

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ  
В ПРИСУТСТВИИ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ГРАФИТА СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

*Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М., Днепровская Л. С.,  
Новиков Ю. Н., Волгин М. Е.*

Изучена реакция полимеризации октаметилциклотетрасилоксана и гексаметилциклотрисилоксана на слоистых соединениях графита с К и Li состава  $C_8K$ ,  $C_{24}K$ ,  $C_{36}K$  и  $C_8Li$ . Исследована зависимость конверсии октаметилциклотетрасилоксана и выхода полимера от времени при проведении реакции в блоке в присутствии  $C_{24}K$ . На основе данных по стабильности полидиметилсилоксанов в растворе в толуоле, термогравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализа высказано предположение о циклическом строении макромолекул. Рассмотрена возможная схема реакции.

Слоистые соединения графита (ССГ) со щелочными металлами представляют собой продукты внедрения атомов щелочного металла между углеродными сетками графита [1], при этом происходит перенос электронов от атомов щелочного металла на слой графита. Таким образом, эти соединения состоят из чередующихся отрицательно заряженных углеродных сеток графита и монослоев частично ионизированных атомов щелочного металла. Это делает их близкими по электронной структуре ароматическим анион-радикалам, каталитическая активность которых в реакции полимеризации органических мономеров хорошо известна [2, 3]. Это обстоятельство, возможность регулирования величины отрицательного заряда на сетках графита введением различных щелочных металлов либо различного количества щелочного металла, строго фиксированное расстояние между углеродными сетками графита в ССГ и нерастворимость этих соединений привлекли к ним внимание как к гетерогенным катализаторам анионной полимеризации органических мономеров [4—10]. Эти соединения могут быть использованы в качестве катализаторов полимеризации органоциклосилоксанов, так как их своеобразная анионная природа и нерастворимость позволяют ожидать, что образующиеся полиорганосилоксаны не будут содержать активных концевых групп, значительно снижающих термическую стабильность полимеров.

Ранее мы кратко сообщали первые результаты по полимеризации органоциклосилоксанов в присутствии ССГ со щелочными металлами [11, 12]. В настоящей работе приведены данные подробного исследования полимеризации октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) и гексаметилциклотрисилоксана ( $D_3$ ) в присутствии ССГ с К и ССГ с Li.

Все работы проводили в атмосфере сухого чистого аргона.  $D_3$  и  $D_4$  сушили кипячением над гидридом кальция в течение 8 час и затем перегоняли в токе аргона. В работе использовали завалевский графит с содержанием золы <0,1%.

**Синтез  $C_8K$ .** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружали графит и сушили 2 час при  $150^\circ$ , пропуская аргон. Затем при  $100-110^\circ$  при интенсивном перемешивании вводили мелкими порциями калий. Смесь перемешивали 1 час, охлаждали и переносили в сосуд Шленка. Аналогично получали все ССГ с К и Li. Загрузки

Таблица 1

**Загрузка реагентов, условия синтеза и данные рентгенографического исследования ССГ с К и ССГ с Li**

ССГ	Навеска, г		Температура реакции, °С	Время реакции, час	Степень *	I <sub>c</sub> **	I <sub>c</sub> **
	графита	щелочного металла					
C <sub>8</sub> K	4,0	1,63	110	1	I	5,40	5,40
C <sub>24</sub> K	6,94	0,94	170	3	II	8,75	5,40
C <sub>36</sub> K	5,21	0,47	230-260	3,5	III	12,10	5,40
C <sub>6</sub> Li	2,00	0,19	200	0,5	I	3,71	3,71

\* Степень показывает число углеродных сеток графита, приходящихся на один слой щелочного металла.

\*\* I<sub>c</sub> — период идентичности, I<sub>c</sub> — толщина заполненного слоя.

Таблица 2

**Полимеризация Д<sub>4</sub> в блоке в присутствии ССГ в К (10 г Д<sub>4</sub>, 115°)**

Катализатор	[Д <sub>4</sub> ] : [кат] *	Время реакции, час	Выход полимера, %		[η] ***, дл/г		M̄ · 10 <sup>-5</sup> ****	
			А **	Б	А	Б	А	Б
C <sub>8</sub> K	45,54	6	70	72	0,78	0,82	1,87	1,98
	75,90	6	68	68	1,77	1,56	4,56	3,98
	151,80	6	76	72	2,07	2,06	5,41	5,38
	303,60	6	80	77	2,72	2,36	7,28	6,34
	151,80	2	56	51	1,20	1,15	2,99	2,86
	151,80	4	80	73	2,54	2,45	6,76	6,50
	151,80	8	78	73	2,22	1,87	5,84	4,84
C <sub>24</sub> K	78,74	6	74	74	1,33	1,33	3,35	3,35
	157,48	6	73	71	1,99	1,83	5,18	4,73
	314,95	6	75	75	3,05	3,20	8,24	8,69
	648,08	6	75	72	3,15	3,12	8,54	8,45
	157,48	2	50	50	2,25	2,05	5,92	5,35
	157,48	4	80	80	1,28	1,20	3,21	2,99
	157,48	8	83	83	1,50	1,20	3,81	2,99
C <sub>36</sub> K	79,48	6	80	78	1,90	1,95	4,93	5,07
	199,41	6	76	76	1,70	1,75	4,37	4,51
	401,19	6	79	76	2,35	2,40	6,21	6,35
	802,38	6	72	64	1,68	1,77	4,31	4,56
	265,35	2	62	63	2,03	1,90	5,30	4,93
	265,35	6	82	82	1,54	1,80	3,92	4,65
	265,35	8	65	62	1,33	1,58	3,35	4,03

\* Мольное соотношение.

\*\* Дезактивированный (А) и недеактивированный (Б) полимер.

\*\*\* Определяли в толуоле при 25°.

\*\*\*\* Рассчитано по [η] = 0,11 · 10<sup>-4</sup> M<sup>0,92</sup>.

реагентов, условия синтеза и данные рентгенографического исследования катализаторов приведены в табл. 1.

Полимеризация Д<sub>4</sub>. Трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и краном для ввода аргона, вакуумировали и прогревали в пламени горелки для удаления влаги. Затем в токе аргона помещали в нее 10 г (3,37 · 10<sup>-2</sup> моля) Д<sub>4</sub>, навеску ССГ с К и смесь нагревали при 115° \*. По окончании реакции брали навески реакционной смеси (по 2 г) и растворяли каждую в 100 мл сухого толуола. Один из растворов дезактивировали (СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl (0,004%), фильтровали и полимер осаждали метанолом. Другой раствор фильтровали, фильтрат кипятили 2 час, и полимер осаждали метанолом. Полимеры сушили 24 час при 70° и давлении 1,5 тор. Аналогично проводили и другие опыты. Загрузки реагентов, выходы и характеристические вязкости полимеров приведены в табл. 2, 3. Хроматографический анализ реакционной смеси проводили на хроматографе ЛХМ-8М и «Хром-4», колонка 2 м, носитель — Хромсорб-ИВ, фаза SE-30 (15%).

\* Время нагревания и мольное соотношение Д<sub>4</sub> : ССГ с К приведены в табл. 2.

Полимеризация  $D_3$  на ССГ с К и ССГ с Li

Катализатор	Вес катализатора, г	Вес $D_3$	$[D_3]^*$ [кат]	Растворитель (объем, мл)	$T^\circ$	Время реакции, час	Выход, %		$[\eta]$ , дл/г		$\bar{M} \cdot 10^{-5}$	
							А **	Б	А	Б	А	Б
$C_8K$	0,05	3	36	—	20	3,0	Реакция не прошла					
	0,10	6	36	—	78	3,0	42	—	0,33	—	0,66	—
	0,01	15	912	—	70	3,0	84	83	1,55	1,60	3,95	4,09
	0,11	6	33	Толуол (6)	20	3,0	Реакция не прошла					
	0,11	6	33	Толуол (6)	40	2,5	—	62	—	0,70	—	1,63
$C_6Li$	0,04	3	27	Бензол (6)	20	2,0	Реакция не прошла					
	0,04	3	27	Бензол (6)	80	2,0	Реакция не прошла					
	0,08	3	27	ТГФ (6)	20	7,0	94	89	0,84	0,80	2,03	1,93

\* Мольное соотношение.

\*\* Деактивированный (А) и недеактивированный (Б) полимер.

Исследование полимеризации  $D_4$  на ССГ с К показало, что реакция протекает с достаточной скоростью лишь при  $100^\circ$ . Было изучено влияние времени реакции, состава и концентрации катализатора на выход полимера и его молекулярную массу (табл. 2). Было найдено, что имеется много общего между каталитическим действием ССГ с К и обычных нуклеофильных катализаторов. Как видно из табл. 2, выход полимера через 2 часа

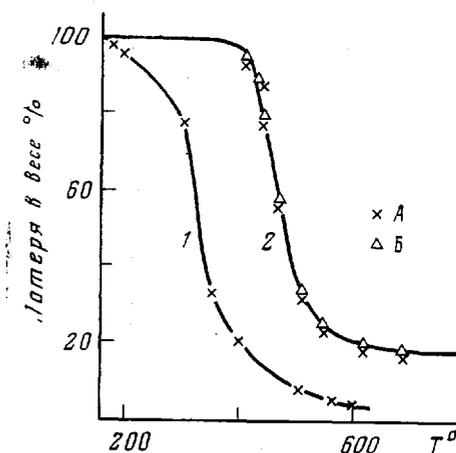


Рис. 1. Зависимость потери в весе от температуры для полиорганосилоксанов:

1 —  $[(CH_3)_2SiO]_n$ , полученный в присутствии  $(CH_3)_2SiOK$ ; 2 —  $[(CH_3)_2SiO]_n$ , полученный в присутствии  $C_8K$  (А — деактивированный полимер, Б — недеактивированный полимер)

составляет 50%, а через 4 часа достигает равновесного значения, не меняясь существенно в течение следующих четырех часов. Состав катализатора ( $C_8K$ ,  $C_{24}K$ ,  $C_{36}K$ ) и мольное соотношение  $D_4$  : [кат] практически не влияют на конечный выход полимера, и во всех случаях он соответствует равновесному выходу. Кроме того, молекулярная масса полимеров через 6 час при одинаковом мольном соотношении  $D_4$  : [кат] мало зависит от состава катализатора. Наряду с этим имеются и отличия в поведении ССГ с К как между собой, так и по сравнению с обычными нуклеофильными катализаторами. Так, молекулярная масса полимера мало зависит от мольного соотношения при полимеризации в присутствии  $C_{36}K$  и в интервале  $[D_4] : [кат] = 315-648$  для  $C_{24}K$ , тогда как в случае обычных нуклеофильных катализаторов и  $C_8K$  возрастает при увеличении  $[D_4] : [кат]$ . Кроме того, изучение зависимости молекулярной массы от времени полимеризации показало, что если в случае  $C_{24}K$  и  $C_{36}K$  молекулярная масса через

2 часа (когда выход не достиг еще равновесного) больше, чем после выхода реакции на равновесие, то в случае обычных нуклеофильных катализаторов и  $C_8K$  наблюдается увеличение молекулярной массы при приближении к равновесию.

Найденные зависимости указывают на существенное отличие в механизме действия  $CSi$  с  $K$  и типичных нуклеофильных катализаторов. Одна из возможных причин такого отличия может заключаться в гетерогенной природе  $CSi$  с  $K$ , когда полимеризация происходит на поверхности

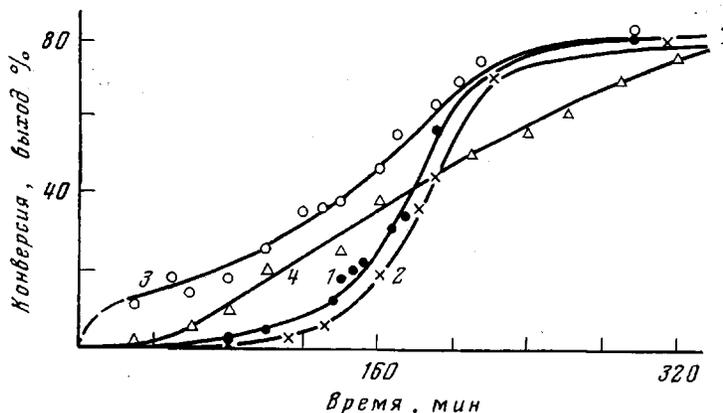


Рис. 2. Зависимость конверсии  $D_4$  и выхода полимера от времени при полимеризации  $D_4$  в присутствии  $C_{24}K$ . Полимеризация с «внешним эталоном» (кумол): 1 — конверсия  $D_4$ , 2 — выход полимера; полимеризация с «внутренним этаноном» (додекан): 3 — конверсия  $D_4$ , 4 — выход полимера

катализатора или между углеродными сетками графита. В этом случае щелочной металл не должен переходить в объем полимера.

Для выяснения вопроса, переходит ли калий из катализатора в полимер, проверяли стабильность этих полимеров при кипячении их разбавленных растворов в толуоле, поскольку известно [13], что в таких условиях полиорганосилоксаны с активными концевыми группами полностью деполимеризуются. Для этого сравнивали молекулярные массы и выходы полимеров, дезактивированных триметилхлорсиланом и пересажённых метанолом (дезактивированный полимер), с полимерами, которые не обрабатывали триметилхлорсиланом, а растворяли в толуоле (2—3%-ный раствор), кипятили 2 часа и затем осаждали метанолом (недезактивированный полимер). Как видно из табл. 2, выходы и молекулярные массы дезактивированных и недезактивированных полимеров мало отличаются. Кипячение в тех же условиях раствора 2 г полидиметилсилоксана в 50 мл толуола в присутствии 0,01 г  $C_8K$  приводит к полной деполимеризации полимера. Эти данные свидетельствуют о том, что если калий и присутствует в полимере, то в незначительном количестве.

На это же указывают данные ТГА полученных полимеров и анализ их на содержание калия. Как видно из рис. 1, кривые ТГА дезактивированных и недезактивированных полимеров практически совпадают и во всех случаях при  $400^\circ$  потери веса составляют  $\sim 5\%$ , тогда как для полимера, полученного в присутствии  $(CH_3)_3SiOK$ , потери веса при  $400^\circ$  составляют 80%. Рентгенофлуоресцентный анализ полимера с  $M=5,38 \cdot 10^5$  недезактивированного и пересажённого показал, что содержание в нем калия не превышает  $10^{-4}$  вес.%. Эта величина в  $\sim 100$  раз меньше, чем должно быть в линейном полимере с такой же молекулярной массой и с концевыми силоксанолятными группами.

Интересные особенности этой реакции обнаружены при исследовании зависимости конверсии  $D_4$  и выхода полимера от времени при проведении реакции в блоке в присутствии  $C_{24}K$ . Для нахождения этих зависимостей в процессе полимеризации отбирали пробы, в которых определяли выход полимера по сухому остатку и конверсию  $D_4$  методом ГЖХ. Определение конверсии  $D_4$  проводили как с использованием «внешнего эталона» (когда эталон — кумол вводили в отобранные пробы), так и с использованием «внутреннего эталона» (когда эталон — додекан вводили в реакционную колбу перед началом реакции). Поскольку реакция проводится в отсутствие растворителей, то в случае «внешнего эталона» уменьшение

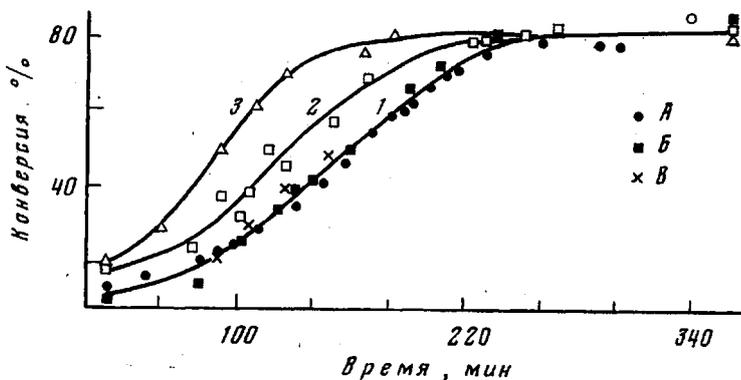
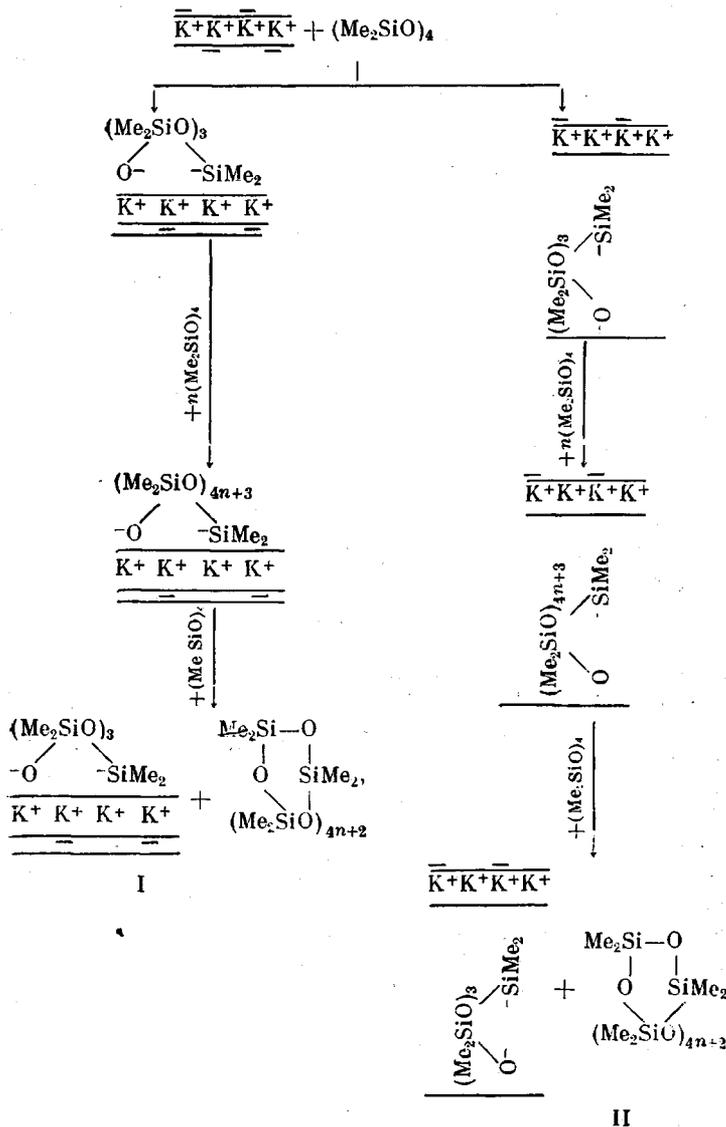


Рис. 3. Зависимость конверсии  $D_4$  от времени при полимеризации  $D_4$  при различных мольных соотношениях нафталина:  $C_{24}K$ :  
1: А — без нафталина, Б — 1,0 и В — 3,5 моль/моль; 2 — 20 моль/моль; 3 — на ССГ с К и нафталином состава  $C_{22}(C_{10}H_8)_0,5K$ .

концентрации  $D_4$  будет происходить только тогда, когда образовавшийся полимер появится в растворе, причем выход полимера в этом случае на всем протяжении реакции должен совпадать с конверсией  $D_4$ .

Как видно из рис. 2 (кривая 1), при проведении реакции с «внешним эталоном» процесс полимеризации включает длительный индукционный период (100—130 мин), в течение которого конверсия  $D_4$  достигает 5—10%, и быстрый процесс полимеризации, когда в течение 90 мин конверсия достигает 80%. Выход полимера близок к конверсии  $D_4$ . Наблюдаемый индукционный период может быть связан с тем, что на начальных стадиях полимеризации происходит адсорбция  $D_4$  на катализаторе, а образовавшийся полимер не переходит в объем. Чтобы проверить это предположение, мы провели реакцию по методу «внутреннего эталона». Поскольку при этом методе эталон присутствует с самого начала в реакционной смеси, то это позволяет следить за расходом  $D_4$  даже в том случае, если полимер не переходит в объем. Как видно из рис. 2 (кривая 3), концентрация  $D_4$  понижается с самого начала реакции, однако полимер начинает переходить в объем позже (рис. 2, кривая 4).

Весьма важным является вопрос о строении макромолекул такого полимера и о механизме полимеризации органоциклосилоксанов на ССГ с К. Учитывая природу катализатора, тщательность сушки и очистки мономера и то, что реакцию проводили в сухом и чистом аргоне, можно полагать, что в реакционной системе практически отсутствовали блокирующие и обрывающие цепь примеси. В таком случае все имеющиеся данные согласуются с предположением о циклическом строении макромолекул. Действительно, только в этом случае полимер может не содержать калия, не деполимеризоваться при кипячении в растворе толуола и вести себя в условиях ТГА так же, как линейный полимер с блокированными концевыми группами. Образование циклических макромолекул может происходить по следующей схеме:



По схеме I реакция протекает на поверхности ССГ, а по схеме II между углеродными сетками графита. Общей для обеих схем является стадия иницирования за счет переноса электронов с сеток графита на циклосилоксан с образованием дианиона. Рост цепи происходит за счет внедрения  $\text{D}_4$  по связи анион — графит, причем, согласно первой схеме, цикл должен предварительно адсорбироваться на поверхности катализатора, а по второй схеме — внедряться между сетками графита. Передача цепи в обоих случаях может происходить за счет образования циклополимера и десорбции его с катализатора, а активные группы остаются на гетерогенном катализаторе.

Мы попытались сделать выбор между двумя схемами, проводя реакцию в присутствии нафталина. Если полимеризация идет по первой схеме, то введение нафталина должно замедлять процесс за счет его лучшей адсорбции на ССГ, как это было показано Панайотовым и Ражковым при полимеризации стирола на ССГ с К [3, 4]. Если же реакция протекает по второй схеме, то введение нафталина может ускорить процесс, поскольку нафталин, проникая между сетками графита, раздвигает их до  $\sim 8-9 \text{ \AA}$ ,

что будет облегчать доступ туда цикла. Как видно из рис. 3, введение нафталина ускоряет реакцию. Это свидетельствует о том, что полимеризация  $D_4$  протекает в основном по схеме II. Об этом же свидетельствуют результаты полимеризации  $D_4$  в присутствии ССГ с К и нафталином (рис. 3), поскольку активность этого катализатора выше, чем ССГ с К. Возможность изменения механизма реакции при проведении полимеризации в присутствии нафталина кажется маловероятной, так как результаты ТГА показывают, что и в присутствии нафталина также образуются полимеры, не содержащие заметного количества калия.

Совсем иначе происходит полимеризация  $D_3$  на ССГ с К. Было найдено, что в отсутствие растворителей полимеризация протекает при  $T \geq 70^\circ$ , тогда как в толуоле эта реакция протекает при  $40^\circ$ . В процессе полимеризации катализатор сильно диспергируется, существенно увеличиваясь в объеме, а образующиеся полимеры при мольном соотношении  $[D_3] : [\text{кат}] = 36$  представляют собой жидкости. Только при  $[D_3] : [\text{кат}] = 912$  удалось получить эластомер с  $[\eta] = 1,6$  дл/г. Сравнение выходов и молекулярных масс дезактивированных и недеактивированных полимеров показало, что и в этом случае полимер не содержит заметного количества щелочного металла в виде «живых полимеров». Одно из возможных объяснений наблюдаемых фактов может быть связано с тем, что  $D_3$  внедряется между слоями графита в ССГ с К. Это приведет к увеличению объема катализатора и к резкому возрастанию числа активных центров, что приводит к существенному снижению молекулярной массы полимера. Это предположение кажется вероятным и потому, что  $D_3$  обладает наиболее плоским строением из всех органоциклоксилосанов. С этим предположением согласуются также рентгенографические данные, которые показывают, что после реакции катализатор не содержит линий исходной структуры и появляются линии новых структур с периодами идентичности 18,4 и 15,5 Å.

Исследование каталитической активности ССГ с Li в полимеризации  $D_4$  и  $D_3$  показало, что он не катализирует полимеризацию  $D_4$  как в блоке, так и в растворителях (толуол, тетрагидрофуран) вплоть до  $160^\circ$ . Полимеризация  $D_3$  также не идет в блоке и в неполярных растворителях вплоть до  $80^\circ$ , однако в тетрагидрофуране через 7 час при комнатной температуре образуется полимер с 94% выходом (табл. 3). Такое различие между ССГ с К и ССГ с Li можно объяснить меньшей величиной отрицательного заряда на углеродной сетке графита в ССГ с Li по сравнению с ССГ с К.

Институт элементоорганических соединений АН СССР  
Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию  
31 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Новиков, М. Е. Вольпин, Успехи химии, 40, 1568, 1971.
2. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, 365.
3. М. Morton, E. E. Bostik, J. Polymer Sci., 42, 523, 1964.
4. I. M. Panajotov, I. B. Rashkov, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 11, 2615, 1973.
5. I. M. Panajotov, I. B. Rashkov, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1267, 1972.
6. J. Parrod, G. Beinert, J. Polymer Sci., 53, 99, 1961.
7. I. M. Panajotov, I. V. Berlinova, I. B. Rashkov, J. Polymer Sci., 13, A-1, 2043, 1975.
8. Y. Minoura, M. Katano, J. Chem. Soc., Japan, 71, 1083, 1968.
9. C. Stein, J. Cole, Bull. Soc. chim. France, 1966, № 10, 3175.
10. J. Cole, C. Stein, J. Polymer Sci., C16, 3779, 1968.
11. К. А. Андрианов, М. Е. Вольпин, А. И. Ногайдели, Ц. В. Какулия, Э. И. Хубулава, С. Л. Закоян, Н. Д. Лапкина, В. А. Постников, В. М. Копылов, Ю. Н. Новиков, Авт. свид. 681070, 1979; Бюлл. изобретений, 1979, № 31, стр. 98.
12. Ю. Н. Новиков, Ц. В. Какулия, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, М. Е. Вольпин, Докл. АН СССР, 245, 848, 1979.
13. В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, Свойства кислородсодержащих соединений кремния, ЦНИИТЭНЕРГОХим, 1974, стр. 9.

**POLYMERIZATION OF DIMETHYLCYCLOSILOXANES IN THE PRESENCE  
OF LAYERED GRAPHITE/ALKALINE METALS COMPOUNDS**

*Kakuliya Ts. V., Khananashvili L. M., Dneprovskaya L. S.,  
Novikov Yu. N., Vol'pin M. Ye.*

**S u m m a r y**

The polymerization of octamethyl cyclotetrasiloxane and hexamethyl cyclotrisiloxane on the layered compounds of graphite with K and Li ( $C_8K$ ,  $C_{24}K$ ,  $C_{36}K$  and  $C_6Li$ ) has been studied. The dependence of the octamethyl cyclotetrasiloxane conversion and the polymer yield on the time was explored for the reaction in bulk in the presence of  $C_{24}K$ . The cyclic structure of macromolecules was assumed on the basis of the data on the stability of polydimethylsiloxanes in toluene solution, thermogravimetric and X-ray fluorescence analysis. The possible scheme of the reaction was proposed.

---