

УДК 541.64:547.1'128

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ПЕНТАМЕТИЛ(ЭТОКСИ)ЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА**

*Милешевич В. П., Баратова Т. Н.*

При изучении поведения пентаметил(этокси)циклотрисилоксана при воздействии анионных катализитических систем высказано предположение о том, что превращение его под влиянием силоксанолиата щелочного металла в отсутствие промотора происходит в результате двухстадийной реакции, включающей формирование на основе пентаметил(этокси)циклотрисилоксана высокоактивного катализатора — этилата щелочного металла и последующее расщепление силоксановой связи образующимся этилатом, приводящее систему к равновесию, в то время как в присутствии промотора наряду с этим процессом определяющее значение имеет реакция неравновесной полимеризации.

Исследование полимеризации органических силоксанов, содержащих различные функциональные заместители у атома кремния, представляет интерес как для изучения влияния подобных заместителей на реакционную способность циклосилоксанов, так и для получения полиорганических силоксанов, обладающих специфическими свойствами. Одним из путей модификации полиорганических силоксанов является введение в обрамление силоксановой цепи алcoxсильных групп, что наряду с улучшением адгезионных свойств полимеров [1] представляет возможность проведения полимераналогичных реакций по этим группам.

Описанные в литературе алcoxисодержащие полисилоксаны (жидкости, смолы) получены в основном конденсационным методом. Единственный случай полимеризации алcoxисодержащих циклосилоксанов на примере гентаметил(алcoxси)циклотетрасилоксана ( $(Me_2SiO)_3(Me(RO)SiO)$ , где R=Et, Bu, описан в работе [2]. Процесс проводили в ампуле при  $130^\circ$  в присутствии KOH, растворенного в этаноле. Поскольку этанол при анионной полимеризации циклосилоксанов служит активным агентом передачи цепи, были получены только низкомолекулярные полимеры с  $M=2000$ .

Нами найдено, что при полимеризации одного из указанных выше соединений — гентаметил(этокси)циклотетрасилоксана ( $\mathcal{E}\mathcal{D}_3$ )<sup>1</sup> — под действием сухого KOH при  $130$ — $150^\circ$  быстро образуется сшитый полимер. Вероятно, в этом случае при полимеризации происходит передача цепи на полимер за счет отщепления этоксигруппы, что вызывает разветвление макромолекул. Поэтому представляло интерес изучить полимеризацию алcoxисодержащего циклотрисилоксана, в котором силоксановые связи значительно более активны, чем в циклотетрасилоксане (в отличие от циклотетрасилоксанов молекулы циклотрисилоксанов заметно напряжены [3]), что, в принципе, должно уменьшить вероятность протекания побочной реакции передачи цепи.

В качестве объекта исследования был выбран пентаметил(этокси)циклотрисилоксан ( $\mathcal{E}\mathcal{D}_2$ ), синтез которого описан в работе [4]. Мы обнаружили, что это соединение в присутствии полидиметилсилоксандиолята лития (ПСДЛ), взятого в количестве 0,01 вес.% в пересчете на LiOH, вопреки ожидаемому уже в очень мягких условиях ( $30$ — $70^\circ$ ) перегруппировывается, не образуя высокомолекулярных продуктов, высаживаемых спиртом из раствора. ГЖХ-анализ реакционной смеси обнаружил сложную смесь циклосилоксанов (таблица). Основным продуктом, содержащимся в этой смеси (~80%), является  $\mathcal{E}\mathcal{D}_3$ , что было доказано путем

<sup>1</sup> Э — звено  $Me(RO)SiO-$ ; Д —  $Me_2SiO-$ .

**Состав смеси циклосилоксанов \*, полученной в результате катализитической перегруппировки ЭД<sub>2</sub> под действием 0,01 вес.% силоксанолята щелочного металла при 80°**  
 (Количество силоксанолята дано в пересчете на вводимую щелочь)

Катализатор	Промотор	Время, ч	Концентрация компонентов реакционной смеси по данным ГЖХ, вес.%									Содержание полимера в реакционной смеси, %
			Д <sub>2</sub>	Д <sub>4</sub>	ЭД <sub>3</sub>	Э <sub>2</sub> Д <sub>2</sub>	ЭД <sub>4</sub>	Э <sub>4</sub> Д	ЭД <sub>5</sub>	Э <sub>3</sub> Д <sub>3</sub>	не идентифицированы	
ПСДЛ	—	5	—	1,0	81,0	1,2	6,0	2,9	2,2	1,5	4,4	—
ПСДН	—	5	0,4	0,7	75,6	2,0	5,6	4,6	5,3	1,7	4,1	—
ПСДЛ	ТЭА	5	0,1	1,2	80,5	0,6	6,1	2,7	0,8	1,2	6,8	—
	ТГФ	5	0,6	0,5	83,6	1,5	10,8	0,7	1,3	—	—	10,4
	Диглим	5	—	—	75,2	—	23,0	1,8	—	—	—	78,6
	ДМФ	5	—	—	80,0	—	15,0	5,0	—	—	—	75,9
NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> **	—	0,25	0,1	1,0	59,1	5,1	6,2	3,9	3,5	1,9	—	—

\* Компоненты смеси идентифицированы по методике, предложенной в работах [6, 7].

\*\* Количество этилата натрия составило 1 моль на 1 моль ЭД<sub>2</sub>.

анализа соответствующей фракции, выделенной при ректификации. Аналогичный результат получен при полимеризации ЭД<sub>2</sub> при 80° в присутствии полидиметилсилоксандиолата натрия (ПСДН) (таблица).

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования ЭД<sub>2</sub> и нарастания содержания ЭД<sub>3</sub> под влиянием ПСДЛ. Из кинетических кривых в координатах степень превращения — время (рис. 2, а) видно, что процесс протекает с достаточно выраженным индукционным периодом и носит аутокаталитический характер. Прямолинейная зависимость в координатах  $\lg c$  — время для более поздних стадий реакции (рис. 2, б) указывает на первый порядок реакции по мономеру. Вычисленные по уравнению первого порядка значения констант скорости реакции при различных температурах приведены ниже.

Содержание ДМФ, вес.%	—	0,5
Константа скорости (мин <sup>-1</sup> ) при 10°	—	6,6·10 <sup>-3</sup>
20°	—	2,4·10 <sup>-2</sup>
30°	7,6·10 <sup>-4</sup>	8,6·10 <sup>-2</sup>
40°	—	4,3·10 <sup>-1</sup>
60°	7,7·10 <sup>-3</sup>	—
70°	1,7·10 <sup>-2</sup>	—
Энергия активации, кДж/моль	68±4	112±4

Значение эффективной энергии активации процесса составляет (68±4) кДж/моль, что характерно для реакций полимеризации шестичленных циклосилоксанов [3].

Таким образом, по всем признакам на основе циклосилоксана ЭД<sub>2</sub> в указанных выше условиях протекает реакция полимеризации — деполимеризации с образованием равновесной смеси продуктов. Как известно [3], положение равновесия полимер — циклы для диорганилсилоксанов смещается в сторону циклов при увеличении электроотрицательности и геометрического объема заместителей у кремния. Поскольку этоксигруппа обладает сильным индуктивным эффектом (значение константы Тафта  $\sigma_{\text{об}}^{\text{ст}} = 1,36$  [5]), отсутствие полимерной части в продуктах перегруппировки ЭД<sub>2</sub> не противоречит упомянутой зависимости.

Следует, однако, отметить, что указанные выше условия достижения равновесия являются для циклотрисилоксанов необычно мягкими. Например, как мы нашли, пентаметилфенилциклотрисилоксан, содержащий также довольно электроотрицательный заместитель с  $\sigma_{\text{ph}}^{\text{ст}} = 0,6$ , при 80° с ПСДЛ в отсутствие промотора не реагирует, а в присутствии 0,5% ДМФ неравновесно полимеризуется, имея значение константы скорости реакции 0,014 мин<sup>-1</sup>. Скорость перегруппировки ЭД<sub>2</sub> слишком высока также с точки

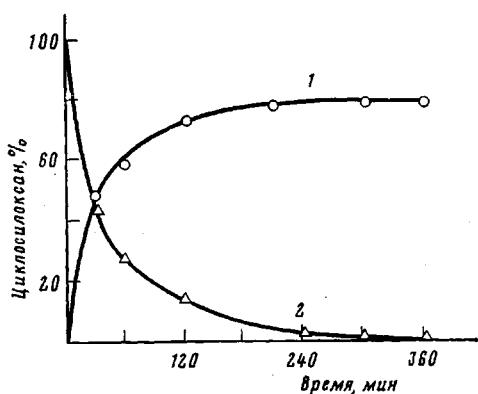


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые расходования ЭД₂ (1) и нарастания ЭД₃ (2) под действием ПСДЛ (0,01 вес.%) при 80°

Рис. 2. Зависимость степени превращения ЭД₂  $c_0 - c$  (а, в) и  $\lg c$  (б, г) от времени действия катализатора: а, б – ПСДЛ (0,01 вес.%); в, г – ПСДЛ (0,01 вес.%) + + ДМФ (0,5 вес.%) ; 1 – 70, 2 – 60, 3 – 40, 4 – 30, 5 – 20, 6 – 10°

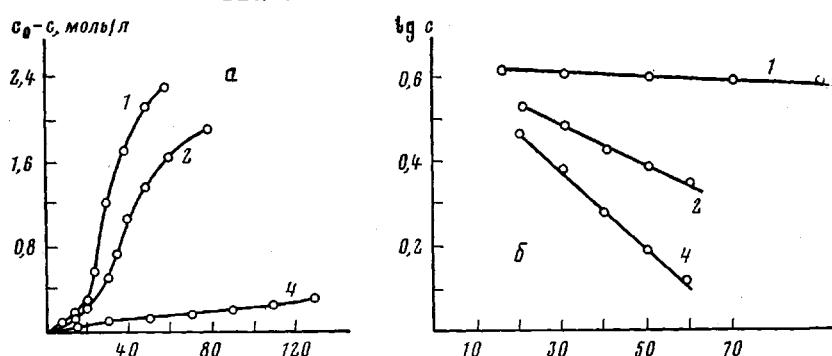


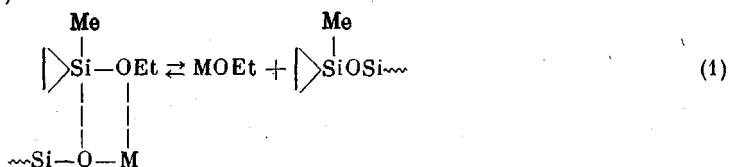
Рис. 2

зрения уравнения Тафта  $\lg k_i = -2,88 \pm 0,2\sigma^*$ , найденного для полимеризации гексаорганилциклогексанов при 100° под влиянием ПСДН [6, 7]. Вычисленное отсюда значение  $k_i = 3,9 \cdot 10^{-3}$  значительно ниже экспериментальных значений, полученных для реакций при более низких температурах и с более слабым катализатором.

С учетом вышеизложенного необычным оказался результат полимеризации ЭД₂ под влиянием ПСДЛ в присутствии промоторов (ДМФ, диглима, ТГФ, триэтиламина), использование которых, как можно было ожидать, должно значительно ускорять время достижения равновесия. В действительности же в присутствии промоторов наблюдается образование значительных количеств (до 80%) полимера (таблица). При этом выход его при прочих равных условиях симбатно зависит от сольватирующей способности применяемого промотора: диглим ≈ ДМФ > ТГФ > триэтиламин [3]. Образующиеся полимеры имеют небольшую молекулярную массу (после переосаждения спиртом при 20° значение динамической вязкости составляет около 40 Па·с); температура стеклования полимеров – 125°.

Значения кажущихся констант скоростей расходования ЭД<sub>2</sub> при действии ПСДЛ в присутствии ДФМ были приведены выше. Видно, что введение промотора в количестве всего 0,5% ускоряет расщепление ЭД<sub>2</sub> примерно на два порядка. Индукционный период отсутствует (рис. 2, в).

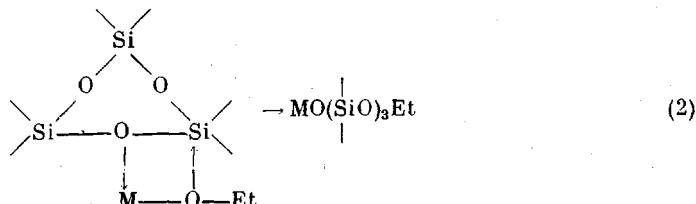
Для понимания особенностей полимеризации ЭД<sub>2</sub> представляет интерес тот факт, что при длительном воздействии (5 ч, 80°) на этоксисодержащий полимер ПСДЛ в отсутствие промотора никаких изменений не происходит. Однако добавление в эту систему циклосилоксана ЭД<sub>2</sub> (в количестве 100% от веса полимера) приводит к перегруппировке полимера в смесь циклосилоксанов. Отсюда можно сделать вывод, что именно на основе ЭД<sub>2</sub> формируется высокоактивный катализатор равновесной перегруппировки этоксисодержащих силоксанов. Наиболее вероятным продуктом является этилат щелочного металла, образующийся за счет обменной реакции по следующей схеме (треугольником обозначено циклотрисилоксановое кольцо):



По-видимому, накоплению этилата лития в реакционной среде до стационарной концентрации отвечает индукционный период при проведении процесса в отсутствие промотора. Равновесный характер полимеризации этоксицикlosилоксанов под влиянием этилатов щелочных металлов мы проверили на примере ЭД<sub>3</sub>, который при 80° остается без изменений в присутствии ПСДН и даже гидроокиси калия, но быстро перегруппировывается под действием этилата натрия (отдельно приготовленного), взятого в количестве 1 моль NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> на 1 моль ЭД<sub>3</sub> (таблица).

Из имеющихся данных следует, что обменная реакция с образованием этилатов протекает в использованных условиях только с участием ЭД<sub>2</sub>, но не ЭД<sub>3</sub>, или этоксиполимера (в противном случае во всех без исключения рассмотренных примерах реакции завершались бы или достижением равновесия или структурированием полимера). Реакции обмена в случае ЭД<sub>2</sub> способствует то обстоятельство, что, как показано ранее [4], циклотрисилоксановый фрагмент как заместитель у этоксигруппы значительно более электроотрицателен, чем циклотетрасилоксановый и фрагменты других ненапряженных циклосилоксанов или линейных молекул.

В отсутствие промотора при реакции MOEt с любым этоксисодержащим циклосилоксаном или линейным полимером происходит расщепление силоксановой связи с образованием неактивного силанолята, например по схеме



В образующихся линейных ненапряженных молекулах обмен по схеме (1) уже не имеет места, поэтому для продолжения реакции расщепления силоксановых связей необходим либо дальнейший обмен с регенерацией катализатора за счет ЭД<sub>2</sub>, либо расход новой порции заведомо введенного этилата. В результате этих реакций в отсутствие промотора происходит равновесная перегруппировка ЭД<sub>2</sub>, деполимеризация этоксиполимера в присутствии ЭД<sub>2</sub> и перегруппировка ЭД<sub>3</sub> под влиянием этилата натрия.

Стадией, определяющей скорость реакции в отсутствие промотора, является, по-видимому, обмен по схеме (1). При добавлении промотора катализическую активность в реакции неравновесной полимеризации начи-

нают проявлять силоксаноляты. ЭД<sub>2</sub> быстро выводится из реакционной среды за счет полимеризации, поэтому возможность для протекания обмена по схеме (1) сокращается, в результате чего конкурирующий процесс деструкции полимера под влиянием этилата не успевает довести реакцию до равновесия. В связи с этим представляется закономерным то, что чем больше сольватирующая способность промотора и, следовательно, большее скорость полимеризации ЭД<sub>2</sub>, тем больше выход полимера.

Таким образом, превращение ЭД<sub>2</sub> под влиянием силоксанолята щелочного металла в отсутствие промотора происходит только в результате двухстадийной последовательно-параллельной реакции, включающей обмен по схеме (1) и дальнейшее расщепление силоксановой связи образующимся этилатом по схеме (2), а в присутствии промотора — также в результате конкурирующей реакции неравновесной полимеризации.

При ректификации смеси, образующейся в результате перегруппировки ЭД<sub>2</sub> при действии 0,01 вес.-% ПСДЛ и температуре 80°, фракция основного компонента имеет следующие показатели: т. кип. 88/1,33 кПа; ММ, определенная криоскопически, 328;  $n_D^{20}$  1,3978;  $d_4^{20}$  984,5 кг/м<sup>3</sup>; содержание Me(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>SiO-звеньев 25,6 мол.-%, что соответствует данным, приведенным в работе [2] для гептаметил(этокси)циклотетрасилоксана. Качественное определение содержания компонентов реакционной смеси осуществляли по методу внутренней нормализации без учета относительных поправочных коэффициентов.

Изучение кинетики реакций полимеризации ЭД<sub>2</sub> проводили в массе при действии ПСДЛ (0,01 вес.-%) или катализитической системы ПСДЛ 0,01 вес.-% и ДМФ 0,5 вес.-%; температуру реакции поддерживали в пределах  $\pm 0,1^\circ$  от заданной. Количество непрореагировавшего мономера определяли методом ГЖХ. Для этого через определенные промежутки времени с помощью шприца отбирали пробы реакционной смеси, которые затем растворяли в подкисленном уксусной кислотой сухом этилацетате, содержащем известное количество внутреннего стандарта (ундекана). Пробы анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД. Содержание ЭД<sub>2</sub> рассчитывали по средним значениям из пяти анализов пробы.

Условия ГЖХ: длина колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм, фаза 15% ПМС на целике 545, газ-носитель гелий, скорость газа-носителя 6,0 л/ч, ток моста детектора (катарометра) — 100 мА, количество вводимой пробы 2 мкл.

Авторы выражают благодарность Ю. А. Южелевскому, принимавшему участие в обсуждении результатов, и Т. В. Курловой за участие в разработке условий полимеризации и сополимеризации ЭД<sub>2</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 53-1308 (Япония). — Опубл. в Изобретения в СССР и за рубежом, 1978, № 17-56, с. 120.
2. Андреанов К. А., Волкова Л. М. Высокомолек. соед. А, 1961, т. 3, № 10, с. 1580.
3. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976, с. 24, 151, 169.
4. Баратова Т. Н., Милешкевич В. П., Карлин А. В., Швецова В. А., Зевакин И. А. Ж. общ. химии, 1975, № 12, с. 2650.
5. Справочник химика, 2-е изд. испр. и доп. М.-Л.: Химия, 1964, т. 3, с. 954.
6. Юдина И. П., Южелевский Ю. А., Сакодынский К. И. В кн.: Газовая хроматография / Под ред. Сакодынского К. И. М.: НИИТЭХИМ, 1965, вып. 3, с. 20.
7. Каган Е. Г., Южелевский Ю. А., Клебанский А. Л., Ларионова О. Н., Харламова А. В. Химия гетероциклич. соед., 1967, № 5, с. 819.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
1.XII.1980

#### ON POLYMERIZATION OF PENTAMETHYL(ETHOXY)CYCLOTRISSILOXANE

Mileshkevitch V. P., Baratova T. N.

#### Summary

The behaviour of pentamethyl(ethoxy)cyclotrisiloxane under the action of anionic catalytic systems has been studied. It is proposed that its transformation under the action of siloxanolate of alkaline metal in the absence of promotor proceeds as a two-stage reaction including the formation of high-active catalyst — ethylate of alkaline metal — on the basis of initial product with the following splitting of siloxane bond by this ethylate resulting in the equilibrium of the system. In the presence of promotor besides this process the non-equilibrium polymerization also takes place.