

УДК 541.64:547.1'128:536.6

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОРГАНОБИ- И ОРГАНОТРИЦИКЛОСИЛОКСАНОВ**

Дубовик И. И., Макарова Н. Н., Слонимский Г. Л.

Калориметрическим методом исследована анионная полимеризация органоби- и органотрициклоксилоксанов, содержащих органоциклотрисилоксанные фрагменты. Показано, что основной вклад в изменение энталпии при катализитической полимеризации вносит раскрытие органоциклотрисилоксанных фрагментов. Величина изменения энталпии при полимеризации существенно зависит от природы диоргансилоксанового звена в органоциклотрисилоксановом фрагменте.

При ионной полимеризации органоциклоксилоксанных соединений любая из силоксанных связей, входящих в органоциклоксилоксан, может участвовать в образовании переходного комплекса с нуклеофильным агентом и разрывается, образуя линейные олигомерные и полимерные органосилоксаны.

Калориметрическими исследованиями показано [1–3], что значения тепловых эффектов, сопровождающих реакцию полимеризации органосилоксанных соединений, в значительно большей степени зависят от напряженности органосилоксанового кольца, чем от природы заместителя у атома кремния в органоциклоксилоксанах. Результаты исследования полимеризации органоспиро-5,5-пентасилоксана [4] дали основание предположить, что с помощью калориметрического метода, вероятно, возможна оценка доли участия различного числа органоциклоксилоксанов в реакции полимеризации.

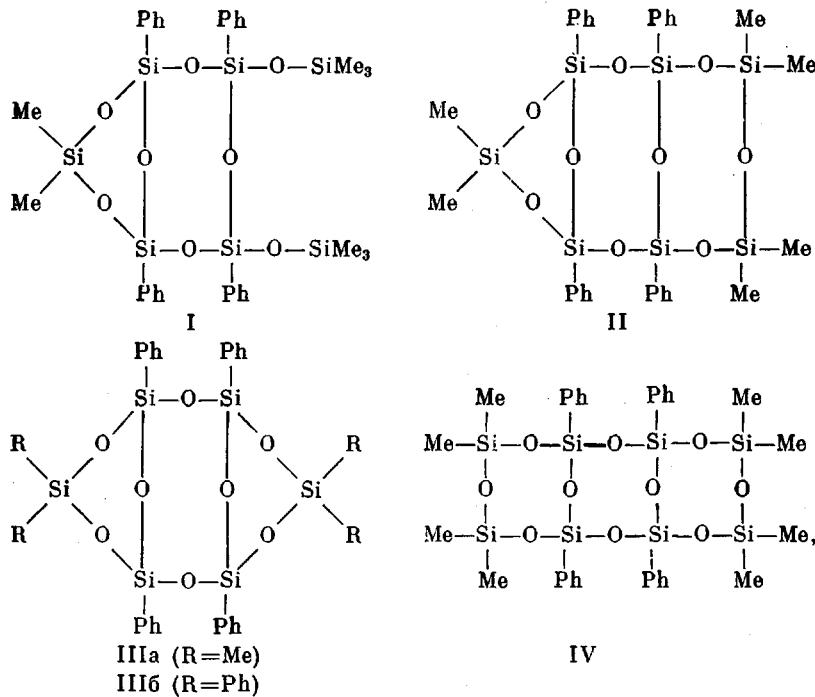
Таблица 1

Физико-химические константы соединений I–IV

Соединение	T° пл	M *	H ₃ C ₆ :H ₃ C ₆ H ₅	Хим. сдвиг, м.д
I	105–107	752 753,2	1,20 : 1,00	0,19; 0,32; 0,46
II	93–95	738 739,1	1,00 : 1,11	0,12; 0,30; 0,33; 0,46
IIIa	169–170	664 665,0	1,00 : 1,66	0,32; 0,45
IIIб	277–279	912 913,0	—	—
IV	125–127	812 813,3	1,20 : 1,00	0,11; 0,31

* В числителе — молекулярная масса, определенная методом масс-спектрометрии, в знаменателе — вычисленное значение. Масс-спектры получены на масс-спектрометре MS-30 при температуре системы прямого ввода образца 100–180°, температуре источника 300° и ионизирующим напряжении 70 В.

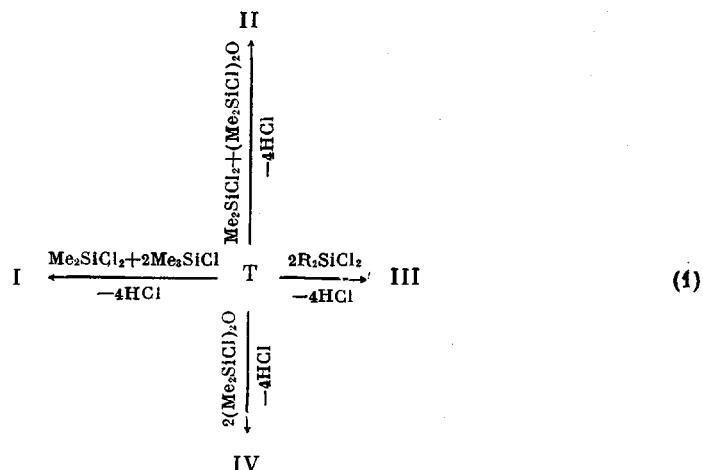
В настоящей работе исследована анионная полимеризация органоби- и органотрицикlosилоксанов, имеющих следующие структуры



с целью выяснения равновероятного участия силоксановых связей, входящих в органоциклотри- и органоциклотетрасилоксановые фрагменты. Для решения поставленной задачи нами был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии, который, как было показано в работе [4], с успехом может быть применен для количественной оценки процесса анионной полимеризации органобицикlosилоксановых соединений.

Исследования проводили на микрокалориметре марки ДСМ-2 в интервале температур 20–300° со скоростью нагревания от 3 до 25 град/мин в герметично закрытых калориметрических чашках; погрешность измерения ~10%.

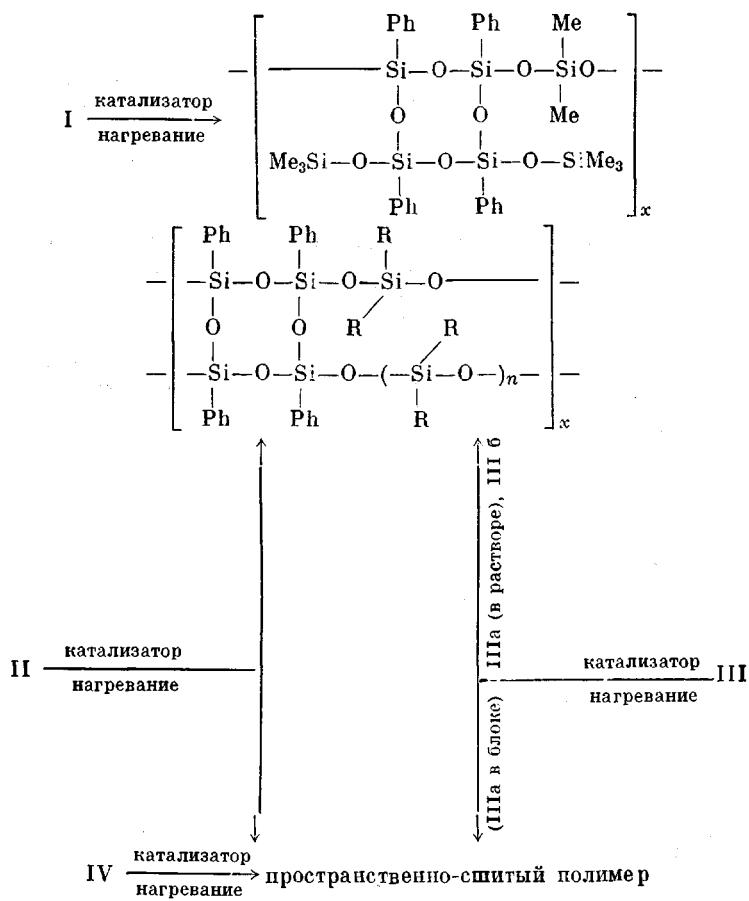
Органоби- и органотрицикlosилоксаны I–IV получены реакцией замещения диорганодихлорсиланов и trimetilkhlorosilana с *цис*-тетрагидрокситетрафенилцикlotetrasiloksanom (T) в случае соединения I, диметилдихлорсилана и 1,3-дихлортетраметилдисилоксана с T (II), диорганодихлорсилана с T (III) и 1,3-дихлортетраметилдисилоксана с T (IV) по схеме



Физико-химические константы соединений I—IV приведены в табл. 1. В ИК-спектрах для соединений I—III в области 1000—1100 см⁻¹, характерной для валентных антисимметричных колебаний связи Si—O—Si, наблюдается полоса поглощения при 1020—1030 см⁻¹, что свидетельствует о наличии в органополицикlosилоксановых структурах органоцикло-трисилоксановых фрагментов.

Для соединений II—IV проведен рентгеноструктурный анализ, который подтверждает сохранение исходного тетрафенилциклотрасилоксана: цикл описывается симметрией S_4 с конформацией ванны в соединении IIIa и конформацией седла для соединения IV. Органополицикlosилоксаны, полученные по схеме (1), содержат диорганосилоксановые звенья, находящиеся в *цис*-положении по отношению к тетрафенилциклотрасилоксану [5—7].

Несмотря на то что во всех органополицикlosилоксановых соединениях содержатся фенилсилесквиоксановые звенья, конечными продуктами анионной полимеризации соединений I—IV являются как циклонинейные, так и пространственно-сплитые полимеры. Ответственными за структуру полимера являются диорганосилоксановые звенья и сочетания, в которых они находятся. При проведении полимеризации в растворе (бензол, хлорбензол и др.) образуются преимущественно олигомеры и полимеры циклонинейного строения. В противоположность этому при полимеризации в блоке соединений IIIa и IV в основном получаются пространственно-сплитые системы, в то время как при полимеризации соединений I, IIIb при температурах 40—250° в присутствии KOH образуются всегда растворимые полимеры



На основании физико-химических исследований (ПМР, ИК-спектроскопия) продуктов, образующихся при анионной полимеризации, установлено, что исходные органополициклоксилоксаны претерпевают перегруппировку при полимеризации (рис. 1 и 2).

Нами были исследованы фазовые превращения, а также катализическая полимеризация соединений I—IV.

Прежде всего было исследовано изменение энталпии при плавлении. Обнаружен довольно резкий пик плавления для всех соединений (рис. 3).

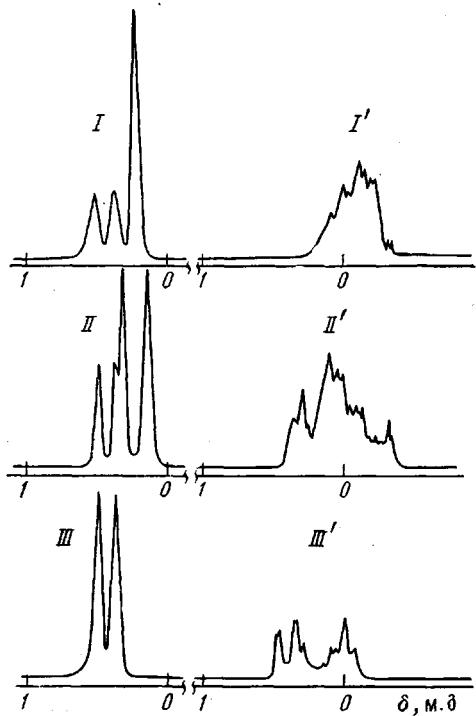
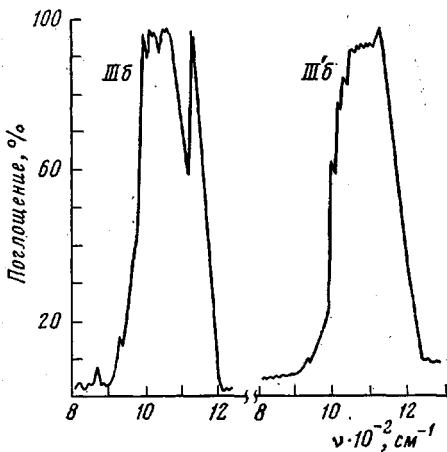


Рис. 1. ПМР-спектры соединений I—III и полимеров на их основе (I'—III')

Рис. 2. ИК-спектры соединения IIIб и продукта его полимеризации III'б



Это свидетельствует о том, что исследуемые вещества являются чистыми и не претерпевают термического разложения. На рис. 3 представлена термограмма плавления для соединения IIIа, которая характеризуется дуплетным эндотермическим пиком при $T_1=140^\circ$ и $T_2=170^\circ$. Как видно из рисунка, при повторном плавлении остается один пик при более высокой температуре, который при новом плавлении сохраняется. Подобный эффект, вероятно, можно объяснить широко распространенным в органосилоксановых соединениях явлением полиморфизма [8].

Полученные величины тепловых эффектов плавления соединений I—IV приведены в табл. 2.

Контроль за анионной полимеризацией осуществляли на основании изменения химических сдвигов метильных протонов соединений I—IV по ПМР и ИК-спектрам, на основании гель-золь-анализа. Так, конверсия по мономеру для соединений I, II и IV после калориметрических измерений превышала 90%, т. е. полученные калориметрические данные можно гарантированно отнести к анионной полимеризации (без пересчета на непререагировавшее исходное соединение) (рис. 1). Для соединения IIIб контроль за превращением мономера в полимер осуществлялся с помощью ИК-спектров по изменению полосы поглощения в области $1020-1030\text{ см}^{-1}$, характерной для ν_{as} колебаний связей Si—O в органоциклотрисилоксанных фрагментах (рис. 2).

Таблица 2

Калориметрические параметры полимеризации соединений I—IV

Навеска, мг	[КОН], вес. %	Скорость нагревания, град/мин	T° пл	Темпера- тура по- лимери- зации, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$-\Delta H_{и}$	
						Дж/г	кДж/моль
Соединение I							
14,30	—	12,50	113	—	37,71	—	—
6,60	0,01	12,50	114	194	43,99	23,88	18,02
8,80	0,05	6,25	113—115	167	35,19	18,02	10,47
11,90	0,05	6,25	113—115	167	31,43	10,48	
6,10	0,05	12,50	108—116	176	38,97	25,98	
8,40	0,05	12,50	108—116	187	35,20	17,18	14,66
9,40	0,05	12,50	108—116	187	36,03	15,92	
10,40	0,10	6,25	115	176	36,03	21,37	
10,20	0,10	6,25	115	177	35,19	20,11	13,83
7,50	0,10	6,25	115	175	30,47	13,83	
10,50	0,10	12,50	108—114	175	34,78	16,34	
10,40	0,10	12,50	108—114	184	31,00	16,34	11,31
10,20	0,10	12,50	108—114	186	35,62	13,41	
10,20	0,10	25,00	121	194	44,41	20,95	15,50
7,70	0,50	6,25	108	185	20,95	20,95	15,92
10,40	0,50	12,50	111—115	183	26,82	18,02	
8,60	0,50	12,50	111—115	188	31,84	19,69	13,41
8,80	0,50	12,50	111—115	194	31,84	16,34	
8,90	0,50	25,00	115	200	46,51	20,11	15,08
Соединение II							
22,00	—	6,25	97	—	36,87		
10,30	0,10	6,25	100	167	30,17	20,11	12,15
9,90	0,10	6,25	100	160	39,39	12,15	
8,50	0,10	12,50	98	176	32,26	27,65	20,11
7,60	0,10	12,50	98	171	34,36	27,24	
4,80	0,10	25,00	102	180	34,36	16,34	12,15
7,20	0,50	6,25	98	167	28,49	22,63	16,76
10,40	0,50	12,50	97	178	36,45	18,02	13,41
4,80	0,50	12,50	98	179	28,49	18,02	
7,70	0,50	25,00	102	195	38,13	16,76	12,15
Соединение IIIa							
5,80	—	12,50	170	—	36,45	—	
10,80	0,50	12,50	160—169	175	14,66	4,19	16,34
14,00	0,50	12,50	160—169	—	12,57	24,30	
11,30	0,50	25,00	165	—	4,19	32,26	21,79
Соединение IIIб							
10,00	—	12,50	282	—	59,08	—	
8,50	0,10	12,50	290—292	293	65,36	20,53	
11,60	0,10	12,50	290—292	—	65,36	20,53	18,85
6,80	0,10	12,50	290—292	—	72,91	13,83	
5,60	0,25	12,50	286—290	—	75,00	—	15,50
5,50	0,25	12,50	286—290	—	43,99	16,76	
5,76	0,50	12,50	273	281	45,67	10,48	19,69
Соединение IV							
14,40	—	12,50	128	—	46,93	—	
11,20	0,10	12,50	129	169	46,93	4,19	3,35
10,10	0,10	12,50	129	169	46,51	5,03	3,77
8,40	0,50	12,50	129	169	49,44	6,70	5,45

Поскольку ни один из физико-химических методов не позволяет различить участие силоксановых связей, находящихся в циклотри- и циклотетрасилоксановых фрагментах, в анионной полимеризации, следует подчеркнуть, что с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии можно наблюдать тонкие превращения структуры, изменение энталпии при которых, вероятно, не превышает изменения энталпии при малоэнергетических фазовых превращениях. Полимеризацию соеди-

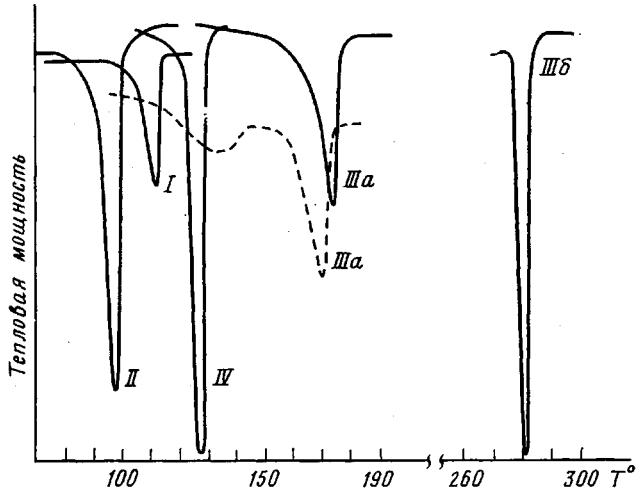


Рис. 3. Термограммы плавления соединений I–IV. Для соединения III_a пунктир – первое плавление, сплошная линия – повторное плавление

нений I–IV проводили при разных концентрациях катализатора и различных скоростях нагревания.

В табл. 2 приведены результаты калориметрического исследования процесса полимеризации соединения I. Интересно отметить, что использование концентрации катализатора <0,05 вес.% не позволяет корректно количественно оценить изменения энталпии при полимеризации. На рис. 4 представлены термограммы полимеризации при концентрации 0,5 вес.% KOH со скоростью нагревания 6,25; 12,50 и 25,00 град/мин. Характер кривых одинаков для всех скоростей, температура полимеризации сдвигается от 170 до 200°. Иными словами, время проведения калориметрического исследования становится несопоставимым со временем индукционного периода полимеризации.

В табл. 2 приведены также результаты исследования соединений II–IV. При сопоставлении результатов калориметрического исследования соединений I и II важно отметить, что изменения энталпии в процессе полимеризации этих соединений достаточно близки при различных концентрациях KOH (0,05–0,50%) и различных скоростях нагревания (6,25–25,00 град/мин) и составляют соответственно в среднем 13,8 и 14,2 кДж/моль.

Следует указать, что разброс получаемых данных закономерен и объясняется, с одной стороны, трудностью поддержания нулевой линии прибора в подобных опытах, а с другой – возможно, нёодинаковой степенью кристалличности образцов.

При полимеризации соединения I по схеме (2) образуется растворимый полимер линейноциклической структуры. В связи с этим найденное значение изменения энталпии при полимеризации разумно отнести к раскрытию силоксановой связи в циклотрисилоксановом фрагменте. В случае же участия в полимеризации силоксановых связей в циклотетра-

силоксановом фрагменте следовало бы ожидать образования сетчатого полимера, чего не обнаружено.

Мы также попытались оценить вклад в изменение энталпии при полимеризации раскрытия одного циклотетрасилоксанового фрагмента в соединении IV (табл. 2). Поскольку оказалось, что на раскрытие одного циклотетрасилоксанового фрагмента приходится $\sim 1,3$ кДж/моль, что лежит в пределах ошибки опыта, то говорить о существенном вкладе в изменение

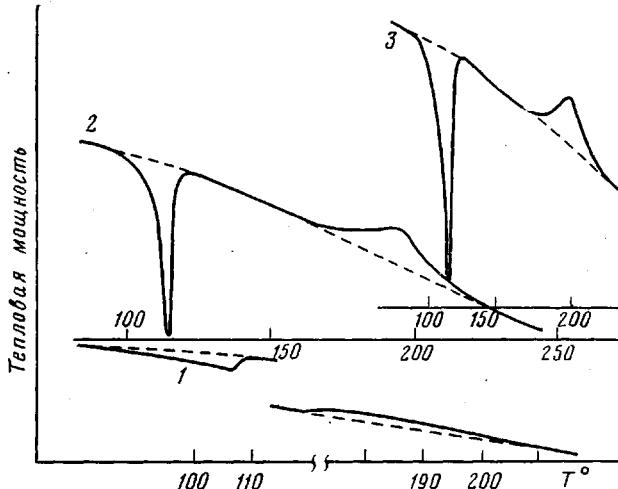


Рис. 4. Термограммы полимеризации соединения I в присутствии 0,5 вес.-% КОН. Скорость нагревания 6,25 (1), 12,50 (2) и 25,00 град./мин (3)

энталпии при полимеризации раскрытия органоциклотетрасилоксанового фрагмента в соединениях I–III, очевидно, не приходится.

Теперь остановимся на органотрициклосилоксановых соединениях структуры III. Оба соединения III a и III b имеют по два циклотрисилоксановых фрагмента, поэтому следовало бы ожидать, что изменение энталпии при полимеризации этих соединений будет приближаться к 27,6–28,5 кДж/моль. Но как отмечено выше, конечным продуктом реакции полимеризации в блоке соединения III a является пространственно-сшитый полимер, а в случае полимеризации соединения III b образуется полностью растворимый олигомерный продукт. Эти данные дают возможность предположить, что в полимеризации соединений структуры III может участвовать различное число циклотрисилоксановых фрагментов.

При калориметрических исследованиях этих соединений мы встретились с известными трудностями, прежде всего из-за крайне небольшого различия в их температурах плавления и полимеризации.

Вследствие того что в этом случае тепловые эффекты плавления мономера и его полимеризации иногда накладываются друг на друга, наблюдаемые на термограмме соответствующие пики не могут рассматриваться как независимые. При этом специальные опыты показали, что полимеризация ниже температуры плавления мономера не начинается. Поэтому необходимо было знать истинное изменение энталпии при плавлении мономера $\Delta H_{m,pl}$, которое определяли в условиях отсутствия полимеризации (т. е. без катализатора). Тогда наблюдаемые на термограмме эффекты $\Delta H'_{m,pl}$ – изменение энталпии плавления в условиях полимеризации – и $\Delta H''_{m,pl}$ – изменение энталпии при полимеризации – связаны с истинным изменением энталпии при полимеризации ΔH_p соотношением

$$\Delta H_p = \Delta H''_{m,pl} + \Delta H'_{m,pl} - \Delta H_{m,pl}$$

$\Delta H_n'$ и $\Delta H_{m_{пл}}'$ иногда не могли быть определены порознь из-за того, что на термограмме наблюдался лишь один небольшой пик, соответствующий плавлению мономера в условиях одновременно идущей полимеризации. В этом случае $\Delta H_n' = 0$ и поэтому

$$\Delta H_n = \Delta H_{m_{пл}}' - \Delta H_{m_{пл}}$$

В табл. 2 для соединения IIIa приведены теплофизические параметры его катализитической полимеризации только при концентрации катализатора KOH 0,5 вес.% и скорости нагревания 12,5 и 25,0 град/мин в связи с тем, что при других сочетаниях скоростей и концентраций не удалось получить корректных результатов. Изменение энталпии полимеризации для соединений IIIa и IIIb составляет в среднем 18,8 и 18,0 кДж/моль соответственно¹.

Заниженное значение изменения энталпии при полимеризации соединения IIIa можно объяснить тем, что на ранних стадиях полимеризации происходит образование пространственно-спирального полимера, который затрудняет раскрытие силоксановых связей в оставшихся циклотрисилоксанных фрагментах.

В то же время на основании данных ИК-спектров (рис. 2) можно заключить, что исходный органотрициклоксилоксан IIIb претерпевает существенные изменения, связанные с раскрытием органоциклотрисилоксанных фрагментов. Изменение энталпии при полимеризации же одного цикла тогда составляет $\sim 8,8$ кДж/моль.

Чем же вызвано столь резкое уменьшение значения изменения энталпии при полимеризации соединения IIIb? В литературе отсутствуют данные по определению изменения энталпии при полимеризации гексафенилциклотрисилоксана, что затрудняет возможность сопоставления $-\Delta H_n$ в ряду $(R_2SiO)_3$. Найденное нами значение $-\Delta H_n$ для $(Ph_2SiO)_3$ в присутствии KOH (в аналогичных условиях эксперимента с IIIb) равно 9,2 кДж/моль. Если сравнить это значение с известными значениями $-\Delta H_n$ для органоциклотрисилоксанов (для $(Me_2SiO)_3$ — от 12,5—16,7 [1, 9] до $23,0 \pm 0,1$ кДж/моль [2, 3], для *цис*- $(MePhSiO)_3$ — $25,1 \pm 0,1$ кДж/моль [2, 3]; последние два результата получены при калориметрических исследованиях в изотермических условиях), то легко заметить резкое уменьшение величины $-\Delta H_n$ для органоциклотрисилоксана с дифенильным обрамлением.

При рассмотрении данных калориметрических исследований и рентгеноструктурного анализа обнаружено, что среди органоциклотрисилоксанов $(Me_2SiO)_3$, *транс*- $(MePhSiO)_3$, *цис*- $(MePhSiO)_3$ и $(Ph_2SiO)_3$ максимальное изменение энталпии при полимеризации наблюдалось для *цис*- $(MePhSiO)_3$, в котором циклотрисилоксан деформируется в наибольшей степени. Параметр Кремера — Попла [10], характеризующий неплоскость цикла, равен соответственно в вышеперечисленном ряду: 0, 0,141; 0,222 и 0,159 Å.

По-видимому, при дифенильном обрамлении (как в $(Ph_2SiO)_3$, так и в IIIb) следует принимать во внимание не столько напряженность органоциклотрисилоксанового кольца, сколько изменение свободы движения дифенилсилоксановых звеньев относительно друг друга в полимерной цепи, которое затруднено как из-за стерических эффектов так и из-за возрастания $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия.

Найденные значения $-\Delta H_n$ для $(Ph_2SiO)_3$ и соединения IIIb достаточно хорошо согласуются между собой, и следует считать, что вклад одного

¹ Поскольку в случае соединения IIIa реакция полимеризации начинается при комнатной температуре (подтверждением тому является изменение химического сдвига метильных протонов в ПМР-спектрах), возникала необходимость после внесения катализатора образцы держать в жидким азоте вплоть до начала калориметрических исследований.

циклотрисилоксанового фрагмента с дифенилсилоксановым звеном при полимеризации составляет $\sim 8,4$ кДж/моль.

Из вышеизложенного следует, что основной вклад в изменение энталпии при полимеризации органополициклокисилоксановых соединений вносит раскрытие органоциклотрисилоксановых фрагментов. Образование полимеров циклического строения при полимеризации органобициклокисилоксана происходит за счет раскрытия одного циклотрисилоксанового фрагмента. При полимеризации органотрициклокисилоксановых соединений происходит разрыв силоксановых связей в двух органоциклотрисилоксановых фрагментах, но величина изменения энталпии при полимеризации существенно зависит от природы диорганосилоксанового звена.

Авторы благодарны В. С. Папкову за помощь при обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Южелевский Ю. А., Соколов В. В., Тагиева Л. В., Каган В. Г. Тепловые эффекты реакций полимеризации диорганоциклокисилоксанов и деструкции силоксановых полимеров.— Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 2, с. 95.
2. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Годовский Ю. К., Жданов А. А., Завин Б. Г., Свищунов В. С. Микрокалориметрическое исследование полимеризации органоциклокисилоксанов.— Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 11, с. 837.
3. Свищунов В. С. Исследование анионной полимеризации органоциклотрисилоксанов: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1976, 124 с.
4. Szekely T., Lengyel M., Papkov V. S. Zachernyuk A. E., Zhdanov A. A., Andrianov K. A. Calorimetric investigations on the polymerization of cis-2,4-dimethyl-2,4,8,10,10-hexaphenyl-spiro(5,5)-pentasiloxane.— Acta Chim. Acad. Sci., Hung., 1976, v. 89, № 4, p. 307.
5. Шкловер В. Е., Чехлов А. Н., Стручков Ю. Т., Макарова Н. Н., Андрианов К. А. Конформационно разупорядоченная молекулярная структура цис-1,1,7,7,9,9,15,15-октаметил-3,5,11,13-тетрафенилтрициклогексасилоксана.— Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 3, с. 614.
6. Шкловер В. Е., Чехлов А. Н., Стручков Ю. Т., Макарова Н. Н., Андрианов К. А. Кристаллическая структура циклических силоксанов и силазанов IX. Цис-1,1,7,7,9,9,15,15-октаметил-3,5,11,13-тетрафенилтрициклогексасилоксана.— Ж. структ. химии, 1978, т. 19, № 6, с. 1091.
7. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Клементьев И. Ю., Тихонов В. С., Андрианов К. А. Кристаллическая структура циклических силоксанов и силазанов. XIII. 1,1,7,7,-тетраметил-3,5,9,11-тетрафенилциклогексасилоксан, изомер с т. пл. 162,5°.— Ж. структ. химии, 1979, т. 20, № 2, с. 302.
8. Шкловер В. Е. Стручков Ю. Т. Строение органоциклокисилоксанов.— Успехи химии, 1980, т. 49, № 3, с. 518.
9. Piccoli W. A., Haberland G. G., Merker R. L. Highly strained Cyclic Paraffin-Siloxanes.— J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 182, N 8, p. 1883.
10. Зефиров Н. С., Палюлин В. А. Количественная характеристика формы циклов в структурных и стереохимических исследованиях.— Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 1, с. 111.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.II.1980

CALORIMETRIC STUDY OF THE POLYMERIZATION OF ORGANOBI- AND ORGANOTRICYCLOSILOXANES

Dubovik I. I., Makarova N. N., Slonimskii G. L.

Summary

The anionic polymerization of organobi- and organotricyclosiloxanes with organocyclotrisiloxane fragments has been studied by calorimetric method. The main contribution of opening of organocyclotrisiloxane fragments into the change of enthalpy during the catalytic polymerization was shown. The value of the change of enthalpy during the polymerization depends essentially on the nature of diorganosiloxane unit in organocyclotrisiloxane fragment.