

УДК 541.64:547.4'128

Н. Г. Василенко, Л. М. Тартаковская, Б. Д. Лаврухин, А. А. Жданов

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
(ФЕНИЛ) (m-ТОЛИЛ) ЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОВ**

Исследована полимеризация (фенил) (m-толил) циклотрисилоксанов с различным числом фенильных и m-толильных групп в цикле, а также сополимеризация гекса(фенил)- и гекса(m-толил) циклотрисилоксанов в присутствии  $\alpha$ ,  $\omega$ -ди-(калийокси)поли(фенил) (n-толил) силоксана. Начиная с ранних стадий полимеризации с заметной скоростью проходит деполимеризация, и равновесный выход полимеров стремится к нулю. Методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  установлено, что образование полимеров сопровождается нарушением соотношения ди(фенил)- и ди(толил) силоксановых звеньев по отношению к исходным мономерам и нарушением порядка чередования силоксановых звеньев, заданного строением циклосилоксанов.

Ранее было показано, что при полимеризации (фенил) (толил) циклосилоксанов могут быть получены полимеры, способные к образованию ориентирующихся пленок [1]. Оказалось, что свойства полимеров зависят не только от числа и природы (*n*- или *m*-) толильных групп, но и от способа их получения. Так, при одинаковом исходном соотношении ди(фенил)- и ди(*m*-толил) силокси-звеньев при полимеризации 2,2-ди(фенил)-4,4,6,6-тетра(*m*-толил) циклотрисилоксана (I) и при сополимеризации гекса(фенил) циклотрисилоксана (III) и гекса(*m*-толил) циклотрисилоксана (II) в соотношении 1 : 2 образуются полимеры с разными свойствами. Полимер после синтеза имеет аморфную структуру, а сополимер — кристаллическую. Пленка сополимера хрупкая, полимера — более эластичная и прочная.

В связи с этим представляло интерес более подробно изучить полимеризацию и сополимеризацию (фенил) (толил) циклотрисилоксанов. С этой целью были синтезированы циклотрисилоксаны с одной, двумя и четырьмя *m*-толильными группами: (2,2,4,4,6-пента(фенил)-6-*m*-толилциклотрисилоксан (IV); 2,2,4,4-тетра(фенил)-6,6-ди(*m*-толил) циклотрисилоксан (V); 2,2-ди(фенил)-4,4,6,6-тетра(*m*-толил) циклотрисилоксан (VI); а также соединение III.

Циклы со смешанными силоксановыми звеньями получали реакцией гетерофункциональной конденсации по методике, описанной в работе [2].

Соединение III получено способом, описанным в работе [3]. Очистку циклов проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента хлороформ. Строение и чистоту полученных соединений подтверждали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и ГЖХ. Выход циклов составлял 50–60 %. В табл. 1 представлены исходные вещества для синтеза и свойства циклотрисилоксанов.

Изучение реакций полимеризации проводили по описанным ранее методикам [1, 4]. В качестве катализатора использовали  $\alpha$ ,  $\omega$ -ди(калийокси)поли(фенил) (n-толил) силоксан, растворимый в таких растворителях, как бензол или толуол. Использование этого катализатора позволяет изучать реакции в гомогенных условиях, при этом строение инициатора аналогично строению активных концов растущей цепи. Для работы использовали толуольный раствор 0,25 н. концентрации в пересчете на KOH.

Было найдено, что при полимеризации в массе содержание полимера в продуктах реакции быстро достигает максимального значения и затем уменьшается во времени, как видно на примере полимеризации соединения VI (рис. 1). При этом значения максимального выхода полимера практически не зависят от температуры, что согласуется с представлением о малых значениях энталпии полимеризации органосилоксанов.

Таблица 1

Исходные вещества и свойства (фенил) (*m*-толил)циклотрисилоксанов

Исходные соединения *	Циклотрисилоксаны	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	$\nu_{as \text{ Si}-\text{O}-\text{Si}'} \text{ см}^{-1}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ , м. д.	$\frac{H_{\text{арил}}}{H_{\text{алкил}}}$	Элементный анализ **			$M^{****}$
						C	H	Si	
Ph(R)SiCl <sub>2</sub> +[HOPh <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub> O	Ph <sub>2</sub> SiO—Ph <sub>2</sub> SiO—Ph(R)SiO ***	138	1015	2,18	9,73 9,67	72,90 72,99	5,20 5,26	14,01 13,85	608 608,27
R <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> +[HOPh <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub> O	Ph <sub>2</sub> SiO—Ph <sub>2</sub> SiO—R <sub>2</sub> SiO ***	132	1020	2,18	4,75 4,67	73,28 73,04	5,40 5,45	13,52 13,50	622 622,27
[ClR <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub> O+Ph <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> SiO—R <sub>2</sub> SiO—R <sub>2</sub> SiO ***	84	1020	2,19	2,21 2,17	73,26 73,82	5,80 5,84	12,35 12,96	650 650,27
R <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> + <i>tert</i> -BuOH	R <sub>2</sub> SiO—R <sub>2</sub> SiO—R <sub>2</sub> SiO	80	1020	2,18	1,37 1,33	74,37 74,31	6,19 6,19	12,23 12,42	678 678,27

\* R = *m*-толил.

\*\* В числителе — найденные значения, в знаменателе — вычисленные.

\*\*\* В литературе не описаны.

\*\*\*\* Определены методом масс-спектрометрии на масс-спектрометре MX-1321 при температуре системы прямого ввода 50° и ионизационном напряжении 70 В.

Таблица 2

Данные ЯМР <sup>13</sup>C спектров поли(фенил) (*m*-толил) силоксанов

Опыт, №	Исходные циклы (соотношение)	$\delta_{\text{CH}_3}$ (м. д.) продуктов полимеризации (интенсивность)			Опыт, №	Исходные циклы (соотношение)	$\delta_{\text{CH}_3}$ (м. д.) продуктов полимеризации (интенсивность)		
		ТТТ	ФТТ	ФТФ			ТТТ	ФТТ	ФТФ
1	TTΦ *	20,87 (0,33)	20,94 (0,53)	21,01 (0,14)	4	T <sub>3</sub> +Φ <sub>3</sub> ** (2 : 1)	20,88 (0,49)	20,96 (0,42)	21,03 (0,09)
2	ΦFT *	20,88 (0,04)	20,96 (0,32)	21,02 (0,64)	5	T <sub>3</sub>	20,87	—	—
3	T <sub>3</sub> +Φ <sub>3</sub> * (2 : 1)	20,88 (0,63)	20,96 (0,33)	21,03 (0,04)					

\* Данные представлены для продуктов полимеризации на стадии максимального выхода полимера.

\*\* Данные представлены для полимерных продуктов на стадии деполимеризации.

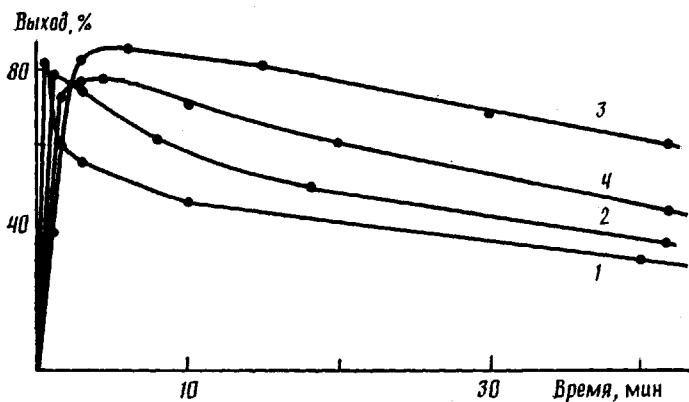


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов полимеризации от времени при полимеризации соединения I (1-3) и при сополимеризации соединений II и III (4) в массе при 200 (1), 145 (2), 100 (3) и 145° (4)

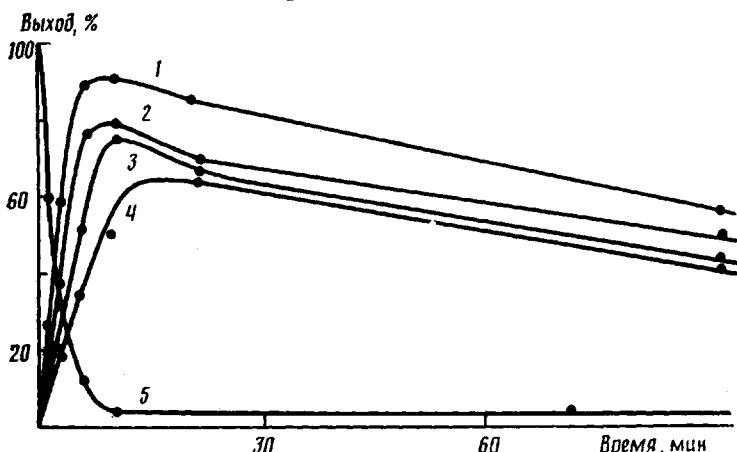


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов полимеризации от времени (1-4) и изменение количества циклосилоксанов (5) при полимеризации (фенил) (*m*-толил)циклотрисилоксанов в растворе: 1 – соединение IV, 2 – соединение V, 3 – соединение VI, 4 – соединение III

Аналогичная картина наблюдается и для других (фенил) (толил)циклотрисилоксанов.

Различные температуры плавления циклов не позволяют проводить сравнительное изучение реакций полимеризации в массе, поэтому дальнейшее изучение реакций проводили в растворе толуола при 70°, концентрации циклов 53,5 % и концентрации катализатора 0,02 % в пересчете на KOH. Как видно из рис. 2, максимальный выход полимера при проведении реакции в растворе ниже, чем при проведении реакции в массе в соответствии с полученными ранее результатами о зависимости выхода полимера от исходной концентрации цикла. Конверсия шестичленных циклов достигает высоких значений, и в указанных условиях не проявляются различия в реакционной способности циклов с различным числом *m*-толильных групп. При полимеризации в массе и в растворе в продуктах реакции, по данным ГЖХ, уже на ранних стадиях появляются восьмичленные циклы, количество которых увеличивается во времени (рис. 3). Это свидетельствует о протекании реакции деполимеризации, идущей с заметной скоростью с самого начала процесса. Уменьшение максимального выхода полимера с увеличением числа *m*-толильных групп в цикле свидетельствует о возрастании скорости обратной реакции. Очевидно, для соединения III скорости прямой и обратной реакций отличаются в наименьшей степени.

Изучение сополимеризации соединений II и IV в массе (рис. 1) и в растворе показало, что и для этой реакции наблюдаются те же закономерности, что и для реакции гомополимеризации: экстремальная зависимость

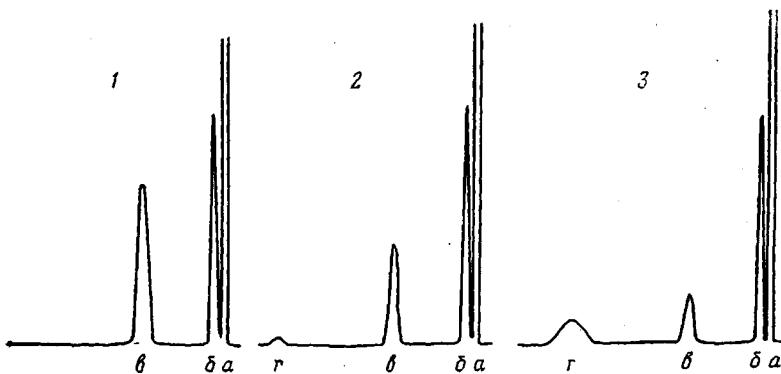


Рис. 3. Хроматограммы низкомолекулярной части продуктов полимеризации соединения VI: 1 – исходная смесь, 2 и 3 – через 1,5 и 3 мин от начала реакции; а – тодуол, б – тетракозан («метка»), в – соединение VI, г – (фенил) (м-толил)циклотетрасилоксаны

выхода полимера от времени и появление восьмичленных циклов в начале процесса сополимеризации.

Таким образом, изучаемые нами реакции протекают в две стадии: первая – стадия роста цепи полимера – и вторая стадия, которая наступает после достижения критической концентрации цикла и максимального выхода полимера, когда начинает уменьшаться выход полимера, и, следовательно, наибольшую скорость на этой стадии имеет реакция деполимеризации, так как реакция передачи цепи не влияет на выход полимерных продуктов.

Известно, что побочные реакции – деполимеризация (внутрицепное взаимодействие) и передача цепи на полимер (межцепное взаимодействие) играют важную роль в формировании цепи полимера и его ММР [5, 6]. Это особенно важно при полимеризации разнозвездных циклов и при сополимеризации циклов с различными заместителями у атома кремния. Так, в условиях высокого равновесного выхода полимера при одинаковой или разных реакционных способностях циклов образуются полимеры с беспорядочным распределением силоксановых звеньев; чередующееся или псевдогеномическое распределение звеньев наблюдается при сополимеризации циклов с одинаковой или разными реакционными способностями при отсутствии побочных реакций.

Особенностью полимеризации (фенил) (толил)циклотрисилоксанов в указанных выше условиях является то, что реакция деполимеризации идет с заметной скоростью уже на стадии роста, причем скорость этой реакции увеличивается с увеличением числа м-толильных групп в цикле, а равновесный выход полимера стремится к нулю. Это должно приводить уже на стадии роста, во-первых, к нарушению соотношения ди(фенил)- и ди(толил) силоксановых звеньев по отношению к исходным циклам и, во-вторых, к нарушению последовательности чередования силоксановых звеньев, заданной строением циклотрисилоксанов, поскольку при деполимеризации отщепляются циклотетрасилоксаны.

Для изучения вопросов, связанных с нарушением соотношения и чередования силоксановых звеньев исследовали спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  продуктов полимеризации соединения VI и сополимеризации соединений II и III в соотношении 1 : 2. Спектры снимали на приборе «Bruker WP-200 SV» с фурье-преобразователем на частотах 200,14 Гц для  $^1\text{H}$  и 50,32 Гц для  $^{13}\text{C}$ , с широкополосным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами. Использовали образцы в виде 15–20%-ных растворов в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$  в стандартных ампулах. В качестве внутреннего эталона применяли  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

Сравнение интегральных интенсивностей сигналов протонов ароматических групп и метильной группы в спектрах ПМР продуктов полимеризации, отделенных от низкомолекулярной части, на стадии максимально го выхода полимера и на стадии деполимеризации показало, что происходит изменение соотношения  $\text{H}^{\text{Ph}} : \text{H}^{\text{Me}}$  по отношению к исходным циклам.

Так, при полимеризации соединения VI соотношение меняется от 2,17 в мономере до 2,30 в точке максимума, а при сополимеризации соединений II и III это соотношение меняется от 2,19 до 2,50 в точке максимума и до 2,90 при деполимеризации. Таким образом, на одно ди(фенил)силоксановое звено, вошедшее в полимер, приходится не 2 ди(*m*-толил)силоксановых звена, как это должно быть исходя из состава мономеров, а 1,70 ди(*m*-толил)силоксанового звена в случае полимера и 1,40 и 1,10 соответственно в случае сополимера. Эти результаты также подтверждают большую склонность к деполимеризации ди(*m*-толил)силоксановых цепей.

Исследование микроструктуры полимеров проводили методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Спектры полимеров, полученных полимеризацией соединений VI и V и сополимеризацией соединений II и III в соотношении 1 : 2, имеет три сигнала  $\text{CH}_3$ . В табл. 2 даны хим. сдвиги  $\text{CH}_3$ , и интенсивности этих сигналов (для удобства изложения в таблице и в тексте используются символы Ф и Т для обозначения ди(фенил)- и ди(толил)силоксановых звеньев соответственно).

Естественно было предположить, что эти сигналы относятся к центральным звеньям последовательностей из трех силоксановых звеньев (триадам), которых также имеется три типа: ТТТ, ФТТ и ФТФ. Отнесение сигналов к определенным триадам сделано на следующих основаниях: сигналы с хим. сдвигом 20,86 отнесены к триадам ТТТ, так как их положение совпадает с хим. сдвигом сигнала гомополимера — поли(ди(*m*-толил)силоксана. Сигнал с хим. сдвигом 21,02 отнесен к триаде ФТФ на основании интенсивностей сигналов в полимере и в сополимере (табл. 2, опыты 2 и 3), в полимере это наиболее вероятная, а в сополимере — наименее вероятная структура.

Полученные данные показывают, что полимеры содержат такие последовательности звеньев, которые не могут быть получены путем последовательного присоединения трехзвенных фрагментов цикла к активному концу молекулы. Появление таких последовательностей связано с побочными реакциями расщепления силоксановых связей в линейной молекуле. На второй стадии реакции, когда происходит интенсивное разрушение молекул полимера, процесс, связанный с дополнительным разрывом силоксановых связей протекает более глубоко. Сравнение двух полимеров с одинаковым исходным соотношением звеньев (табл. 2, опыты 2 и 3) показало, что характер распределения триад различен. Это означает, что в данных условиях полного перемешивания звеньев не происходит. Как можно видеть по интенсивности сигналов, сополимер характеризуется большей блочностью толильных звеньев по отношению к гомополимеру.

Найденные особенности реакции полимеризации и сополимеризации (фенил)(толил)цикlosилоксанов, а также полученные нами ранее данные [1] по коэффициентам полидисперсности продуктов полимеризации как в массе (2,99), так и в растворе (1,25) позволяют предположить существенную роль реакции деполимеризации при формировании макромолекул в процессе полимеризации и сополимеризации диарилциклотрисилоксанов.

Авторы благодарят В. Н. Бочкарева за проведение масс-спектрометрического анализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Жданов А. А., Тартаковская Л. М., Василенко Н. Г., Бабчиничер Т. М., Казарян Л. Г., Ицкисон Л. Б., Филиппов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 300.
2. Южелевский Ю. А., Курлова Т. В., Каган Е. Г., Суворова М. А. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 9. С. 2006.
3. Ncale J., Millevard B. B. // J. Chem. Soc. 1963. Р. 4602.
4. Жданов А. А., Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Василенко Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2090.
5. Lee C. L., Marko O. W. // Polymer Preprints. 1978. V. 19. № 6. Р. 250.
6. Баратова Т. Н., Милешкевич В. П., Гурари Б. Э. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2497.