

УДК 541.64:547.1'128

## О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСААРИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОВ

*Жданов А. А., Тармаковская Л. М., Копылов В. М.,  
Василенко Н. Г.*

Изучена анионная полимеризация гексаарилциклотрисилоксанов. Выход продуктов полимеризации существенно зависит от условий реакции: в присутствии растворителя выход полимера прямо пропорционален исходной концентрации цикла; при проведении реакции в блоке выход полимера проходит через максимум, который составляет >90%. Однако за счет процессов деполимеризации при температурах порядка 200° равновесие смещено практически полностью в сторону ненапряженных октаарилциклотрасилоксанов.

Известно, что полиорганосилоксаны, содержащие арильные радикалы у атома кремния, являются наиболее термо- и радиационно-стойкими силоксановыми полимерами. Однако основное число работ посвящено введению силоксановых фрагментов в силоксановую цепь реакциями сополимеризации диалкил- и дифенилциклоксилоксанов или гетерофункциональной поликонденсацией и очень мало — реакции гомополимеризации диарилциклоксилоксанов и свойствам полидиарилсилоксанных полимеров [1, 2].

В настоящей работе проводили изучение полимеризации гексаарилциклотрисилоксанов с целью выявления особенностей их полимеризации.

Полимеризацию гексафенилциклотрисилоксана (**ГФЦС**) проводили в толуоле при 80° с использованием в качестве катализатора KO-[—Si(Ph)<sub>2</sub>O—]<sub>n</sub>-K и краун-эфира 18-краун-6 в качестве промотора. В ходе реакции образующийся полимер выделяется из раствора, и выход полимера для каждой исходной концентрации имеет свое максимальное значение, которое в большинстве случаев достигается за 15 мин от начала реакции. Изменение начальной концентрации цикла от 23 до 48,6% приводит к изменению максимального выхода полимера от 7,6 до 38,8% (на взятый цикл) (рис. 1). Изменение концентрации катализатора заметно не изменяет выход продуктов реакции. Отсутствие растворимости полидифенилсилоксана в различных растворителях при низких температурах [3, 4] не позволяет определить их молекулярную массу, степень полимеризации и другие свойства полимеров этого вида.

Для изучения закономерностей полимеризации и свойств линейных полидиарилсилоксанных полимеров был проведен синтез 2,2,4,4,6-пентафенил-6-*n*-толилциклотрисилоксана (**ПФ-*n*-ТЦС**) и 2,2,4,4,6-пентафенил-6-*m*-толилциклотрисилоксана (**ПФ-*m*-ТЦС**), незначительно отличающихся по структуре от ГФЦС, полимеризация которых приводит к продуктам, растворимым при низких температурах в таких растворителях, как толуол, хлороформ и CCl<sub>4</sub>.

Полимеризация синтезированных циклов в присутствии KO-[—SiPh<sub>2</sub>O—]<sub>n</sub>-K и 18-краун-6 в растворе толуола при 80–90° проходит в гомогенных условиях. На рис. 2 представлено изменение конверсии ПФ-*n*-ТЦС во времени в растворе толуола с исходной концентрацией цикла 50,6 вес.% при 90°. Установлено, что в ходе реакции, как и при полимеризации ГФЦС, выход полимерных продуктов достигает предельного значения, сохраняющегося в течение длительного времени. Предельное значение выхода полимерных продуктов уменьшается с понижением исходной концентрации цикла. При этом концентрация шестичленных циклов сохраняется значительной, и в реакционной массе появляются восемьми-

членные циклы. Аналогично проходит полимеризация ПФ-*n*-ТЦТС. Увеличение концентрации катализатора не приводит к заметному увеличению выхода полимера при одних и тех же условиях реакции.

По аналогии с другими органоцикlosилоксанами [5], полимеризация ПФ-*n*-ТЦТС должна подчиняться уравнению первого порядка по текущей концентрации цикла. В соответствии с этим были рассчитаны значения  $k_{\text{аф}}$  скорости реакции при исходной концентрации цикла 50,6 %. Найдено, что в ходе реакции значения  $k_{\text{аф}}$  уменьшаются (рис. 2). Это может быть связано с понижением активности катализатора за счет разрушения в условиях реакции комплекса силоксанолятных групп с краун-эфиrom, так как в отсутствие краун-эфира полимеризация ГФЦТС, ПФ-*n*-ТЦТС и ПФ-*m*-ТЦТС в растворе толуола при 80–90° идет значительно медленнее, либо

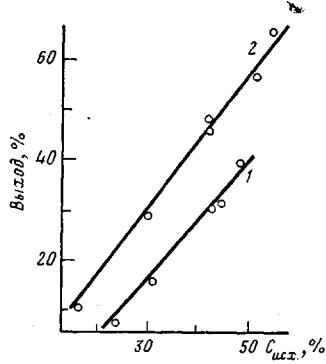


Рис. 1

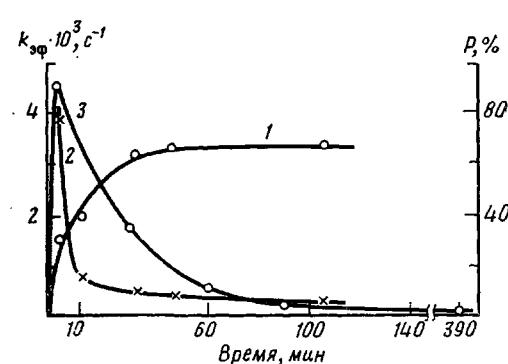


Рис. 2

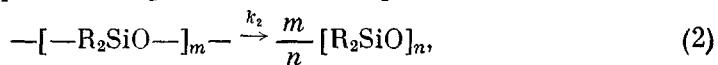
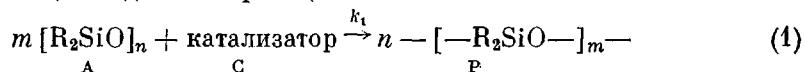
Рис. 1. Зависимости выхода полимеров от исходной концентрации циклов ГФЦТС (1) и ПФ-*n*-ТЦТС (2)

Рис. 2. Изменение конверсии цикла P (1) и  $k_{\text{аф}}$  (2) при полимеризации ПФ-*n*-ТЦТС в растворе толуола с исходной концентрацией цикла 50,6 % при 90° и выход полимера (3) при полимеризации ПФ-*n*-ТЦТС в блоке при 200°

за счет возрастания стерических препятствий для реакционного центра с ростом полимерной цепи.

Появление в реакционной массе восьмичленных циклов свидетельствует о протекании реакции деполимеризации. В таком случае выход полимера в процессе реакции должен достигать максимального значения и затем уменьшаться до достижения равновесной концентрации. Однако в нашем случае в связи с резким уменьшением активности катализатора максимально достигнутый выход полимера сохраняется в течение длительного времени (не менее двух часов). При этом концентрация исходного цикла постепенно уменьшается, а концентрация восьмичленных циклов увеличивается. Подтверждением этому служит тот факт, что при длительном нагревании поли(дифенил)(фенил-*n*-толил) силоксана (52 ч) в присутствии KO-[—SiPh<sub>2</sub>O—]<sub>n</sub>-K и 18-краун-6 в растворе толуола при 100° (исходная концентрация полимера в растворе 20 %) происходит деполимеризация, концентрация полимера падает до 0,55 %, а основную часть продуктов реакции составляют, по данным ГЖХ, восьмичленные циклы.

Таким образом, полимеризация органоцикlosилоксанов включает реакции полимеризации и деполимеризации



где [A], [C], [P] – концентрации соответствующих продуктов. Скорости этих реакций описываются уравнениями

$$v_1 = \frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1 [\text{A}] [\text{C}] \quad (3)$$

$$v_2 = \frac{dP}{dt} = k_2[C], \quad (4)$$

поскольку  $[C] = [P]$ .

При достижении максимального выхода в рассматриваемой реакции скорости полимеризации и деполимеризации должны быть равны (реакцию полимеризации восьмичленных циклов мы не рассматриваем, поскольку скорость ее значительно ниже скорости полимеризации шестиличленных циклов). Тогда справедливо равенство

$$k_1 A_m C = k_2 C, \quad (5)$$

откуда

$$A_m = \frac{k_2}{k_1}, \quad (6)$$

где  $A_m$  – концентрация циклов в точке максимума. Поскольку расход цикла  $P_m$  на образование полимера в точке максимума будет равен

$$P_m = A_0 - A_m, \quad (7)$$

то используя найденные соотношения, получим

$$P_m = A_0 - \frac{k_2}{k_1} \quad (8)$$

Следовательно, должна наблюдаться линейная зависимость выхода полимера (на взятый цикл) от начальной концентрации цикла. Причем по оси абсцисс должен отсекаться отрезок, равный  $A_0$ . Он равен той начальной концентрации цикла, при которой выход полимера будет стремиться к нулю. Действительно, изучение зависимости выхода полимера от исходной концентрации цикла показало, что она имеет линейный характер и тангенс угла наклона прямой равен  $1 \pm 0,1$ , что согласуется с полученным уравнением (рис. 1). Из рис. 1 видно, что критическая концентрация цикла, при которой не должно происходить образование полимера, находится в области 7–8 %.

Изучение полимеризации ГФЦТС, ПФ-*n*-ТЦТС и ПФ-*m*-ТЦТС в блоке в присутствии KO-[–SiPh<sub>2</sub>O–]<sub>n</sub>–K при 200° также показало, что максимально достигнутый выход полимеров не является равновесным. Действительно, как видно из рис. 2, содержание полимера в продуктах реакции в этих условиях изменяется экстремально: максимально достигнутый за одну минуту выход полимера затем уменьшается и в пределе стремится к нулю. При этом твердые полимерные продукты реакции превращаются в низкоплавкие вещества, которые по данным ГЖХ на 95 % состоят из восьмичленных циклов. Аналогично проходит полимеризация в блоке ГФЦТС и ПФ-*m*-ТЦТС. Следует отметить, что при полимеризации в блоке были получены полимеры с максимальным выходом и наибольшей вязкостью.

Таким образом, проведенные исследования показали, что выход продуктов полимеризации диарилциклотрисилоксанов существенно зависит от условий реакции: в присутствии растворителя выход полимерных продуктов прямоопропорционально зависит от концентрации цикла и достигает максимума при проведении реакции в блоке. Однако максимально достигнутый выход полимера при проведении реакции и в блоке, и в растворе уменьшается во времени и в пределе стремится к нулю. Это указывает на термодинамическую неустойчивость полидиарилсилоксанов в условиях анионной полимеризации.

Синтез циклов ПФ-*n*-ТЦТС и ПФ-*m*-ТЦТС осуществляли реакцией гетерофункциональной конденсации 1,3-дигидрокси-1,1,3,3-тетрафенилдисилоксана и соответствующего фенилтолилдихлорсилана в растворе толуола в присутствии триэтиламина в качестве акцептора HCl, по известной методике [6]. Выделение и очистку полученных диарилцикlosилоксанов осуществляли высоковакуумной перегонкой с последующей перекристаллизацией из смеси гексан – бензол (3 : 2). Строение и чистоту циклов

подтверждали данными элементного анализа, ПМР- и ИК-спектрами, данными ГЖХ. Т. пл. ПФ-*n*-ТЦТС 159°, ПФ-*m*-ТЦТС –138°.

Растворители, используемые в процессе полимеризации, абсолютировали кипячением и перегонкой над СаН<sub>2</sub>.

Полимеризацию в растворе проводили в колбе с мешалкой, в атмосфере инертного газа, в присутствии КО–[–SiPh<sub>2</sub>O–]<sub>n</sub>–К в количестве от 0,007 до 0,5% и двукратного по отношению к катализатору избытка краун-эфира 18-краун-6. Для контроля за ходом реакции отбирали пробы шприцем через резиновую мембрану. Содержание шестичленных циклов в пробе определяли методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта – метилтрифенилсилана, на хроматографе ЛХМ-8МД, колонка 1××0,004 м, твердая фаза – инертон AW – HMDS, жидккая фаза – SE-30 (5%). Температура термостата 350°, скорость газа 3600 мл/ч. Количество полимера в пробе определяли весовым методом, экстрагируя диарилцикло-силиксаны метилэтилкетоном, который не растворяет полимерные продукты реакции. По данным ГЖХ отделенные полимеры не содержат цикло-силиксанов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Андреанов К. А.* Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1968.
2. Pat. 1098928 (Great. Britain). — Prented in Chem. Abstrs 1967, v. 67, № 8, 33788z.
3. *Bostick E. E.* Polymer Preprints, 1969, v. 10, № 2, p. 877.
4. *Fritsch A., Price F.* Polymer Preprints, 1969, v. 10, № 2, p. 833.
5. *Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А.* Силиксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
6. *Южелевский Ю. А., Курлова Т. В., Каган Е. Г., Суворова М. В.* Журн. общ. химии, 1972, т. 42, № 9, с. 2006.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1.III.1984

#### ON POLYMERIZATION OF HEXAARYLCYCLOTRISSILOXANES

*Zhdanov A. A., Tartakovskaya L. M., Kopylov V. M., Vasilenko N. G.*

#### Summary

The anionic polymerization of hexaarylcyclotrisiloxanes has been studied. The yield of products of polymerization depends essentially on conditions of the reaction: in the presence of the solvent the yield of the polymer is directly proportional to initial concentration of the cycle, while for the reaction proceeding in bulk this dependence has a maximum corresponding to >90% of the yield. However as a result of de-polymerization processes for ~200° the equilibrium is practically completely displaced in direction of formation of unstressed octaarylcyclotetrasiloxanes.