

УДК 541.64:547 (1'128+538.141)

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $\alpha,\omega$ -бис-(ТРИХЛОРАЦЕТОКСИМЕТИЛ)-ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНИЛА МАРГАНЦА**

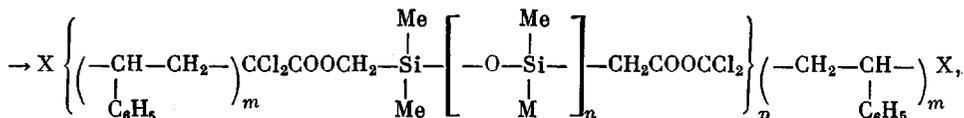
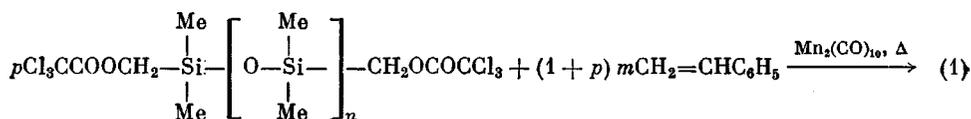
**Школьник О. В., Федотов А. Ф., Блохина Е. И., Магомедов Г. К.-И., Копылов В. М.**

В работе предложен синтез  $\alpha,\omega$ -бис-(трихлорацетоксиметил) олигодиметилсилоксанов с различной длиной цепи. Исследована возможность использования карбонила марганца для термического инициирования реакции сополимеризации олигодиметилсилоксанов со стиролом. Обнаружена эффективность использования концевых трихлорацетильных групп при сополимеризации  $\alpha,\omega$ -бис-(трихлорацетоксиметил) олигодиметилсилоксанов со стиролом в присутствии карбонила марганца для получения блок-сополимеров, содержащих олигостирольные и олигодиметилсилоксановые блоки. Предложен механизм синтеза блок-сополимеров.

В настоящее время известны многие примеры радикальных реакций (теломеризация, полимеризация, циклизация, диспропорционирование неперелечных соединений), инициируемых карбонилами металлов и их производными [1-3].

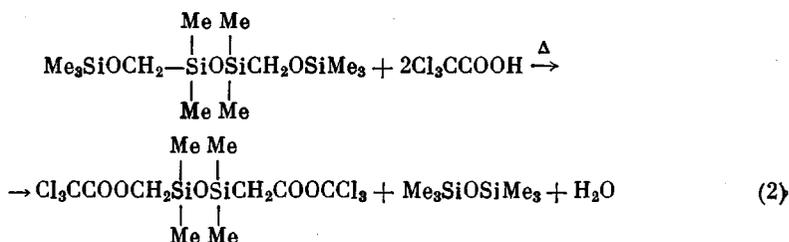
Для модификации кремнеземного наполнителя предложено прививать к его поверхности, содержащей группы  $-O \rightarrow Si-(CH_2)_3OCOCCL_3$ , стирол или ММА, инициированием  $Mn_2(CO)_{10}$  при фотолитзе [4, 5].

Цель настоящей работы - изучение возможности использования карбониллов переходных металлов для термического инициирования реакции сополимеризации олигодиметилсилоксанов, содержащих концевые трихлорацетоксиметильные группы, со стиролом и получение полистирол-полисилоксановых блок-сополимеров по реакции



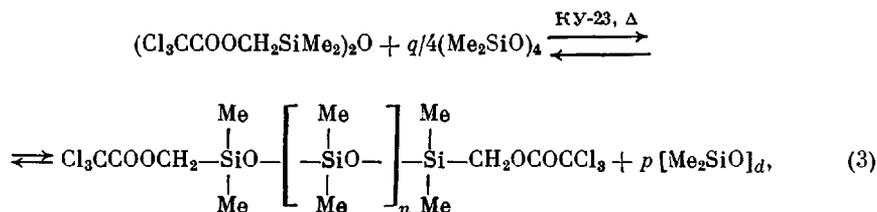
где  $n=1-400$ ,  $X=H, Cl$ .

Синтез исходного органодисилоксана с трихлорацетоксиметильными группами осуществлялся по следующей реакции:



Взаимодействие трихлоруксусной кислоты (1,387 моля) с 1,3-бис-(триметилс-илоксиметил)тетраметилдисилоксаном ( $\alpha$ -силиловым эфиром) (0,466 моля) проводили в присутствии каталитических количеств (0,5% конц.  $H_2SO_4$ ) с последующей отгонкой гексаметилдисилоксана (ГМДС) и воды при температуре в кубе  $160^\circ$  (в паре до  $95^\circ$ ) в течение 3 ч с выходом ГМДС 81% (от теоретического). После отмывки от серной кислоты и отгонки избытка трихлоруксусной кислоты перегонкой под вакуумом получен 1,3-бис-(трихлорацетоксиметил)тетраметилдисилоксан (ТХА) с выходом 74% (т. кип.  $157^\circ/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,4690). Состав ТХА подтвержден данными элементного анализа и методом ПМР-спектроскопии. Найдено, %: С 24,80; Н 3,52; Cl 42,43; Si 12,51.  $C_{10}H_{16}O_5Cl_6Si_2$ . Вычислено, %: С 24,74; Н 3,30; Cl 43,92, Si 11,55. В ПМР-спектре ТХА имеются два сигнала с хим. сдвигом 0,21 и 3,96 м. д., соответствующие протонам групп Si-CH<sub>3</sub> и Si-CH<sub>2</sub>-O-, с соотношением интегральных интенсивностей 3,1 : 1 (вычислено 3 : 1).

Сополимеризацией октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) с ТХА, взятых в различных соотношениях, в присутствии сульфокатионита КУ-23 (7 вес.%), представляющего собой сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом с концентрацией групп  $-SO_3H$  3,8 мг-экв/г были синтезированы  $\alpha,\omega$ -бис-(трихлорацетоксиметил)олигодиметилсилоксаны (ОТХА) с различной длиной цепи



где  $n=25, 60, 400$ ;  $d=4, 5, 6$ ;  $q=n+pd$ .

Сополимеризацию проводили при перемешивании реакционной смеси при  $100^\circ$  в течение 6 ч до достижения равновесного содержания  $D_4$ . Изучение кинетики олигомеризации методом ГЖХ по изменению содержания  $D_4$  показало, что реакция имеет первый порядок по текущей концентрации  $D_4$ . Последовательное возрастание вязкости олигомеров с ростом конверсии по  $D_4$  показывает, что ТХА проявляет высокую активность в реакции соолигомеризации и полностью вступает в реакцию (рост молекулярной массы олигомера определяется реакционной способностью  $D_4$ ). По окончании реакции полученный олигомер отфильтровывали от катализатора и удаляли низкокипящие продукты отгонкой в вакууме при  $90^\circ$  (1–2 мм). Состав олигомеров подтвержден данными элементного анализа и методом ГПХ. Метод ГПХ показывает отсутствие исходного ТХА. Отсутствие не вступившего в реакцию ТХА подтверждается также одинаковым составом олигомера после вакуумирования и пересаживания из метанола, при котором ТХА удаляется. Характеристики олигомеров и их выхода приведены в табл. 1.

Строение полученных соединений согласуется с данными ПМР-спектроскопии. Так, в ПМР-спектрах ОТХА-25, ОТХА-60, ОТХА-400 имеются три сигнала, соответствующие протонам групп Si-CH<sub>3</sub> у концевых атомов кремния, Si-CH<sub>3</sub> в середине цепи и  $\text{>Si-CH}_2\text{-O-}$  с хим. сдвигом 0,21; 0,10 и 3,96 м. д. соответственно.

Таблица 1

Характеристики и выход полученных ОТХА

Олигомер	Молярное соотношение $D_4$ : ТХА	$\eta_{уд}$ (1%-ный раствор в толуоле, $20^\circ$ )	Элементный анализ				$M \cdot 10^{-2}$		Выход олигомера ***, %
			Si, %		H, %		най-дено *	вычи-слено **	
			най-дено	вычи-слено	най-дено	вычи-слено			
ОТХА-25	25 : 4	0,04	31,26	31,51	10,39	10,65	2 100	2 000	85
ОТХА-60	60 : 4	0,06	34,75	34,67	5,09	5,71	4 100	4 200	86
ОТХА-400	400 : 4	0,20	37,35	37,29	0,88	0,85	23 000	25 000	85

\* По данным ГПХ.

\*\* С учетом конверсии  $D_4$  в олигомере.

\*\*\* С учетом равновесного содержания  $D_4$  в олигомере.

Таблица 2

## Условия синтеза, характеристики и выход полученных блок-сополимеров

Олигомер	m *	Соотношение реагентов		Условия синтеза		Характеристики блок-сополимеров						Выход блок-сополимера, %	
		ОТХА : : стирол : : Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	ОТХА : : Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	T°	τ, ч	η <sub>уд</sub> (1%-ный раствор в толуоле, 20°)	содержание Si **, %		M <sub>n</sub> ***	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
		весовое	мольное				найдено	вычислено					
ТХА	2	1 : 9 : 1	1 : 1,24	90-110	4	0,225	1,41	1,24	3 400	12 579	46 218	3,67	82
ТХА	2	1 : 9 : 0,5	1 : 0,62	90-110	4	0,222	1,22	1,24	3 400	-	-	-	81
ОТХА-25	22	1 : 9 : 0,5	1 : 2,29	90-110	4	0,455	2,52	2,41	15 500	49 206	89 750	1,82	83
ОТХА-60	52	1 : 9 : 0,5	1 : 6,02	90-110	4	0,691	4,65	4,05	36 600	63 153	128 850	2,04	92
ОТХА-60	52	1 : 9 : 0,5	1 : 6,02	60 90-110	5 7	0,210	21,40	20,05	7 000	-	-	-	74
ОТХА-60	52	1 : 1 : 0,5	1 : 6,02	60 90-110	5 15	0,289	18,20	18,83	-	-	-	-	98

\* Найденное число силоксизвеньев в блок-сополимерах.

\*\* Рассчитывали с учетом не вступившего в реакцию стирола. Конверсия по стиролу в примерах: 1 — 8, 2 — 79, 3 — 81, 4 — 91, 5 — 48, 6 — 96%. Конверсия по ОТХА составляет 100%.

\*\*\* Вычислены для блок-сополимеров типа АВА с учетом не вступившего в реакцию стирола.

Исходя из литературных данных [6] о порядке активности карбонил-металлов в реакции восстановления трихлорметильных соединений  $RCCl_3$ :  $Mn_2(CO)_{10} > Mo(CO)_6 \approx Fe(CO)_5 > W(CO)_6 \approx Re_2(CO)_{10}$ , нами был выбран для исследования карбонил марганца —  $Mn_2(CO)_{10}$  как наиболее активный катализатор.

Термическую сополимеризацию стирола с ОТХА в присутствии  $Mn_2(CO)_{10}$  проводили в 50%-ном растворе толуола при весовом соотношении ОТХА : стирол :  $Mn_2(CO)_{10} = 1 : 9 : 1$  и  $1 : 9 : 0,5$  при  $90-110^\circ$ . При понижении температуры ниже  $90^\circ$  сополимеризация не идет.

Сополимеризация стирола с олигосилоксанами различной молекулярной массы за 4 ч приводит к образованию полимерных продуктов с выходом 80–90% (табл. 2). Продукты выделяли высаживанием в метанол с последующим вакуумированием. При обработке блок-сополимеров гексаном в экстракте не обнаружен олигосилоксан, что указывает на отсутствие свободного силоксана в продукте. Как видно из табл. 2, с ростом длины силоксанового фрагмента наблюдалось увеличение вязкости блок-сополимеров. Отсутствие исходного силоксанового олигомера в продуктах реакции показывает, что снижение выхода блок-сополимера происходит за счет не вступившего в реакцию стирола.

С целью получения блок-сополимеров с повышенным содержанием кремния проводилась сополимеризация ОТХА с  $n=60$  при весовом соотношении ОТХА : стирол = 1 : 1. Однако в этом случае при  $90-110^\circ$  через 1 ч от начала реакции наблюдалось образование структурированного полимера. Гелеобразования удается избежать, если в течение первых 5 ч реакцию проводить при  $50-60^\circ$ , а затем постепенно повысить температуру со скоростью 10 град/ч до  $90-110^\circ$ . Контроль за вязкостью продуктов показал, что ее значение выходит на предельную величину через 18–20 ч с момента начала реакции.

Спектры ПМР получаемых блок-сополимеров содержат три группы сигналов: для протонов метильных групп у атома кремния сигнал в области 0,21 м.д., для протонов этиленовых групп стирольного фрагмента — уширенный мультиплетный сигнал в области 1,36–2,13 м.д. и для фенольных протонов стирольного фрагмента — сложный мультиплет в области 6,37–7,30 м.д. По интегральным интенсивностям сигналов протонов в спектрах ПМР было рассчитано соотношение диметилсилоксановых групп —OSiMe<sub>2</sub>O— и стирольных фрагментов —CH<sub>2</sub>—CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> в молекулах блок-

сополимеров (табл. 3). Из данных табл. 3, как и данных табл. 2, следует, что часть стирола не вступает в реакцию. Доля не вступившего в реакцию стирола уменьшается с увеличением молекулярной массы силоксанового компонента. С учетом не вступившего в реакцию стирола имеется хорошее соответствие между вычисленным и найденным содержанием полисилоксанового и полистирольного блоков. В отсутствие карбонила

Таблица 3

Соотношение диметилсилоксановых групп (—SiMe<sub>2</sub>O—) и стирольных фрагментов  $\left( \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$  на основании интегральных интенсивностей сигналов протонов в спектрах ПМР блок-сополимеров

n *	Весовое соотношение ОТХА : стирол	Соотношение диметилсилоксановых групп и стирольных фрагментов		
		задано	найдено	рассчитано по конверсии стирола
1	1 : 9	1 : 21	1 : 14	1 : 17
25	1 : 9	1 : 7	1 : 6	1 : 6,5
60	1 : 9	1 : 7	1 : 6	1 : 5,6
60	1 : 1	1 : 0,76	1 : 0,70	1 : 0,77

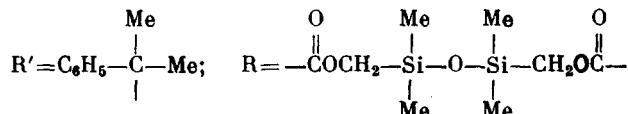
\* Количество диметилсилоксановых групп в блок-сополимере.

марганца реакция сополимеризации стирола с ОТХА не идет. При нагревании реакционной смеси (100–110°) происходит гомополимеризация стирола с конверсией 30%. ОТХА в реакцию не вступает и выделяется полностью из реакционной смеси.

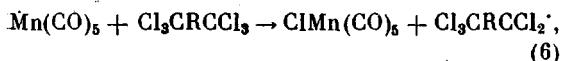
При изучении системы ТХА –  $Mn_2(CO)_{10}$  методом ЭПР в технике спиновых ловушек, в качестве которой использовался  $\alpha$ -фенил-трет-бутилнитрон (ФБН), при нагревании наблюдается спектр – триплет дублетов с параметрами констант:  $a_N=14,4$  Э,  $a_N=3,3$  Э, который соответствует радикалам строения  $RCCL_2N(O)R'$  [7]. Это свидетельствует о наличии радикала  $RCCL_2\cdot$ , который с ФБН может реагировать по реакции



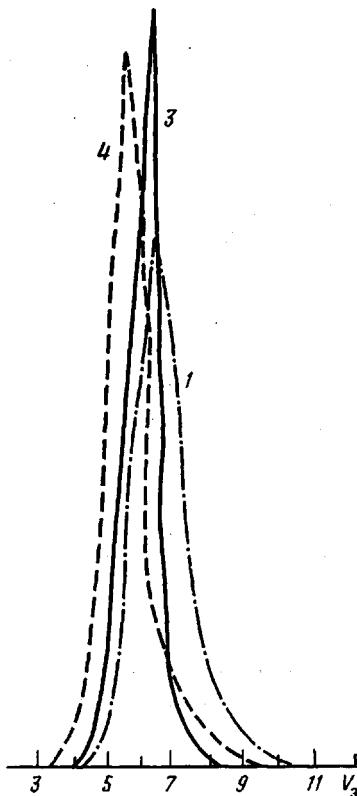
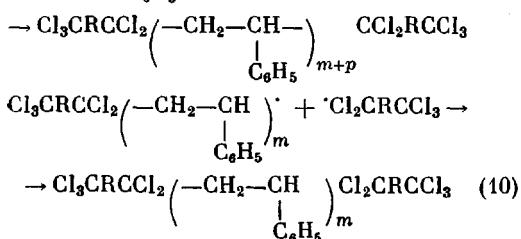
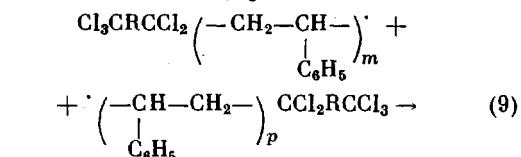
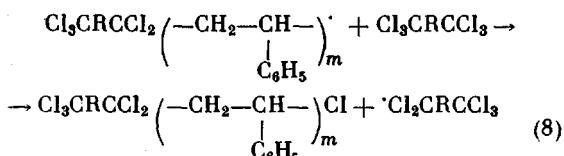
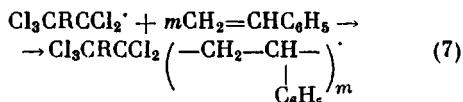
где



На основании данных, полученных при сополимеризации, и из литературных источников [8], а также результатов, полученных с применением метода ЭПР, предлагается следующий механизм рассматриваемой реакции в присутствии карбонила марганца:



где  $R = -COOCH_2[SiMe_2O]_nSiMe_2CH_2OOC-$



Гель-хроматограммы блок-сополимеров. Номера кривых элюирования соответствуют номерам образцов в табл. 2

Первоначальной стадией иницирования является диссоциация биядерного комплекса  $Mn_2(CO)_{10}$  по уравнению (5). Далее радикал  $Mn(CO)_5$  отрывает хлор от  $Cl_3CRCCl_2$  с образованием радикалов

$\text{Cl}_3\text{CRCCl}_2^*$  (6), которые в свою очередь затем вступают в реакцию со стиролом (7). За счет реакции (8), при которой происходит отщепление атома хлора от группы  $\text{Cl}_3\text{CRCCl}_2$ , возможен обрыв одной реакционной цепи и зарождение новой. Реакции рекомбинации радикалов по уравнениям (9) и (10) способствуют вхождению полистирольного фрагмента внутрь цепи полимера и образованию полиблочного блок-сополимера.

Полиблочная структура блок-сополимера подтверждается данными, полученными методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Кнауэр» с использованием толуола в качестве элюента на системе трех колонок, заполненных силикагелем (SI-60, 100, 500). Хроматограммы блок-сополимеров приведены на рисунке. Из данных ГПХ следует, что с увеличением размеров силоксанового блока возрастает молекулярная масса блок-сополимеров. Для полимеров на основе ОТХА характерно узкое унимодальное распределение. Значения отношения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  равны 1,82 для ОТХА-25 и 2,04 для ОТХА-60. Только в случае блок-сополимеров на основе ТХА это отношение увеличивается до 3,67.

Значения  $\bar{M}_n$  (табл. 2) значительно превосходит те, которые должны быть характерны для блок-сополимеров типа АВА (А — полистирольный, В — полисилоксановый блоки), если бы рост цепи шел только по концевым трихлорацетильным группам без участия реакций (9) и (10). Из табл. 2 также видно, что с увеличением молекулярной массы силоксанового олигомера и уменьшением относительного содержания силоксана в реакционной смеси, степень полиблочности уменьшается. Наблюдаемое изменение степени полиблочности можно объяснить уменьшением концентрации концевых трихлорацетильных групп с увеличением молекулярной массы силоксанового блока, что приводит к уменьшению вклада реакций (9) и (10).

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования концевых трихлорацетильных групп при сополимеризации ОТХА со стиролом в присутствии карбонила марганца для получения блок-сополимеров, содержащих олигостирольные и олигодиметилсилоксановые блоки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бэмфорд К. В. // Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. Коршака В. В. М., 1977. С. 67.
2. Чуковская Е. Ц., Гасанов Р. Г., Кандрор И. И., Фрейдлина Р. Х. // ЖВХО им. Менделеева. 1979. Т. 24. № 1. С. 161.
3. Терентьев А. В., Москаленков М. А., Фрейдлина Р. Х. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 12. С. 2925.
4. Андрианов А. К., Миславский Б. В., Оленин А. В., Гарина Е. С., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 4. С. 900.
5. Андрианов А. К. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984. 19 с.
6. Кузьмина Н. А., Жирюгина Н. П., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 2090.
7. Фрейдлина Р. Х., Кандрор И. И., Гасанов Р. Г. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 3. С. 508.
8. Фрейдлина Р. Х., Гасанов Р. Г., Кузьмин Н. А., Чуковская Н. А. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 7. С. 1127.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений

Поступила в редакцию  
31.III.1987

**INTERACTION OF  $\alpha$ ,  $\omega$ -bis-(TRICHLORACETOXYMETHYL)  
OLIGODIMETHYLSILOXANE WITH STYRENE IN THE PRESENCE  
OF MANGANESE CARBONYL**

**Shkol'nik O. V., Fedotov A. F., Blokhina Ye. I.,  
Magomedov G. K.-I., Kopylov V. M.**

**S u m m a r y**

Synthesis of  $\alpha, \omega$ -bis-(trichloroacetoxyethyl)oligodimethylsiloxanes having various chain length is described. The possibility to use manganese carbonyl for thermal initiation of copolymerization of oligodimethylsiloxanes with styrene has been studied. In this case the presence of end trichloroacetyl groups permits to synthesize block copolymers containing oligostyrene and oligodimethylsiloxane blocks. The mechanism of synthesis of block copolymers is proposed.