

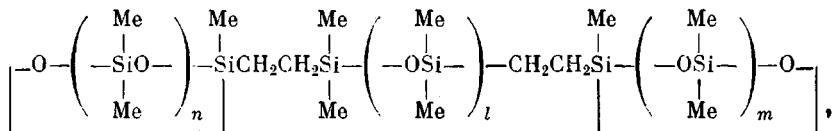
УДК 541.64:547.1'128:536.54.543.422.23

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИЦИКЛОКАРБОСИЛОКСАНОВ
МЕТОДАМИ КАЛОРИМЕТРИИ И ЯМР ^{29}Si**

Жданов А. А., Лаврухин Б. Д., Свистунов В. С.,
Котов В. М., Пряхина Т. А.

Изучена полимеризация бициклокарбосилоксанов и показано, что силоксаны с концевыми циклотрисилоксанилэтильными группами в отличие от силоксанов с концевыми циклотетрасилоксанилэтильными группами полимеризуются в мягких условиях в присутствии инициаторов полимеризации основного типа. Полимеризация бициклосилоксанилэтанов, содержащих одновременно шести- и восьмичленные силоксановые циклы, приводит к образованию полимеров пространственно-сшитой структуры. Кремнийорганические соединения, имеющие одновременно циклотри- и циклотетрасилоксанилэтильные фрагменты молекулы, в зависимости от структуры и условий полимеризации образуют либо пространственно-сшитые полимеры, либо растворимые фор полимеры, которые спиваются при полимеризации в более жестких условиях.

В литературе описаны поликонденсационные [1] и полимеризационные [2, 3] методы синтеза пространственных полиорганосилоксанов регулярного строения. Регулярно построенные сетчатые полиорганокарбосилоксаны получены реакцией гидридного полиприсоединения [4]. Еще одним возможным способом синтеза сетчатых полиорганокарбосилоксанов с заданным расстоянием между центрами ветвления может быть ионная полимеризация бициклокарбосилоксанов следующего строения:

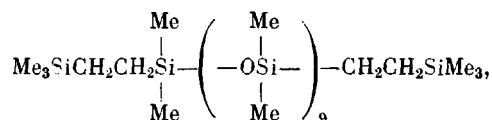


где $n, m=2, 3; l=1-5$.

Указанные соединения, содержащие циклотри- или циклотетрасилоксанилэтильные группы на концах силоксановой цепи, были получены гидросилилированием органовинилцикlosилоксанов α,ω -дигидроорганосилоксантами в присутствии H_2PtCl_6 при мольном соотношении компонентов 2 : 1 [5].

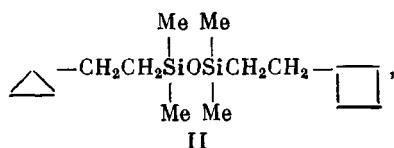
Опыты показали, что бициклокарбосилоксаны, содержащие восьмичленные силоксановые циклы, весьма устойчивы к инициаторам полимеризации основного типа. Так, 1,7-бис-(гептаметилциклотетрасилоксанилэтил)октаметилтетрасилоксан в присутствии 0,1% KOH начинает полимеризоваться лишь при 150° , в присутствии 0,01% силанолята калия — при 95° , а в присутствии 0,001% такого активного инициатора полимеризации, как α,ω -бис-(тетраметиламмоний)полидиметил(метилфенил) силоксан, полимеризация начинается при 80° . Бициклокарбосилоксаны, содержащие шестичленные силоксановые циклы, достаточно реакционноспособны и полимеризуются в более мягких условиях. 1,7-Бис-(пентаметилциклотристилоксанилэтил)октаметилтетрасилоксан полимеризуется в присутствии KOH при 130° , в присутствии силанолята калия — при 80° , а в присутствии аммонийного инициатора — при 20° . Во всех случаях образование полимеров пространственно-сшитой структуры происходит за счет раскрытия обоих циклических фрагментов в бициклокарбосилоксанах. Предположим,

что разрыва связи Si—O в силоксановой цепи, расположенной между циклами, нет. Чтобы доказать это полидиметилсилоксан, содержащий на концах цепи триметилсилоксанильные группы

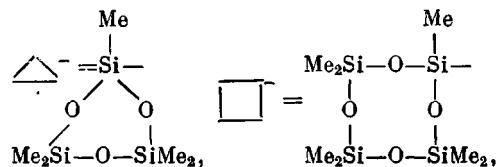


нагревали в присутствии 0,001% аммонийного инициатора полимеризации в течение 30 ч при 50°. Методом ГЖХ было показано, что в данных условиях новые соединения не образуются, вязкость системы также не меняется. При полимеризации в тех же условиях смеси 2 молей гексаметилциклотрисилоксана и 1 моля соединения I, что соответствует соотношению циклического и линейного фрагмента в бициклах, наблюдается увеличение вязкости системы. По данным ГЖХ установлено, что полимеризуется только циклосилоксан, а линейное соединение I в процесс полимеризации не вовлекается.

Представляло интерес изучить полимеризацию бициклокарбосилоксанов, содержащих одновременно шести- и восьмичленные силоксановые циклы в одной молекуле. Учитывая различную реакционную способность циклотри- и циклотетрасилоксанов, можно предположить, что при полимеризации таких бициклокарбосилоксанов в мягких условиях раскрывается только шестичленный силоксановый цикл и не будет затрагиваться восьмичленный и образуются полимеры с циклическими фрагментами в обрамлении силоксановой цепи. Синтез соединений, содержащих одновременно шести- и восьмичленные силоксановые циклы на концах цепи, был осуществлен ступенчато: гидросилилированием α,ω -дигидроорганосилоксном гептаметилвинилциклотетрасилоксана и последующим гидросилированием пентаметилвинилциклотрисилоксана образующимся на первой стадии продуктом моноприсоединения [6]. Проведенные исследования показали, что при полимеризации соединения



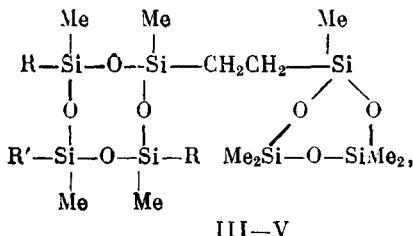
где



в массе даже при 50° в присутствии аммонийного инициатора через 30 мин образуется полимер пространственно-спиральной структуры. Вероятно, при полимеризации бициклокарбосилоксана II происходит раскрытие не только шести-, но и частично восьмичленного силоксанового фрагмента молекулы.

Интересно было выяснить степень участия каждого из циклов в процессе полимеризации. Такую оценку можно сделать, используя калориметрический метод контроля процесса полимеризации. Однако исследовать это на примере соединения II не представляется возможным, так как при раскрытии восьмичленного силоксанового цикла практически не происходит тепловыделения. Поставленную задачу можно решить, заменив часть метильных групп у атомов кремния на фенильные в циклотетрасилоксановом фрагменте бициклического соединения, так как в данном случае тепловой эффект полимеризации циклотетрасилоксанового фрагмента заметно увеличивается. С этой точки зрения, удобными и достаточно просто синтезируемыми моделями могут быть полученные нами 1,2-бицикло-

силоксанилэтаны



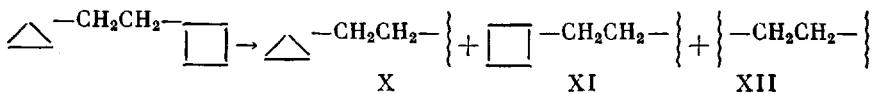
где R=Me, R'=Ph (III); R=Ph, R'=Me (IV); R=R'=Ph (V).

Если принять, что тепловой эффект полимеризации бициклов будет складываться из тепловых эффектов полимеризации отдельных его циклических фрагментов, надо определить тепловые эффекты полимеризации циклов, являющихся моделями фрагментов бициклических соединений.

Опыты по полимеризации органоцикlosилоксанов и бицикlosилоксанилэтанов проводили на калориметре «ДАК-1-1». Определенное количество раствора мономера помещали в калориметрический стаканчик, который закрывали пробкой с микродозировочным шприцем, предварительно откалиброванным и заполненным инициатором. Затем эту систему помещали в измерительную ячейку калориметра для терmostатирования при заданной температуре. Аналогичный калориметрический стаканчик и шприц помещали в сравнительную ячейку калориметра. После тщательного терmostатирования системы вводили инициатор в раствор мономера. По окончании тепловыделения методом ГЖХ определяли конверсию исходного мономера, которая учитывалась при расчете теплового эффекта полимеризации. Проводили полимеризацию 15%-ного бензольного раствора мономера в присутствии 0,001% α , ω -бис-(тетраметиламмоний)полидиметил(метилфенил)силоксана при 60°. В качестве моделей фрагментов бицикlosилоксанилэтанов были использованы пентаметилвинилциклотрисилоксан (VI), 1,3,3,5,5,7,7-гентаметил-1-фенилциклотрасилоксан (VII), 1,3,3,5,5,7,7-гексаметил-1,5-дифенилциклотрасилоксан (VIII) и 1,3,5,7,7-пентаметил-1,3,5-трифенилциклотрасилоксан (IX).

Учитывая тот факт, что порядок реакции по мономеру при полимеризации цикlosилоксанов равен единице [7], эффективные константы скорости полимеризации определяли по периоду полуупрещения $k=0,693/\tau_{0,5}$. В табл. 1 приведены константы скорости и тепловые эффекты полимеризации исследованных цикlosилоксанов в расчете на 100%-ную конверсию. Как видно, максимальная скорость полимеризации и наибольший тепловой эффект наблюдаются у соединения VI, что можно объяснить его плоской напряженной структурой [8]. В ряду исследованных циклотрасилоксанов рост числа фенильных групп приводит к увеличению теплового эффекта, что, по всей вероятности, связано с повышением напряженности восьмичленных циклов при замене метильных групп на объемные фенильные.

При полимеризации бицикlosилоксанилэтанов, содержащих шести- и восьмичленные силоксановые циклы, могут образовываться полимеры трех возможных структур. В общем случае схему этого процесса можно представить следующим образом:



В ИК-спектрах полученных полимеров практически отсутствует полоса поглощения в области 1020 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям

Таблица 1

Константы скорости полимеризации и тепловые эффекты полимеризации органоцикlosилоксанов

Соединение	k , мин $^{-1}$	q , кДж/моль	Соединение	k , мин $^{-1}$	q , кДж/моль
VI	0,58	14,63	VIII	0,17	1,76
VII	0,15	0,63	IX	0,29	4,60

связи Si—O—Si в органоциклотрисилоксанах. Поэтому можно считать, что полимеров структуры X в данных условиях не образуется, а возможно лишь образование полимеров типа XI и XII. Тогда для теплового эффекта полимеризации бисициклов можно записать выражение

$$Q = p_1 q_1 + p_2 q_2,$$

где p_1 и p_2 — конверсия шести- и восьмичлененного фрагментов молекулы соответственно; q_1 и q_2 — теплота полимеризации шести- и восьмичлененного фрагментов.

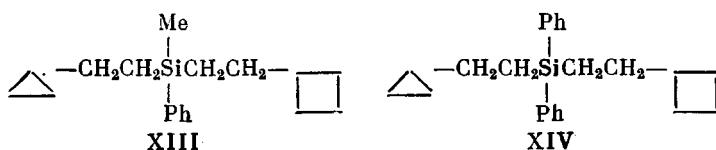
В то время как бициклосилоксанилэтан V, по данным ГЖХ, полимеризуется практически на 100 %, как показали опыты, при полимеризации бициклов III и IV их конверсия составляет соответственно 90 и 95 %. Поэтому тепловой эффект полимеризации бициклов с учетом их конверсии можно записать следующим образом:

$$Q = p_1 q_1 + p_2 q_2 - (1-p_3) (q_1 + q_2),$$

где p_3 – конверсия бицикла, определенная хроматографически. Приравнив тепловой эффект полимеризации Q бицикла, определенного экспериментально, к Q , вычисленному как сумма тепловых эффектов полимеризации моделей фрагментов бицикла, можно рассчитать конверсию p_2 восьмичленного фрагмента молекулы. В табл. 2 приведены константы скорости полимеризации бициклов и конверсия восьмичленных фрагментов бициклов.

Таким образом, при полимеризации 15 %-ного бензольного раствора бицикличесилоксанилэтанов при 60° одновременно с полным раскрытием шестичленного фрагмента бицикла раскрывается значительная часть восьмичленного фрагмента, что приводит к образованию полимеров пространственно-сплошной структуры.

Полностью растворимые полимеры получаются в аналогичных условиях и при полимеризации соединений



Эти соединения полимеризуются медленнее, чем соединение II. Если при полимеризации бициклокарбосилоксана II исходный бицикл исчезает, по данным ГЖХ, через 15 мин, то для соединения XIV даже через 4 ч после начала реакции в реакционной смеси остается еще 50% исходного

Таблица 2

Константы скорости полимеризации бициклосилоксанилэтанов и исходные данные для расчета конверсии p_2 восьмичленного фрагмента бициклов

Соединение	Q	q_1	p_1	q_2 , кДж/моль	p_2	p_3	k , мин ⁻¹
	кДж/моль						
III	13,80	14,63	1,00	0,45	0,85	0,90	0,23
IV	15,29	14,63	1,00	0,42	0,85	0,95	0,12
V	18,77	14,63	1,00	1,10	0,90	1,00	0,14

мономера. При полимеризации соединений XIII и XIV даже без растворителя образуется полностью растворимый полимер с $M = (5-6) \cdot 10^3$.

Полученные растворимые полимеры были исследованы методом ЯМР. Для определения степени раскрытия шести- и восьмичленных силоксановых циклов в процессе полимеризации бициклических соединений II, V, XIII, XIV использовали спектры ЯМР ^{29}Si , так как положения сигналов ^{29}Si циклтри-, циклотетрасилоксанов и линейных силоксанов хорошо различаются [9].

Спектры ^{29}Si снимали на спектрометре «Bruker WP-200 SY» на частоте 39,76 МГц с импульсным подавлением на частоте ядер ^1H , исключающим ядерный эффект Оверхаузера, и частотой повторения 1 раз в 25–30 с. Образцы растворяли в смеси CCl_4 и CDCl_3 , концентрация 20–25 %. В качестве внутреннего эталона использовали ТМС.

Были сопоставлены спектры исходных бициклов и образующихся из них полимеров. Хим. сдвиги ^{29}Si исходных соединений II, V, XIII, XIV приведены в табл. 3. Отнесение сигналов кремния внутри каждого цикла выполнено по соотношению их интенсивностей. Для отнесения сигналов Si_4 и Si_6 восьмичленных циклов в спектре соединений II, XIII, XIV, имеющих одинаковые интенсивности, использован эффект смещения в сильное поле сигналов кремния, присоединенных к этиленовому мостику. Это влияние этиленового мостика легко видеть из сравнения хим. сдвигов сигналов SiMe_2 и $\text{Si}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$ — шестичленных циклов соединений, приведенных в табл. 3. Особенность соединения V состоит в том, что три ме-

Таблица 3

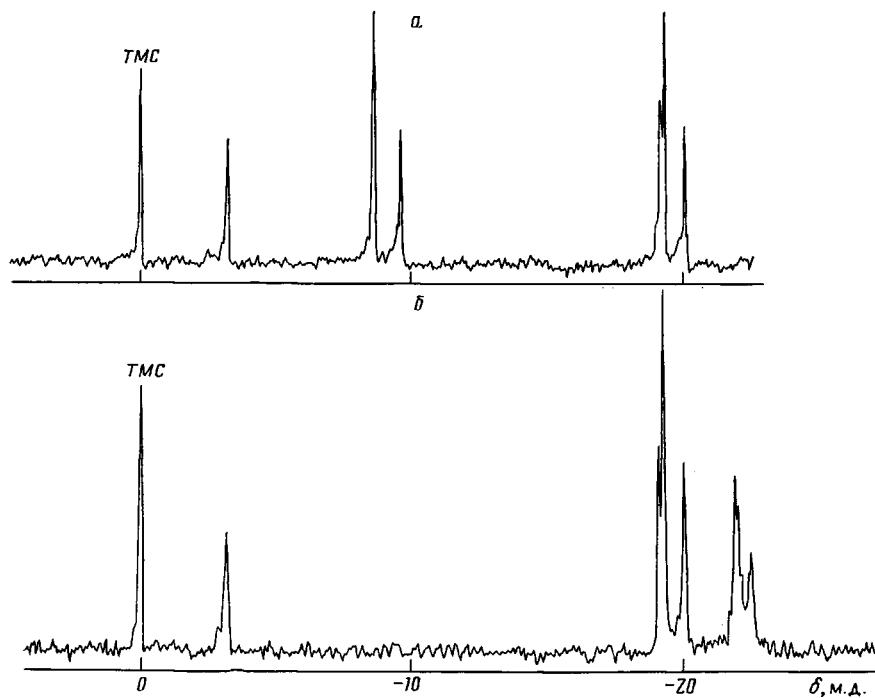
Химические сдвиги ^{29}Si бициклических кремнийорганических соединений

Соединение	Хим. сдвиг δ , м. д. структурных фрагментов						
	1,2	3	4	5,7	6	8	9
II	-8,81	-9,28	-19,50	-19,45	-19,37	8,12	8,29
XIII	-8,67	-9,50	-19,87	-19,35	-19,26	1,57	—
XIV	-8,61	-9,63	-20,08	-19,28	-19,18	-3,27	—
V	-8,78	-9,48	-17,77	-31,70	-31,07	—	—

Таблица 4

Химические сдвиги ^{29}Si продуктов полимеризации бициклических кремнийорганических соединений и конверсия входящих в них циклических фрагментов

Мономер	Хим. сдвиг δ , м. д. структурных фрагментов полимера			Конверсия циклов	
	линейные фрагменты			мостиковые фрагменты	шести- и восьмичленные
II	-(22,1 – 22,5)	-(19,40 – 19,50)		7,97–8,15	‘
XIII	-(22,1 – 22,5)	-19,91; -19,48; -19,37		1,45	0,3
XIV	-(22,0 – 22,5)	-20,08; -19,31; -19,21		-3,27	0,15
V	-(18,4 – 22,3); -(32,5 – 35,6)	-18,0; -31,88; -31,0		—	0,1

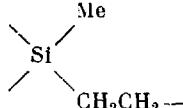


Спектры ^{29}Si : [2-(пентаметилциклотрисилоксанил)этил]-[2-(гептаметилциклотетрасилоксанил)этил]дифенилсилана XIV (a) и продукта полимеризации соединения XIV (b).

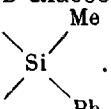
тильные группы восьмичленного цикла заменены на фенильные. Положения сигналов ^{29}Si этого цикла находятся в согласии с инкрементами влияния фенильной группы [10].

Хим. сдвиги ^{29}Si продуктов полимеризации бициклических соединений и конверсии шести- и восьмичленных силоксановых циклов приведены в табл. 4. Спектры ^{29}Si полимеров, полученных из соединений II, XIII, XIV, практически одинаковы, за исключением положений сигналов ^{29}Si мостикового фрагмента. Сигналы шестичленных циклов в области -9 м.д. полностью отсутствуют. Наряду с этим в области $-(21,8-22,5)$ м.д. появляются сигналы, соответствующие линейным структурам и, возможно, циклам большего размера. Сигналы восьмичленного цикла присутствуют в спектрах продуктов полимеризации. Анализ интегральных интенсивностей сигналов восьмичленного цикла и линейных силоксановых фрагментов указывает на частичное раскрытие восьмичленных циклов. Раскрывшаяся часть этих циклов дает вклад в область $-(21,8-22,5)$ м.д. В зависимости от структуры исходного бицикла степень конверсии восьмичленных циклов в II, XIII, XIV составляет 10–30% (табл. 4). Следовательно, в результате полимеризации исследованных бициклических соединений образуются не строго линейные полимеры, а полимеры с определенной долей ветвлений. На рисунке в качестве примера приведены спектры соединения XIV и продукта его полимеризации.

Как было показано выше, полимеризация соединения V приводит к образованию пространственно-спирального полимера. По результатам калориметрического анализа степень конверсии восьмичленного фрагмента молекулы в данном случае достигает 90%. Изучать нерастворимый полимер методом ЯМР нельзя, но даже растворимая часть этого полимера характеризуется очень высокой степенью конверсии восьмичленного цикла, составляющей 80%. Спектр ^{29}Si растворимого полимера имеет две области, соответствующие линейным силоксановым цепям: $-(18,4-22,3)$ и $-(32,5-35,6)$ м.д. Первая область соответствует атомам кремния, входящим до полимеризации в состав шестичленного цикла, и атомам кремния-

фрагмента  , входящим в состав восьмичленных циклов.

Эта область расширена по сравнению с областью линейных фрагментов полимеров из соединений II, XIII, XIV, что связано со сдвигом в слабое

поле сигналов кремния, находящегося в окружении звеньев .

Вторая часть соответствует линейным участкам звеньев  . Сигна-

лы, отнесенные к остаточным сигналам восьмичленного цикла, тесно примыкают к областям спектра линейных участков. Поэтому их идентификацию нельзя считать абсолютно надежной. Отсюда следует, что определенная из соотношений интегральных интенсивностей степень конверсии 80% является нижним пределом.

Таким образом, в зависимости от структуры кремнийорганических соединений, имеющих одновременно циклотори- и циклотетрасилоксановые фрагменты молекулы, и условий полимеризации получаются либо пространственно-сшитые полимеры, либо растворимые форполимеры, которые при дальнейшей полимеризации в более жестких условиях также приводят к образованию сетчатых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М., 1968. С. 602.
2. Андрианов К. А., Волкова Лора М. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 9. С. 1662.
3. Андрианов К. А., Зачернюк А. Б., Бурлова Е. А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 4. С. 873.
4. Жданов А. А., Андрианов К. А., Малыхин А. П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1765.
5. Андрианов К. А., Котов В. М., Пряхина Т. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 9. С. 2055.
6. Жданов А. А., Котов В. М., Лаврухин Б. Д., Пряхина Т. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 8. С. 1851.
7. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск, 1976.
8. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 3. С. 518.
9. Williams E. A., Cargioli M. // Ann. Reps on NMR Spectroscopy. 1979. V. 9. P. 221.
10. Пестунович В. А., Ларин М. Ф., Воронков М. Г., Энгельгардт Г., Инке Х., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. С. 578.

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

Поступила в редакцию
1.VIII.1985

STUDY OF POLYMERIZATION OF BICYCLOCARBOSILOXANES BY CALORIMETRY AND ^{29}Si NMR METHODS

Zhdanov A. A., Lavrukhin B. D., Svistunov V. S., Kotov V. M.,
Pryakhina T. A.

Summary

Polymerization of bicyclocarbosiloxanes has been studied. Siloxanes having the end cyclotrisiloxanylethyl groups unlike those with cyclotetrasiloxanylethyl groups are shown to be polymerized in mild conditions in the presence of initiators of the basic type. Polymerization of bicyclosiloxanylethanes containing simultaneously both six- and eight-member siloxane cycles results in formation of three-dimensional crosslinked polymers. Organosilicon compounds containing simultaneously both cyclotri- and cyclo-tetrasiloxanylethyl fragments form depending on the structure and conditions of polymerization either crosslinked or soluble prepolymers which can be crosslinked during further polymerization.