

УДК 541.64:547.4'128

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-ОБМЕННОЙ РЕАКЦИИ
ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С
 α,ω -ДИОКСИДИМИТИЛСИЛОКСАНАМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФОР В ОРГАНИЧЕСКОМ РАДИКАЛЕ**

**[*Андранинов К. А.*, *Жданов А. А.*, *Курашева Н. А.*,
Гутейникова Л. И.]**

Изучена полимеризационно-обменная реакция между гексаметилциклотрисилоксаном и α,ω -диоксидиметилсилоксанами, содержащими фосфор в органическом радикале, в присутствии катализатора — триметилсиланолята натрия. Показано, что при проведении реакции в массе при различных температурах и концентрациях катализатора образуются нерастворимые полимеры за счет развития побочной реакции. При проведении этой же реакции в присутствии 100% растворителя и температуре 50° удается получить растворимые полимеры невысокой вязкости.

Известно [1], что между протоном гидроксильной группы триметилсиланола и катионом натрия в триметилсиланоляте натрия происходит реакция быстрого обмена. Эту реакцию широко используют при полимеризации органоциклосилоксанов [2, 3] с органическими диолами, органоспироциклосилоксанов [4, 5] с α,ω -диоксидиметилсилоксанами, поликлинических соединений [6] с α,ω -диоксидиметилсилоксанами в присутствии щелочных катализаторов. При этом считают, что молекула линейного α,ω -диоксидиметилсилоксана или органического диола может обменивать протон гидроксильной группы на катион щелочного металла, приобретая каталитическую активность при раскрытии циклов.

Таблица 1

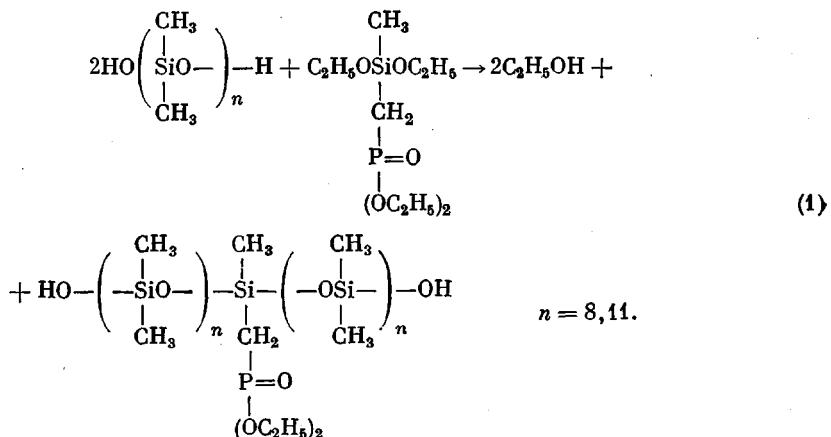
Свойства продуктов конденсации, полученных по схемам I и II

<i>n</i> в исход- ном диоле	ОН-группы, % *	Элементный анализ, % *				Соотношение протонов $\text{CH}_3-\text{Si} : \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ *
		C	H	P	Si	
4	4,62	32,90	7,92	3,78	30,61	25,5:6/26,2:5
	4,04	32,19	8,58	3,82	30,73	
8	2,98	—	—	—	—	12:1/12:1
	2,40	—	—	—	—	
11	1,98	32,68	8,26	1,64	33,46	11,8:1/11,3:1
	1,83	32,33	8,03	1,67	34,62	
4	2,2	34,10	7,96	5,07	26,93	— —
	1,6	34,03	7,93	5,86	26,46	

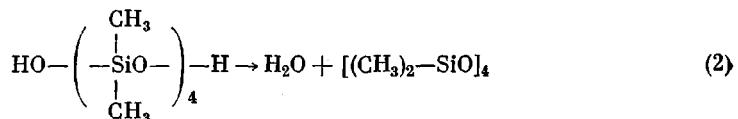
* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

В настоящей работе изучали полимеризационно-обменную реакцию между гексаметилциклотрисилоксаном (ГМЦТС) и α,ω -диоксидиметилсилоксантами, содержащими фосфор в органическом радикале.

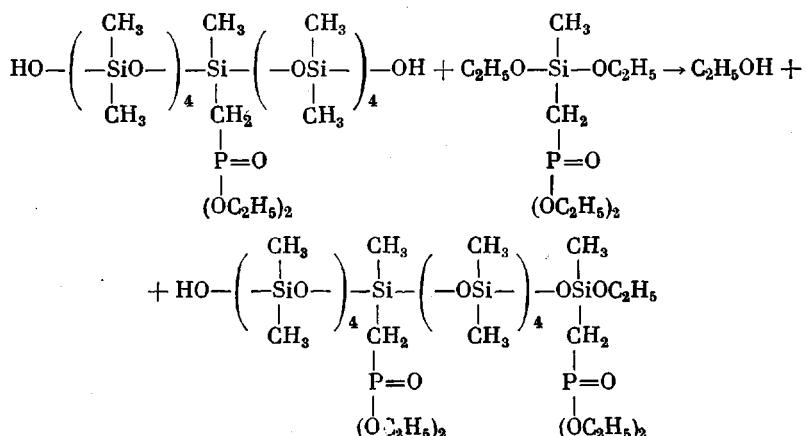
Исходные фосфорсодержащие олигомеры были получены реакцией α,ω -диоксидиметилсилоксанов с диэтиловым эфиром (метилдиэтилоксисилил) метилфосфоновой кислоты. Было установлено, что если в исходном α,ω -диоксидиметилсилоксане значение n составляет 8 или 11, то реакция протекает по схеме (1)



При использовании α,ω -диоксидиметилсилоксана с $n=4$ в зависимости от условий реакции она протекает по-разному. При температуре 75°, остаточном давлении 2 тор и времени реакции 13 час. происходит образование α,ω -диоксидиметилсилоксана, содержащего фосфор в органическом радикале по схеме (1). Если время реакции увеличивать до 28 час., а температуру понизить до 60° (2 тор), то в отгонных от реакционной смеси продуктах наряду с этиловым спиртом, по данным хроматографии, был обнаружен октаметилциклотетрасилоксан. Очевидно, в этом случае процесс осложняется побочной конденсацией исходного α,ω -диоксидиметилсилоксана



Вследствие возникающего избытка диэтилового эфира (метилдиэтилоксисилил) метилфосфоновой кислоты может происходить этерификация концевых гидроксильных групп образовавшегося олигомера



В табл. 1 приведены некоторые характеристики полученных исходных олигомеров.

Полимеризационно-обменную реакцию ГМЦС с α,ω -диоксидиметилсилоксанами, содержащими фосфор в органическом радикале, проводили как в массе, так и в толуольном растворе, в присутствии в качестве катализатора триметилсиланолята натрия.

Из табл. 2 видно, что независимо от температуры реакции в интервале 55–100° и в диапазоне концентраций катализатора 0,1–0,05 вес. % (от веса реакционной смеси в расчете на активный натрий) процесс заканчивается гелеобразованием. При концентрации катализатора 0,01 вес. % реакция не протекает.

На первых ступенях процесса α,ω -диоксидиметилсилоксан вступает в реакцию за счет быстрого обмена между протоном гидроксильной группы

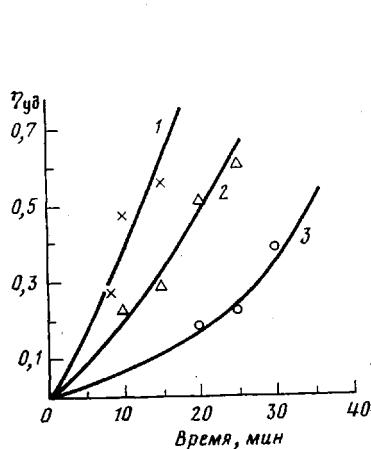


Рис. 1

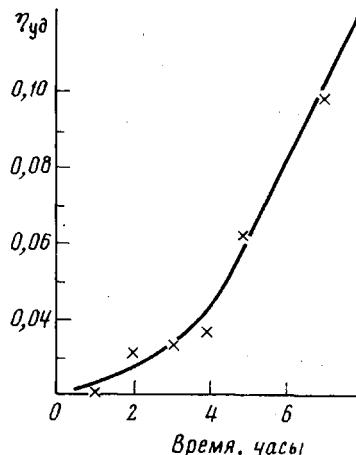
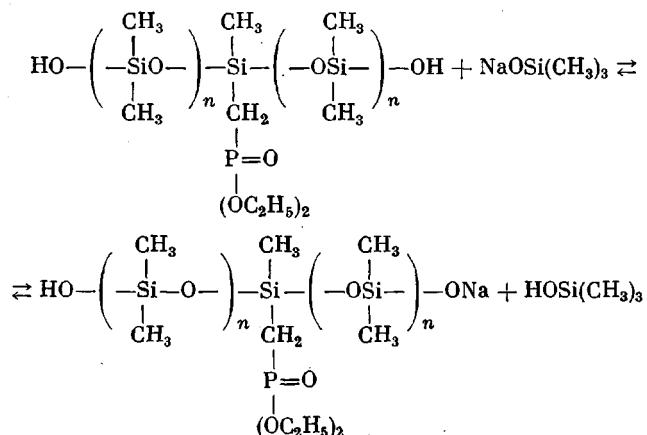


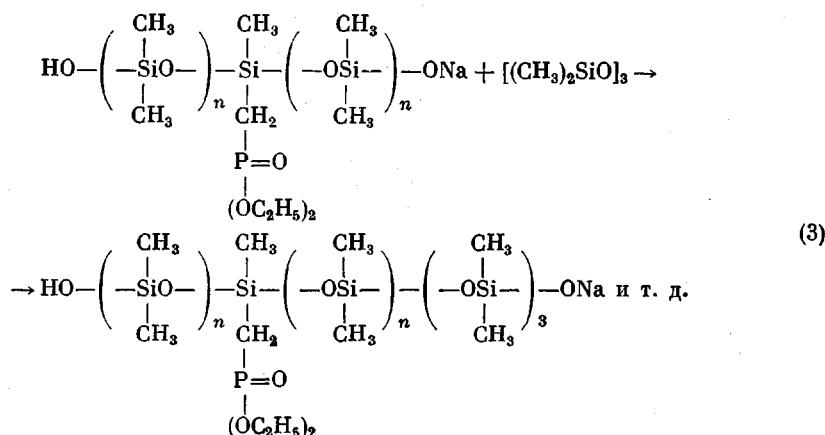
Рис. 2

Рис. 1. Изменение η_{ud} 1%-ного раствора полимера в ходе полимеризационно-обменной реакции в присутствии 0,05 вес.% катализатора: 1 – 70, 2 – 60, 3 – 55°. Мольное соотношение ГМЦС : диол 40 : 1, $n=11$

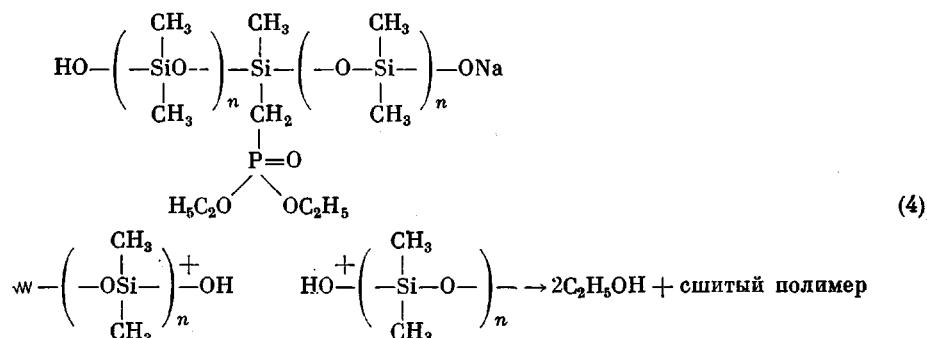
Рис. 2. Изменение η_{ud} 1%-ного раствора полимера в ходе реакции α,ω -дигидроксидиметилсилоксана с $n=30$ и дистиллового эфира (метилдистоксисилил)метилфосфоновой кислоты

и катионом силанолятной группы триметилсиланолята натрия, который приводит к образованию силанолятной группы у α,ω -диоксидиметилсилоксана, что позволяет α,ω -диоксидиметилсилоксану принимать участие в раскрытии цикла по следующей схеме:





Быстрое гелеобразование в этой реакции мы объясняем тем, что образующиеся полимерные молекулы типа приведенных на схеме (3) или им подобные реагируют либо между собой, либо с исходным α,ω -диоксидиметилсилоксаном.



с выделением этилового спирта и образованием поперечных стиков, приводящих к нерастворимым продуктам.

На рис. 1 приведена зависимость удельной вязкости 1%-ного раствора полимера от времени реакции при различных температурах и концентра-

Таблица 2

Полимеризационно-обменная реакция ГМЦС с α,ω -диоксидиметилсилоксантами, содержащими фосфор в органическом радикале
(Весовое соотношение компонентов 40:1, реакция в масце)

T, °C	Диол (2n+1)	Количество катализатора, % от веса смеси на активный Na	Время гелеобразования, мин.	$\eta_{\text{уд}}$	Содержание гель-фракций, %
100	17	0,10 *	20	1,44	—
100	17	0,10	6	1,13	—
100	17	0,01	93	Реакция не идет	—
70	23	0,10	5	0,24	57,7
70	23	0,05	15	0,56	63,2
70	23	0,01	160	Реакция не идет	—
60	23	0,10	20	0,35	70,9
60	23	0,05	20	0,52	68,2
55	23	0,10	35	0,68	—
55	23	0,05	30	0,39	—

* В растворе в толуоле.

ции катализатора 0,05 вес.%. Из рисунка видно, что независимо от температуры реакции кривые нарастания вязкости во времени имеют вид, характерный для процесса, заканчивающегося гелеобразованием. С увеличением температуры реакции увеличивается скорость гелеобразования.

Хроматографическое исследование растворимой части полимера показало наличие в жидкой фазе этилового спирта, что может служить подтверждением высказанного предположения о протекании реакции по схеме (4).

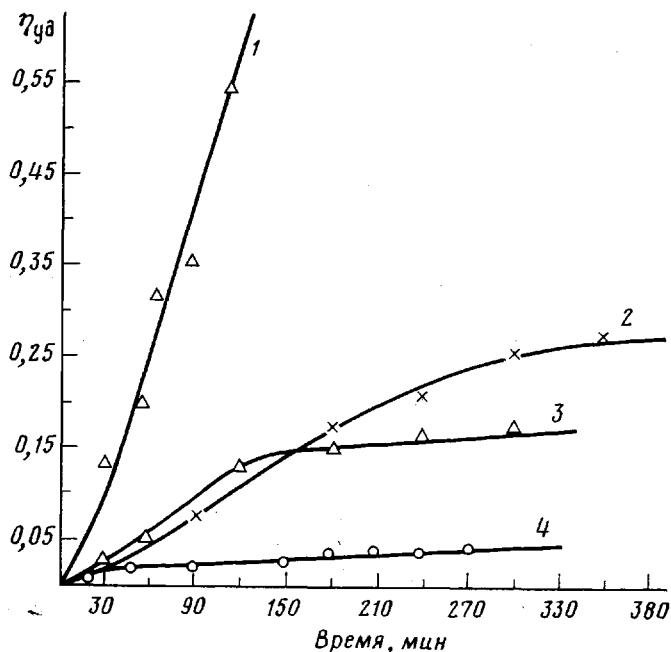
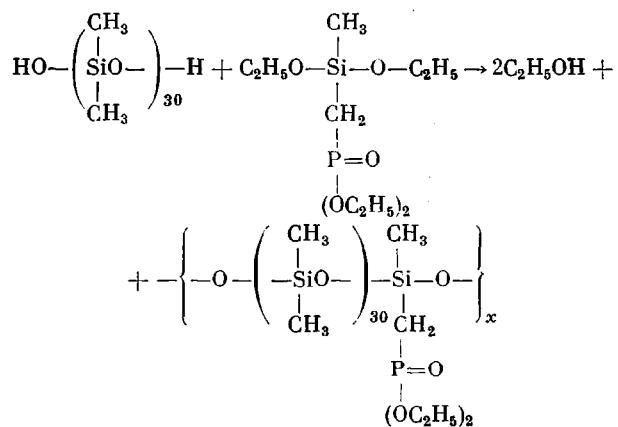


Рис. 3. Изменение η_{sp} 1%-ного раствора полимера в ходе полимеризационно-обменной реакции, проводимой в толуоле при 50° и концентрации катализатора 0,05 вес.%. Мольное соотношение ГМЦТС : диол 40 : 1 (1-3) и 10 : 1 (4); количество толуола 50 (1) и 100% от веса исходных реагентов (2-4). Значения n : 1, 3 - 11; 2-4: 4 - 9

При попытке провести поликонденсацию α,ω -диоксидиметилсилооксана с $n=30$ и диэтилового эфира (метилдиэтоксисилил) — метилфосфоновой кислоты



было установлено, что при температуре 100° через 9 час. происходит образование нерастворимого продукта. Кривая изменения вязкости во вре-

мени приведена на рис. 2. По-видимому, и в этом случае поликонденсация протекает более сложно по сравнению со схемой. Этот опыт также может служить подтверждением высказанного выше предположения о протекании побочной реакции по этоксильным группам у атома фосфора в процессе полимеризационно-обменной реакции ГМЦТС с α , ω -диоксидиметилсилоксаном, содержащим фосфор в органическом радикале.

Мы также проводили полимеризационно-обменную реакцию ГМЦТС с α , ω -диоксидиметилсилоксаном, содержащим фосфор в органическом радикале, в растворе толуола при температуре 50° в присутствии 0,05% trimetilsilanolyta натрия от веса реакционной смеси (рис. 3). В результате проведения этой реакции в растворе было установлено, что в присутствии 50% растворителя (от веса реакционной смеси, кривая 1, рис. 3) она протекает так же, как в массе. В присутствии 100% растворителя (кривые 2–4, рис. 3) через определенные промежутки времени вязкость перестает изменяться и образуются растворимые полимеры с невысокой удельной вязкостью (0,03–0,28). Следует отметить, что величина η_{ud} зависит от соотношения исходных компонентов: чем выше содержание в исходной смеси ГМЦТС, тем выше значения η_{ud} .

Диэтиловый эфир (метилдиэтоксилил)метилфосфоновой кислоты получен по методике [7]; т. кип. 118–120°/2 тор, n_D^{25} 1,4266. α , ω -Диоксидиметилсилоксаны получали по методике [8] и перегоняли в вакууме; т. кип.: $n=4$ –111–113°/4 тор; $n=-8$ –157–158°/2 тор; $n=11$ –183–186°/1 тор. ГМЦТС – т. кип. 133–134°, т. пл. –64,5°. $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$ был получен по методике [9] и сублимирован.

Конденсация α , ω -диоксидиметилсилоксанов с диэтиловым эфиром (метилдиэтоксилил)метилфосфоновой кислоты. Смесь исходных продуктов в мольном соотношении 2:1 загружали в колбу и нагревали при температуре 60–75°/2 тор в течение 13–28 час., улавливая выделяющиеся летучие продукты. В ходе конденсации определяли содержание гидроксильных групп. По окончании реакции продукты реакции вакуумировали до постоянного веса. Свойства синтезированных продуктов приведены в табл. 1.

Полимеризационно-обменная реакция ГМЦТС с α , ω -диоксидиметилсилоксана-ми, содержащими фосфор в органическом радикале. Смесь исходных продуктов в мольном соотношении 40:1, например 3 г ГМЦТС и 0,63 г диола с $n=11$, нагревали в реакционной колбе, помещенной в терmostатированную баню, в интервале температур 55–100° при содержании катализатора $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$ 0,1; 0,05 и 0,01 вес.%. В ходе реакции у получаемых полимеров определяли вязкость 1%-ного раствора их в толуоле и содержание гель-фракции. Данные приведены в табл. 2.

Реакцию в присутствии толуола проводили при мольном соотношении ГМЦТС: фосфорсодержащий диол 40:1 и 10:1 при 50° и концентрации $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$ 0,05 вес. %.

Для пересажденного полимера, полученного в присутствии 100% растворителя при соотношении ГМЦТС:диол 40:1 с $\eta_{ud}=0,58$ было найдено, %: C 32,36; H 8,06; Si 37,06; P 0,50%. Вычислено, %: C 32,47; H 8,09; Si 37,36; P 0,30%.

ПМР-спектры были записаны для 20%-ных растворов веществ в CCl_4 на приборе Perkin – Elmer R-20 на частоте 60 МГц. В качестве внутреннего эталона использовали тетраметилсиликан.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. И. Чернышев, В. А. Темниковский, В. В. Ястребов, В. М. Копылов, Теорет. и эксперим. химия, 5, 678, 1975.
2. К. А. Андрианов, В. М. Копылов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашвили, Высокомолек. соед., A18, 1714, 1976.
3. К. А. Андрианов, В. М. Копылов, Докл. АН СССР, 233, 854, 1977.
4. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Бурлова, Б. А. Астапов, Авт. свид. 529181, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 35, 62.
5. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Бурлова, Докл. АН СССР, 236, 873, 1977.
6. К. А. Андрианов, Г. В. Когрелев, Е. А. Жданова, Т. В. Стрелкова, Н. И. Панков, Докл. АН СССР, 233, 349, 1977.
7. Е. Ф. Бугеренко, Е. А. Чернышев, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 286.

8. K. A. Андрианов, В. В. Астахин, В. К. Пыжов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962,
2243.
9. J. F. Hyde, O. K. Johannson, W. H. Daut, R. F. Fleming, H. B. Laudenslager,
M. P. Roche, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5615, 1953.
-

ON POLYMERIZATION-EXCHANGE REACTION OF ORGANOCYCLOSILOXANES
WITH α , ω -DIOXYDIMETHYLSILOXANES CONTAINING PHOSPHORUS
IN ORGANIC RADICAL

Andrianov K. A., Zhdanov A. A., Kurasheva N. A., Kuteinikova L. I.

Summary

Polymerization-exchange reaction between hexamethylcyclotrisiloxane and α , ω -dioxydimethylsiloxanes containing phosphorus in organic radical is studied in the presence of catalyst – sodium trimethyl silanolate. It is shown that when carrying out reaction in bulk, at different temperatures and concentrations of catalyst, insoluble polymers are formed due to development of side reaction. When carrying out the same reaction in presence of 100% solvent and temperature of 50°, one succeeds in obtaining soluble polymers of moderate viscosity.
