

УДК 541.64:543.544

ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, А. И. НОГАЙДЕЛИ,  
Э. И. ХУБУЛАВА, В. М. КОПЫЛОВ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ,  
Н. Н. БРАВИНА, В. А. ТЕМНИКОВСКИЙ

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

Из литературы известно, что четвертичные фосфониевые основания являются активными катализаторами полимеризации и сополимеризации органоциклоксилоксанов (<sup>1-5</sup>). В настоящей работе проводили получение  $\alpha, \omega$ -(тетраорганофосфоний)-метилфенилсилоксанолятов и использовали их для полимеризации октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) и 1,3,5-трифенил-1,3,5-триметилциклотетрасилоксанов (цис- и транс-изомеров) ( $(MF)_3$ ), а также сополимеризации  $D_4$  с  $(MF)_3$ .

Для синтеза  $\alpha, \omega$ -бис-(тетраорганофосфоний)-метилфенилсилоксанолятов проводилась реакция цис- $(MF)_3$  с водными растворами гидроокисей

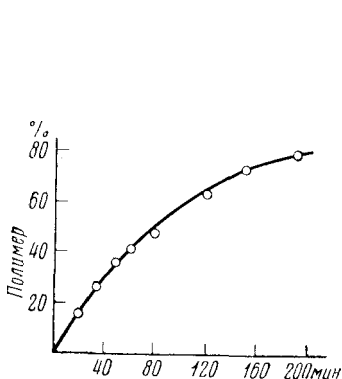


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени при полимеризации  $D_4$

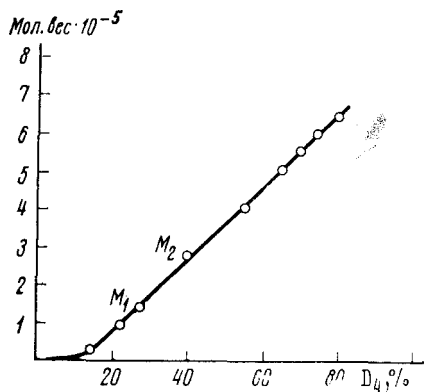
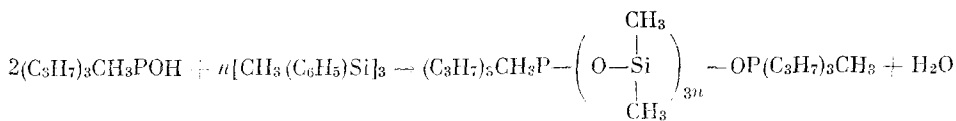


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полидиметилсилоксана от конверсии  $D_4$  в полимер

трифенилметилфосфония и трипропилметилфосфония. Чтобы сместить реакцию в сторону образования силоксанолята, воду удаляли отгонкой в вакууме. Было установлено, что при взаимодействии водного раствора гидроокиси трифенилметилфосфония с цис- $(MF)_3$  получить силоксанолят не удастся, так как гидроокись трифенилметилфосфония распадается в процессе удаления воды. При взаимодействии водного раствора гидроокиси трипропилметилфосфония с цис- $(MF)_3$  и последующем удалении воды удастся получить  $\alpha, \omega$ -бис-(трипропилметилфосфоний)-метилфенил-силоксанолят:



$n = 11 - 12$

(1)

Полимеризация октаметилциклотетрасилоксана в присутствии сил-оксанолята I проводилась при 82° и концентрации катализатора 0,01% в пересчете на основание. Контроль за ходом реакции осуществлялся по выходу полимера (рис. 1) и его вязкости, на основании которой рассчитывался молекулярный вес полимера по формуле Барри (6), а также по количеству низкомолекулярных продуктов в реакционной среде. Рассмотрение зависимости молекулярного веса полимера от конверсии  $D_4$  в полимер показывает, что начиная с 14% конверсии до 80% наблюдается линейная зависимость молекулярного веса от конверсии (рис. 2), что можно объяснить ступенчатым характером реакции полимеризации. Концентрацию растущих молекул в реакционной смеси можно рассчитывать следующим образом. Для роста полимерных цепей от молекулярного веса  $M_1$  до  $M_2$  (рис. 2) на 1 г-моль полимера необходимо  $\Delta n$  г-мол. цикла:  $\Delta n = (M_2 - M_1)/296$ , 296 — молекулярный вес  $D_4$ .

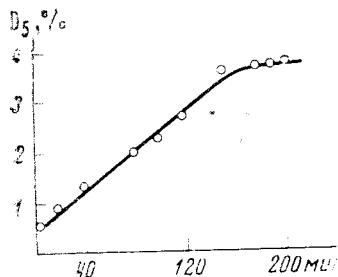


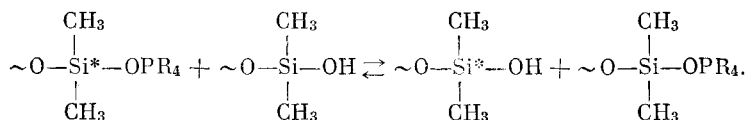
Рис. 3. Изменение концентрации  $D_5$  при полимеризации  $D_4$

При этом в  $G$  г реакционной смеси вступит в реакцию  $\Delta m$  г-мол. цикла:  $\Delta m = G(P_2 - P_1)/100 \cdot 296$ , где  $P_1$  — конверсия цикла в полимер молекулярного веса  $M_1$ ,  $P_2$  — конверсия цикла в полимер молекулярного веса  $M_2$ . При  $G = 100$  г  $\Delta m = (P_2 - P_1)/296$ .

Концентрацию полимерных молекул в грамм-молях ( $z$ ) в навеске  $G$  можно рассчитать по формуле  $z = \Delta m / \Delta n$

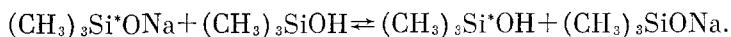
$$z = \frac{P_2 - P_1}{M_2 - M_1}, \quad (1)$$

т. е. концентрация полимерных цепей выражается котангенсом угла наклона линии, представляющей зависимость молекулярного веса от конверсии мономера в полимер. Следовательно, на прямолинейном участке этой зависимости число полимерных цепей в реакционной смеси остается постоянным. Концентрация полимерных молекул, рассчитанная по формуле (1), равна  $1,05 \cdot 10^{-4}$  г-мол/100 г, а концентрация концевых групп составит  $2,1 \cdot 10^{-4}$  г-мол/100 г. Концентрация же активных концевых групп, равная исходной концентрации катализатора в реакционной смеси, составляет  $5,36 \cdot 10^{-5}$  г-мол/100 г. Таким образом в реакционной среде появилось дополнительно  $7,82 \cdot 10^{-5}$  г-мол/100 г растущих цепей. Дополнительные растущие цепи могут возникнуть за счет воды, приводящей к образованию концевых силанольных-SiOH-групп, которые в дальнейшем могут принимать участие в реакции полимеризации. Участие гидроксильной группы в реакции полимеризации можно представить следующим образом: молекула полимера, имеющая концевую гидроксильную группу, может обменивать протон на четвертичную фосфониевую группу и превращаться в силосанолят, который принимает участие в реакции полимеризации



Если скорость обмена значительно превышает скорость полимеризации, то молекулы, имеющие концевые силанолятные и гидроксильные группы, будут расти с равными скоростями, а число растущих цепей будет пропорционально суммарному количеству воды и катализатора, хотя число реакционных центров остается постоянным и равным концентрации фосфониевых групп. Возможность такой реакции была показана на примере триметилсиланолята натрия и триметилсиланола, которые вступают в реакцию

быстрого обмена протона гидроксильной группы на катион натрия (<sup>7</sup>):



Для образования дополнительного количества растущих цепей в рассматриваемом случае концентрация воды в реакционной среде должна составлять 0,0014%. Такое количество воды может быть введено с катализатором, мономером или находиться на стенках реакционной колбы.

Таблица 1

Результаты полимеризации метилфенилциклотрисилоксанов

| Характеристика продуктов полимеризации                         | Исходные мономеры       |                       |                                    |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------------|
|                                                                | транс-(МФ) <sub>3</sub> | цис-(МФ) <sub>3</sub> | смесь изомеров в соотношении 1 : 1 |
| Выход высокомолекулярной части, %                              | 74,6                    | 76,8                  | 74,8                               |
| $[\eta]_{\text{бензол}}^{20^\circ}$ непересажд. полимера, дл/г | 3,62                    | 4,91                  | 4,11                               |
| $[\eta]_{\text{бензол}}^{20^\circ}$ пересажд. полимера, дл/г   | 6,85                    | 6,00                  | 6,95                               |
| Состав низкомолекулярной части                                 |                         |                       |                                    |
| Цис-(МФ) <sub>3</sub> , %                                      | 0,6                     | 1,2                   | 1,0                                |
| Транс-(МФ) <sub>3</sub> , %                                    | 1,6                     | —                     | 1,5                                |
| Восьмичленные циклы и олигомерные продукты, %                  | 23,2                    | 22,0                  | 22,7                               |

Анализ продуктов реакции методом г.ж.х. показал, чторяду с образованием полимера наблюдается образование декаметилциклопентасилоксана (Д<sub>5</sub>), концентрация которого достигает 3,7% (рис. 3). Эта величина близка к равновесному значению концентрации Д<sub>3</sub>, которая была установлена ранее (<sup>8</sup>). Силоксанолят I является также активным катализатором при полимеризации цис- и транс-(МФ)<sub>3</sub>. Полимеризация цис-, транс- и смеси цис- и транс-(МФ)<sub>3</sub> в соотношении 1 : 1 проводилась при 72° и концентрации катализатора, в пересчете на фосфониевое основание — 0,003%. В этих условиях реакция проходит очень быстро, и исходные циклы практически полностью вступают в реакцию за 2 мин. Реакцию останавливали введением толуола с обрывателем концевых групп — триметилхлорсиланом или подистым метилом (концентрация обрывателя 0,1%).

Для отделения высокомолекулярной части от низкомолекулярной проводилось пересаживание гексаном 5% толуольного раствора продуктов реакции, в отличие от ранее используемой методики (<sup>9</sup>), где пересаживание проводили метанолом. Это позволяет избежать перегруппировки органических циклосилоксанов в присутствии метанола (<sup>10, 11</sup>) и проводить надежный анализ низкомолекулярных продуктов полимеризации. Хроматографический анализ показал, что низкомолекулярные продукты полимеризации состоят из (МФ)<sub>3</sub> — 1—1,5%, восьмичленных циклов 23—25% и олигомерных продуктов. Из данных табл. 1 видно, что при полимеризации (МФ)<sub>3</sub> в присутствии силоксанолята I образуются высокомолекулярные полиметилфенилсилоксаны с характеристической вязкостью непересаживаемого полимера 3,62—4,91 дл/г и после пересаживания 6,0—6,96 дл/г. Выход высокомолекулярной части составляет 75—77%.

Далее была исследована реакция сополимеризации (МФ)<sub>3</sub> и Д<sub>4</sub> при мольном соотношении 1 : 0,8, соответственно. Соплимеризация проводилась при 72 и 100°. После введения катализатора в реакционную смесь наблюдалась очень быстрая реакция полимеризации (МФ)<sub>3</sub> с образованием высокомолекулярного продукта и расслоение реакционной массы на поли-

метилфенилсилоксан и октаметилциклотетрасилоксан. При дальнейшей сополимеризации продукты реакции гомогенизируются, и получается прозрачный полимерный продукт, который при данном соотношении диметилсилокси- и метилфенилсилоксизвеньев не осаждается гексаном. Полученный продукт не является смесью гомополимеров — полидиметилсилоксана и полиметилфенилсилоксана, так как искусственно составленная смесь этих полимеров непрозрачна из-за несовместимости полимеров, и из нее при осаждении гексаном высаживается полиметилфенилсилоксан.

Таблица 2

Условия реакции сополимеризации  $(\text{МФ})_3$  с  $\text{Д}_4$  и характеристики полученных сополимеров

| № опыта | Мольное соотношение $(\text{МФ})_3:\text{Д}_4$ | Конц. * катализатора, % | Т. реакц., °С | Время реакции, час | Характеристическая вязкость в бензоле, дл/г |                  | Соотношение ** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO} : (\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ |         |
|---------|------------------------------------------------|-------------------------|---------------|--------------------|---------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
|         |                                                |                         |               |                    | переосажд. полимер                          | непереосажденный | вычищено                                                                                       | найдено |
| 1       | 1:0,8                                          | 0,005                   | 72            | 2                  | 1,63                                        | 0,84             | 1:1,06                                                                                         | 1:0,62  |
| 2       | 1:0,8                                          | 0,011                   | 72            | 27                 | 2,02                                        | 1,28             | 1:1,06                                                                                         | 1:1,14  |
| 3       | 1:0,8                                          | 0,004                   | 100           | 43                 | 2,31                                        | 1,52             | 1:1,06                                                                                         | 1:1,14  |

\* Концентрация катализатора дана в пересчете на гидроокись трипропилметилфосфония.

\*\* Соотношение дается на основании элементного анализа сополимера.

Для определения состава высокомолекулярной части сополимер переосаждали метанолом и определяли состав элементарным анализом и методом п.м.р. спектроскопии по соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов метильных и фенильных групп. Результаты этих методов хорошо согласуются друг с другом. В табл. 2 приведены результаты некоторых опытов по сополимеризации  $(\text{МФ})_3$  и  $\text{Д}_4$ . Как видно из данных этой таблицы, удается получить достаточно высокомолекулярные сополимеры с соотношением диметилсилокси- и метилфенилсилоксизвеньев, близким к расчетному (опыты №№ 2 и 3). При фракционном осаждении полимера из опыта № 2 метанолом было выделено две высокомолекулярные фракции с  $[\eta]$  равными 2,51 и 1,88 дл/г. Анализ спектров п.м.р. показал, что эти фракции имеют одинаковый состав. Занижение содержания диметилсилоксизвеньев в сополимере в опыте № 1 по сравнению с расчетным объясняется незавершенностью реакции по  $\text{Д}_4$ , который полимеризуется значительно медленнее, чем  $(\text{МФ})_3$ .

Анализ низкомолекулярных продуктов реакции методом г.ж.х. показал, что они состоят из  $\text{Д}_4$ ,  $(\text{МФ})_3$ ,  $(\text{МФ})_4$ . В продуктах реакции был также обнаружен гептаметилфенилциклотетрасилоксан. Другие смешанные диметилметилфенилсилоксановые циклы не идентифицировались, но исключить их образование нельзя.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
8 I 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. W. Kantor, U.S.Pat. 2 785 147, 1957; Chem. Abstr., v. 51, 7756 (1957).
- <sup>2</sup> A. R. Gilbert, U.S.Pat. 2 867 606, 1959; Chem. Abstr., v. 53, 12738 (1959).
- <sup>3</sup> N. Krik, U.S.Pat. 2 883 272, 1959; Chem. Abstr., v. 53, 12739 (1959).
- <sup>4</sup> N. Krik, Ind. and Eng. Chem., v. 51, 515 (1959).
- <sup>5</sup> A. R. Gilbert, S. W. Kantor, J. Polym. Sci., v. 40, 35 (1959).
- <sup>6</sup> A. J. Barry, J. Appl. Phys., v. 17, 1020 (1946); G. D. Cooper, J. R. Elliott, J. Polym. Sci., A-1, v. 4, 603 (1966).
- <sup>7</sup> К. А. Андрианов, В. В. Ястребов и др., Теоретич. и эксп. хим., т. 11, № 5 (1975).
- <sup>8</sup> J. B. Carmichael, R. Winger, J. Polym. Sci., Part A, v. 3, 971 (1965).
- <sup>9</sup> К. А. Андрианов, В. А. Темниковский и др., Высокомолек. соед., т. 14A, 2235 (1972).
- <sup>10</sup> К. А. Андрианов, А. А. Жданов и др., ДАН, т. 182, 97 (1968).
- <sup>11</sup> К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., т. 13A, 253 (1971).