

КИНЕТИКА АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИДИМИТСИЛОКСАНОВ

З. Лайта, М. Елинек

Изучением анионной полимеризации циклических полидиметилсилоксанов занимался ряд авторов. Лучше всего была исследована кинетика полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (далее обозначен как тетрамер) [1—8]. О гексаметилциклотрисилоксane (далее тример) известно только то, что он полимеризуется в несколько раз быстрее, чем тетрамер [9]. О высших циклических полидиметилсилоксанах не существует до сих пор литературных данных, хотя изучение кинетики полимеризации этих циклов представляет большой интерес для теории анионной полимеризации.

Главной задачей этой работы является сравнение скоростей полимеризации циклических полидиметилсилоксанов с 3—9 атомами кремния в молекуле под влиянием гидроокисей калия, натрия и лития. Было найдено, что общая скорость полимеризации резко различается как у различных циклических полидиметилсилоксанов, так и при применении различных катализаторов, но энергии активации остаются одинаковыми. Эти явления объясняются различной основностью катализаторов и стерическими влияниями силоксановых циклов.

Экспериментальная часть

Полимеризацию исследовали дилатометрическим методом, который описали Кучера и Елинек [5]. Тример и октамер дозировали из термостатированной бюретки, так как температура плавления этих соединений выше комнатной температуры. Дилатометры нагревали в термостате с точностью $\pm 0,15^\circ$. Конtractionю отсчитывали при помощи катетометра с точностью 0,1 м.м. Щелочные катализаторы дозировали в виде суспензии [2, 5] или в виде силанолата [10] в том случае, когда полимеризацию проводили при температуре ниже 100° и растворение суспензии становилось затруднительным. Полимеризацию нонамера исследовали только приблизительно по возрастанию вязкости полимеризующейся системы, так как контракция при полимеризации этого цикла являлась незначительной. Полимеризацию тримера под действием едкого натрия при температуре выше точки кипения проводили в запаянных эвакуированных ампулах и конверсии определяли после быстрого охлаждения водой со льдом.

Зависимость контракции от конверсии исследовали двумя методами. По первому методу после прекращения полимеризации при определенной контракции растворяли содержимое дилатометра в толуоле и осаждали полимер метиловым спиртом, как описано в работе [5]. По второму методу выделение полимера из реакционной смеси осуществляли испарением летучих веществ в вакууме (0,005 м.м.). Необходимо производить испарение при комнатной температуре, так как при повышенной температуре полимер деполимеризуется. Этот метод можно было применять только в случае более летучих полидиметилцикlosилоксанов (до пентамера).

Реактивы. Мы изучали полимеризацию следующих циклических силоксанов: гексаметилциклотрисилоксана (тример), октаметилциклотетрасилоксана (тетрамер), декаметилцикlopентасилоксана (пентамер), додекаметилциклогексасилоксана (гексамер), тетрадекаметилциклогептасилоксана (гептамер), гексадекаметилциклооктасилоксана (октамер) и октадекаметилциклонаносилоксана (нонамер). Эти циклы получали ректификацией при пониженном давлении смеси, образующейся в результате каталитической деполимеризации линейного полидиметилсилоксана в присутствии NaOH при 250° и остаточном давлении 10 м.м. Чистоту веществ определяли хроматографическим методом [11] и у всех соединений она была выше 95 %. Остаток (до 100 %) составляли низшие циклы, которые не удалось устранить ректификацией. Другие загрязнения не были обнаружены и полимеризацией всех циклических полидиметилсилоксанов были получены линейные полимеры.

Таблица 1

Полимеризация циклических полидиметилсилоксанов

	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
KOH	Диапазон температур, °C Константа скорости, сек. ⁻¹ Энергия активации E , ккал/моль Фактор A , не зависящий от температуры A/n	70—110 $K'_{100}=1630 \cdot 10^{-5}$ 17,5	135—165 $K'_{150}=505 \cdot 10^{-5}$ 19	135—180 $K'_{150}=813 \cdot 10^{-5}$ 19	100—150 $K'_{100}=246 \cdot 10^{-5}$ 19	50—90 $K'_{50}=114 \cdot 10^{-5}$ 19	70—95 ~19	70—95 —
NaOH	Диапазон температур, °C Константа скорости, сек. ⁻¹ Энергия активации E , ккал/моль Фактор A , не зависящий от температуры A/n	170 $K'_{170}=995 \cdot 10^{-5}$ —	— —	— —	135—180 $K'_{150}=272 \cdot 10^{-5}$ 20	120—165 $K'_{150}=954 \cdot 10^{-5}$ 19	— —	— —
LiOH	Диапазон температур, °C Константа скорости, сек. ⁻¹ Энергия активации E , ккал/моль Фактор A , не зависящий от температуры A/n	— — — —	— — — —	— — — —	200—230 $K'_{200}=44,3 \cdot 10^{-5}$ 20	200—240 $K'_{200}=258 \cdot 10^{-5}$ 20	— — — —	— — — —

Результаты

Исследуя отношение между контракцией и конверсией обоими вышеупомянутыми методами, мы не получили согласующихся результатов. В обоих случаях получается линейная зависимость с одинаковым угловым коэффициентом; однако в случае метода осаждения полимера прямая не выходит из начала координат [5], в то время как в случае метода испарения она выходит из их начала. Из этого следует, что в первом методе имеет место систематическая ошибка, вызванная присутствием низкомолекулярных полимеров, растворимых в смеси метиловый спирт — толуол. Поэтому мы учитывали только угловые коэффициенты прямых.

Контракция при полимеризации резко падает с увеличением количества атомов кремния в циклическом силоксане. По этой причине не удалось исследовать дилатометрическим методом полимеризацию иона-мера, а результаты, полученные при полимеризации октамера, являются менее точными, чем остальные.

Типичные кривые конверсии исследуемых циклов в зависимости от времени похожи на кривые конверсии тетрамера, которые были описаны раньше [5, 6], но при высоких скоростях полимеризации очень реакционноспособных циклов на кривой наблюдался максимум (рис. 1).

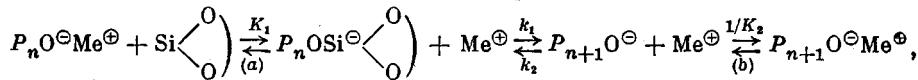
Кривые конверсии были переведены в линейную форму по уравнению

$$\frac{[M]_0^{1/2} - [M]^{1/2}}{[M]_r^{1/2}} + \frac{1}{2} \ln \frac{([M]_0^{1/2} - [M]_r^{1/2})([M]^{1/2} + [M]_r^{1/2})}{([M]_0^{1/2} + [M]_r^{1/2})([M]^{1/2} - [M]_r^{1/2})} = \frac{k_1 K_1^{1/2}}{2} \cdot \frac{[c]^{1/2}}{[M]_r^{1/2}} \cdot t. \quad (1)$$

Уравнение (1) является интегрированной формой уравнения (2)

$$-\frac{dM}{dt} = [c]^{1/2} \{k_1 K_1^{1/2} [M]^{1/2} - k_2 K_2 K_1^{-1/2} [M]^{-1/2}\}, \quad (2)$$

которое вывели Веселы и Кучера [8] по следующей кинетической схеме:



где $[M]_0$ — начальная концентрация полидиметилциклооксана, $[M]$ — концентрация полидиметилциклооксана, $[M]_r$ — концентрация полидиметилциклооксана в равновесии, $[c]$ — концентрация катализатора, K_1 , K_2 — константы равновесия, k_1 , k_2 — константы скорости,

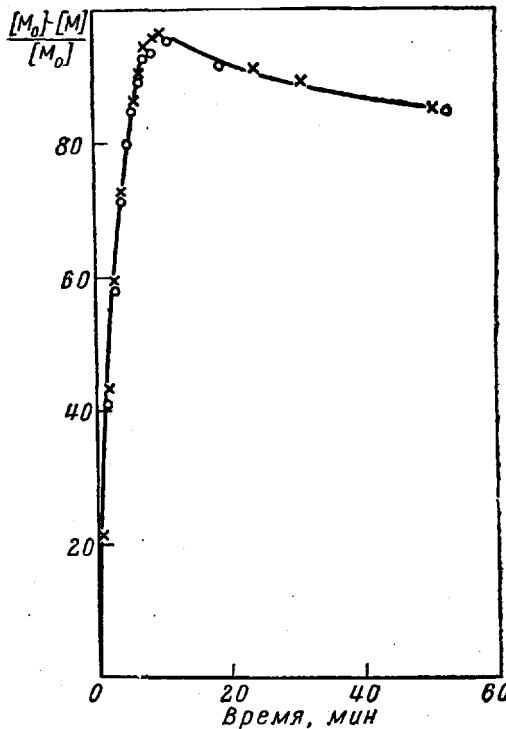


Рис. 1. Кривая конверсии гексамера (0,01 % KOH, 150°)

t — время, $\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}\right)$ — молекула полидиметилциклоксана, P_n — полидиметилсилоановая цепь, Me — атом щелочного металла.

Из графического изображения уравнения (1) определяли угловой коэффициент прямых $\tan \alpha$. По уравнению (3) можно рассчитать величину константы общей скорости полимеризации.

$$K' = \frac{k_1 K_1^{1/2}}{2} = \frac{\tan \alpha}{[c]^{1/2}} \cdot [M]_r^{1/2}. \quad (3)$$

Величина K' выражена в относительных единицах. Она не обладает обычной размерностью, так как равновесную концентрацию полидиметилциклоксана нельзя выразить в единицах моль/л вследствие деполимеризации полимера, в результате чего образуется смесь различных циклов.

Результаты измерений приведены в табл. 1, где даны также энергии активации и факторы, не зависящие от температуры, для общей скорости реакции из уравнения $K' = Ae^{-E/RT}$. Сравнивая энергии активации у различных циклов и различных гидроокисей металлов, нашли, что за исключением тримера, во всех случаях энергии активации одинаковы в пределах экспериментальной ошибки и составляют $19,5 \pm 0,5$ ккал/моль.

Обсуждение результатов

По вышеупомянутому механизму скорость реакции определяется реакцией (б) и константной скорости этой реакции k_1 . Реакции (а) и (б) протекают значительно быстрее, так что концентрация комплекса $P_n\text{OSi}^{\ominus}\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}\right)$ является постоянной и зависит только от величины выражения $K_1^{1/2}[c]^{1/2} [M]^{1/2}$. Величина K_1 зависит от природы гидроокиси металла и повышается с возрастанием основности гидроокиси. Можно предполагать, что зависимость константы диссоциации K_1 от температуры будет небольшой и почти одинаковой для всех гидроокисей.

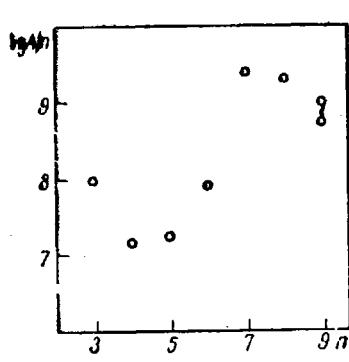


Рис. 2. Зависимость реакционной способности циклосилоксанов от величины циклов

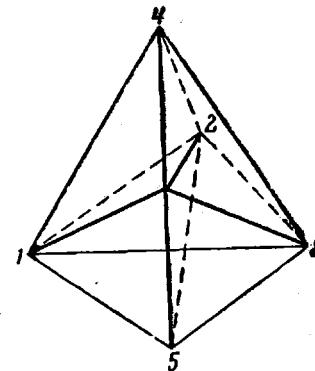


Рис. 3. Конфигурация связей пятивалентного кремния

Реакция (б) протекает с участием более или менее свободного иона, и, таким образом, независимо от качества противоиона; поэтому ее скорость не зависит от природы гидроокиси металла. Эти выводы подтверждены результатами опытов. При применении другого катализатора изменяется лишь фактор, не зависящий от температуры, но энергия активации, определяемая реакцией (б), остается постоянной, хотя скорости полимеризации отличаются на три порядка.

Молекулы тримера обладают напряжением, энергия которого равна 3—4 ккал/моль [12]; поэтому неудивительно, что энергия активации в этом случае тоже ниже на 2—3 ккал/моль.

Очень интересной является зависимость реакционной способности циклов, выраженной константой, не зависимой от температуры, от размеров цикла (рис. 2). Тетрамер и пентамер обладают наименьшей реакционной способностью, которая у гексамера и гептамера резко повышается и у более высоких циклов остается без дальнейших больших изменений. Это явление можно объяснить влиянием структуры циклов на термодинамическую вероятность образования комплексного соединения с пятивалентным атомом кремния. Для изучения влияния структуры использовали следующие уравнения:

$$-\Delta G_0 = RT \ln K_c, \quad (4)$$

$$\Delta G_0 = T \Delta S_0 - \Delta H_0. \quad (5)$$

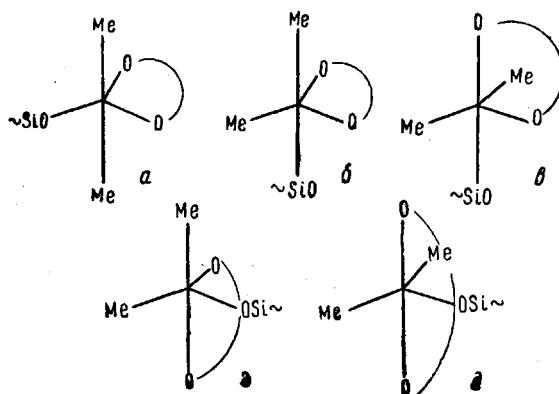
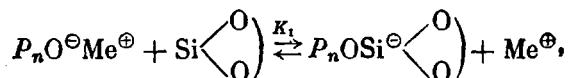


Рис. 4. Возможные структуры комплексных соединений с пятивалентным кремнием

Рассматривая реакцию



мы можем предполагать, что ΔH_0 для всех циклов (за исключением тримера) является одинаковым, но изменение энтропии при этой реакции зависит от структуры цикла.

У пятивалентного кремния предполагается гибридизация электронов sp^3d и тригонально бипирамидальная конфигурация валентностей [13] (рис. 3). Структуру комплексного соединения можно изобразить пятью способами (рис. 4). Наиболее вероятна симметрическая конфигурация *a*. Для изучения структуры циклов и промежуточных соединений пятивалентного кремния применяли объемные модели атомов.

Не зная длины связей пятивалентного кремния, в первом приближении считали ее равной длине связей четырехвалентного кремния ($Si - O$ 1,65 Å, $Si - C$ 1,9 Å). Результаты приведены в табл. 2.

У тримера молекула жесткая и напряженная. При образовании комплекса эти свойства не изменяются и поэтому изменение энтропии, вызванное структурными изменениями, равно нулю ($\Delta S_{\text{струк}} = 0$). Однако при реакции тетрамера и пентамера с силанолатом возможность движе-

ния отдельных атомов кремния и кислорода в молекуле резко уменьшается и энтропия молекулы должна уменьшаться ($\Delta S_{\text{струк}} < 0$). При образовании комплекса подвижность атомов гексамера и высших циклов остается без изменения и поэтому $\Delta S_{\text{струк}} = 0$. Из уравнений (4) и (5) следует, что K_c у тетрамера и пентамиера будет ниже, чем у остальных циклов, у которых $\Delta S \neq 0$.

Эти результаты имеют только качественный характер, так как современные знания о пятивалентном кремнии недостаточны.

В экспериментальной части приведена кривая полимеризации гексамиера (рис. 1), обладающая максимумом. Этот максимум вызван тем, что даже при низких концентрациях полимеризация гексамиера протекает быстрее, чем одновременная деполимеризация полимера. В результате деполимеризации возникает смесь циклических силоксанов, в которой содержится большое количество тетрамера (около 47%), полимеризующегося медленно. При равновесии концентрация полимера определяется отношением между скоростями полимеризации и деполимеризации. Поэтому полимеризация сначала протекает до концентрации полимера, соответствующей равновесию гексамиер — полимер. Однако постепенно повышается содержание тетрамера, который менее реакционноспособен и которому соответствует более низкая равновесная концентрация полимера. Концентрация полимера понижается и наконец достигает величины, характерной для системы полимер — продукты деполимеризации. Это явление должно обнаруживаться у всех циклов, скорость полимеризации которых больше скорости полимеризации равновесной смеси циклов (практически тетрамера). Однако дилатометрический метод является уже недостаточно чувствительным для определения максимума у гептамиера и более высоких циклов.

Таблица 2
Комплексы пятивалентного кремния

Конфигурация	Тример	Тетрамер	Пентамер	Гексамер	Гептамер
a	—	+	+	+	++
b	++	++	++	++	++
c	++	++	++	++	++
d	—	—	O	+	++

Приложение: ++легко подвижная молекула; +ограниченно подвижная молекула; Oжесткая молекула; — напряженная молекула; — не может существовать.

При равновесии концентрация полимера определяется отношением между скоростями полимеризации и деполимеризации. Поэтому полимеризация сначала протекает до концентрации полимера, соответствующей равновесию гексамиер — полимер. Однако постепенно повышается содержание тетрамера, который менее реакционноспособен и которому соответствует более низкая равновесная концентрация полимера. Концентрация полимера понижается и наконец достигает величины, характерной для системы полимер — продукты деполимеризации. Это явление должно обнаруживаться у всех циклов, скорость полимеризации которых больше скорости полимеризации равновесной смеси циклов (практически тетрамера). Однако дилатометрический метод является уже недостаточно чувствительным для определения максимума у гептамиера и более высоких циклов.

Выходы

1. Измерена скорость полимеризации циклических полидиметилсилоксанов с 3—9 атомами кремния под катализитическим действием LiOH, NaOH и KOH. Из найденных данных рассчитана энергия активации.

2. Найдено, что наиболее реакционноспособными являются циклы с 7 и более атомами кремния, наименее реакционноспособным является октаметилциклотрасилоксан. В случае гексаметилциклотрисилоксана энергия активации найдена равной 17,5 ккал/моль, для остальных циклов она равна 19,5 ккал/моль, независимо от природы применяемых катализаторов.

3. Различная скорость полимеризации разных полидиметилсилоксанов объясняется стерическими влияниями у пятивалентного атома кремния переходного комплекса.

Научно-исследовательский институт
макромолекулярной химии
г. Брюно

Поступила в редакцию
12 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

- D. T. Hurd, R. C. Osthoff, M. L. Corrin, J. Amer. Chem. Soc., 76, 243, 1954.
- W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.

3. T. Araki, K. Osuga, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 58, 302, 1955.
4. T. Araki, K. Osuga, Report Govt. Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo, 50, 161, 1955.
5. M. Kučera, M. Jelínek, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 25, 536, 1960.
6. M. Kučera, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 25, 547, 1960.
7. M. Kučera, Сборник трудов АН, 6, 1960.
8. K. Veselý, M. Kučera, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, DBR, Kurzmitteilungen IV, B 3, 1959.
9. S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5190, 1954.
10. M. Kučera, M. Eliněk, Высокомолек. соед., 2, 1860, 1960.
11. K. Otto, M. Doubek, Chem. průmysl, 10, 476, 1960.
12. W. A. Piccoli, G. G. Haberland, R. L. Merker, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1883, 1960.
13. C. Eaboron, Organosilicon compounds, London, 1960.

**KINETICS OF THE ANIONIC POLYMERIZATION OF CYCLIC
POLYDIMETHYLSILOXANES**

Z. Laita, M. Jelinek

S u m m a r y

The anionic polymerization of the lower polydimethylsiloxanes induced by KOH, NaOH or LiOH was studied. Rates of polymerization were found to depend strongly on both the size of the siloxane ring and the nature of the catalyst. The activation energies were found to be independent of the size of the ring and of the kind of the catalyst, and were found to amount to 17,5 kcal/mole in the case of hexamethylcyclotrisiloxane and 19,5 kcal/mole in the case of all other polydimethylcyclosiloxanes. The differences in reactivities of the various polydimethylsiloxanes have been explained by the steric effect of the pentavalent silicon atom in the transition state.