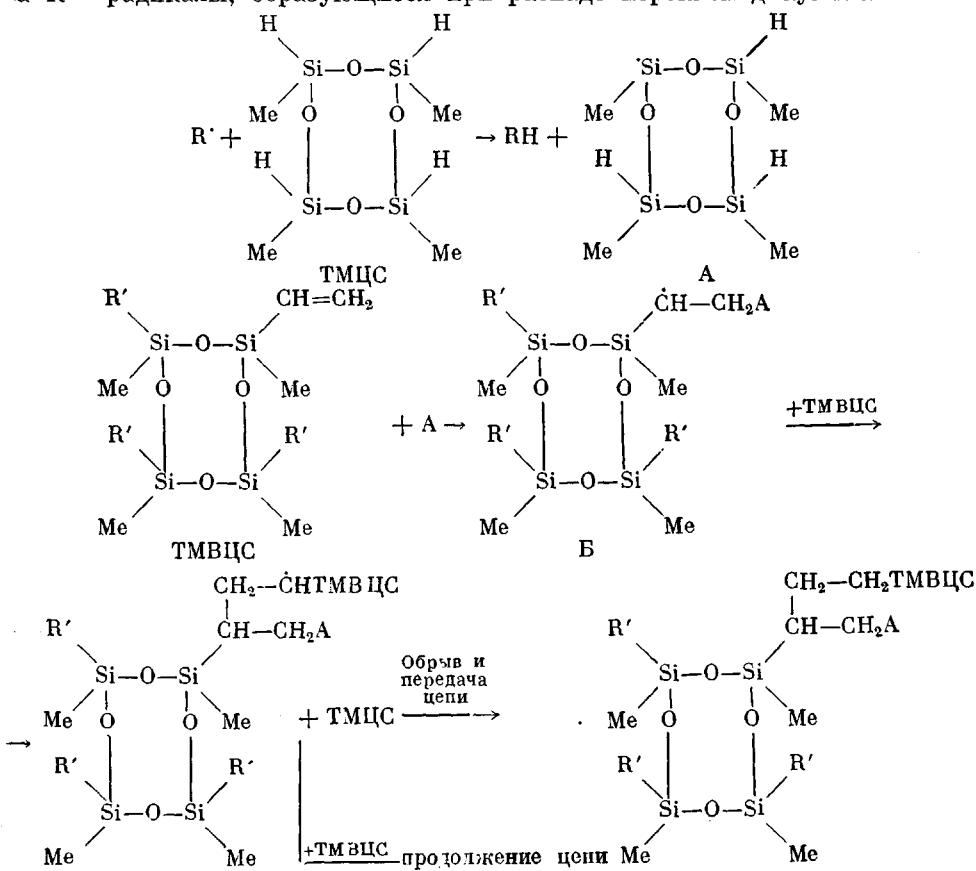
В ИК-спектрах образцов полимеров (ТМВЦС : ТМЦС = 1 : 0,25) имеется полоса поглощения в области 2170 cm^{-1} , присущая валентным колебаниям связи $\text{Si}-\text{H}$, полоса 1620 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$, полосы при 2970 и 3020 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 -группировке [6]. При этом, как видно из приведенных ниже данных по относительному изменению оптических интенсивностей полос поглощения связей $\text{Si}-\text{H}$ (2170 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ (1620 cm^{-1}) относительно максимума 2970 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$ в CH_3 -группировке), к моменту окончания реакции в полимере остается 25% двойных связей и 60% связей от их исходного количества.

Мольное соотношение ТМВЦС:ТМЦС 1:1 1:0,25

Отношение интенсивностей полос:

$1620\text{ cm}^{-1}/2970\text{ cm}^{-1}$	3,2	3,0
$2170\text{ cm}^{-1}/2970\text{ cm}^{-1}$	1,6	1,6

Как и следовало ожидать, взаимодействие силоксанов ТМВЦС и ТМЦС в присутствии перекиси дикумила происходит по схеме, отличной от полиприсоединения этих компонентов в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3], где к моменту окончания реакции не остается двойных $\text{C}=\text{C}$ и $\text{Si}-\text{H}$ -связей. Можно предложить следующую схему процесса, где $\text{R}'=\text{CH}_2=\text{CH}-$, а R^\cdot — радикалы, образующиеся при распаде перекиси дикумила



Из схемы видно, что образование полимеров в присутствии перекиси дикумила представляет собой реакцию теломеризации. Радикалы, образовавшиеся при термолизе перекиси, отрывают атом водорода от ТМЦС; образующийся при этом радикал А присоединяется по двойной связи ТМВЦС, инициируя реакцию радикального присоединения. Обрыв и передача цепи осуществляется при взаимодействии растущего радикала с ТМЦС.

Поскольку в реакции участвуют полифункциональные олигомеры, образовавшиеся на этой стадии макромолекулы могут вновь участвовать в реакции присоединения, что приводит в конечном счете к полимерам сетчатой структуры, содержащим в качестве центров разветвлений органоциклотетрасилоксановые звенья и изобутиленовые мостики между узлами сетки, в отличие от этиленовых мостиков в случае гидридного полиприсоединения в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Наличие третичного атома углерода в полученных полимерах может способствовать их более легкому окислению при повышенных температурах.

Изучение термоокислительной стабильности полимеров показало, что начало потерь в весе при нагревании их на воздухе со скоростью 4,5 град/мин наблюдается при 170° , а 10%-ная потеря в весе — при 310° , в то время как для полимера, полученного в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3] начало потерь в весе наблюдается при 260° , а 10%-ная потеря в весе — при 460° .

Исходные вещества. ТМВЦС получали гидролизом метилвинилилдихлорсилана [7] и выделяли ректификацией; т. кип. $83-84^\circ/5 \text{ tor}$; $n_D^{20} 1,4340$. ТМЦС также получали по методике [7]; т. кип. 134° , $n_D^{20} 1,3890$.

Реакцию полимеризации проводили при $115-120^\circ$, в стеклянных ампулах, предварительно откаченных и запаянных; продолжительность 25–30 час. Об оптимальном времени полимеризации судили по прекращению потери в весе при сушке образцов в вакууме.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Цвет-104», с катарометром (200° , 160 ma) и колонкой длиной 2 м, диаметром 3 мм; сорбент — хромосорб, неподвижная жидкая фаза — полиэтиленгликоль (10%); скорость подачи гелия 40 ml/min .

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе при скорости нагревания образца 4,5 град/мин. ИК-спектры снимали на спектрометре ИКС-14А, в виде эмульсии во фторированном вазелиновом масле.

Кинетические измерения проводили на высокотемпературных весах Мак-Бена, снабженных кварцевой пружиной, в вакууме 10^{-4} tor [8].

Институт химии
АН СССР

Поступила в редакцию.
31 XII 1975.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, Высокомолек. соед., A16, 1765, 1974.
2. В. Ю. Левин, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Е. А. Любавская, А. П. Малыхин, Высокомолек. соед., A16, 1951, 1974.
3. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, Высокомолек. соед., A16, 345, 1974.
4. J. V. Urenovitch, R. West, J. Organomet. Chem., 3, 138, 1965.
5. Химия и технология кремнийорганических эластомеров, под ред. В. О. Рейхсфельда, «Химия», 1973, стр. 11.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 55, 483.
7. К. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии. Кремний, «Наука», 1968, стр. 401.
8. Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, Н. А. Сенина, С. С. Зислина, Высокомолек. соед., A14, 238, 1972.