

УДК 541.64+678.84

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КИСЛЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ

*Э. В. Коган, А. Г. Иванова, В. О. Рейхсфельд,
Н. И. Смирнов, В. Н. Грубер*

Полимеризация циклосилоксанов с целью получения высокомолекулярных линейных продуктов является хорошо освоенным процессом, широко применяемым в промышленности.

Исследование полимеризации циклосилоксанов в присутствии щелочных и кислых катализаторов посвящено много работ, однако точки зрения различных исследователей на механизм процесса существенно расходятся. Одни полагают, что это ступенчатая поликонденсация [1], другие считают его катионной полимеризацией [2, 3]. Наконец, имеется представление о радикальной природе процесса раскрытия циклов и образования линейных высокомолекулярных полисилоксанов [4]. Ни одна из этих точек зрения не получила пока что исчерпывающего подтверждения, хотя и имеются веские доказательства в пользу полимеризационного механизма (например [5]).

Несмотря на техническую важность процесса «кислой» полимеризации циклосилоксанов, влияние различных условий на его течение почти не изучено. В настоящей работе исследовано влияние интенсивности перемешивания, количества и концентрации серной кислоты и температуры на процесс полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС) в присутствии серной кислоты. Кроме того, изучена кинетика полимеризации ОМЦТС в присутствии добавок некоторых окислителей, о которых сообщалось как о промоторах [4, 7]. Полученные данные имеют не только практическое значение, но и могут послужить для выяснения механизма изучаемого явления.

Опыты проводили с чистым ОМЦТС, глубину полимеризации определяли с помощью ультразвукового прибора и градуировочных кривых, построенных двумя из нас [6], или по изменению относительной вязкости реакционной среды. Оба метода дали принципиально идентичные результаты.

На рис. 1 показана зависимость глубины превращения ОМЦТС от времени в присутствии 1% H_2SO_4 98,7%-ной концентрации при различных числах оборотов мешалки. Из рис. 1 ясно видно, что число оборотов в пределах от 1 000 до 10 000 в мин. не влияет на ход процесса. Поэтому в дальнейшем все опыты проводили при произвольно выбранном числе оборотов 3 000 в мин.

Влияние количества 98,7%-ной серной кислоты на кинетику полимеризации иллюстрируется рис. 2, из которого видно, что максимальная глубина конверсии (порядка 90%) достигается при применении 2% кислоты, и дальнейшее увеличение ее дозировки оказывает влияние лишь на скорость процесса.

Весьма примечательна зависимость скорости процесса от концентрации применяемой кислоты (при сохранении ее количества). Эти зависимости представлены на рис. 3 и 4. В первом случае кинетику изучали ультразвуковым методом, во втором — по изменению относительной вязкости

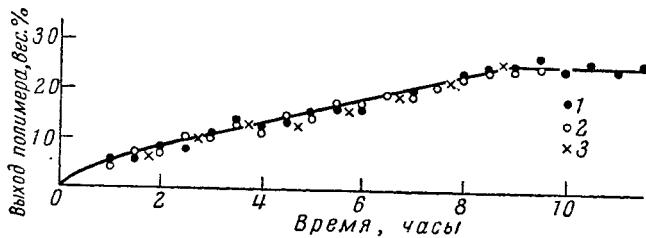


Рис. 1. Влияние числа оборотов мешалки на скорость полимеризации ОМЦТС.

Температура 20°; концентрация H_2SO_4 98,7%; количество H_2SO_4 1 вес. %; 1—1 080, 2—5 000, 3—10 000 об/мин.

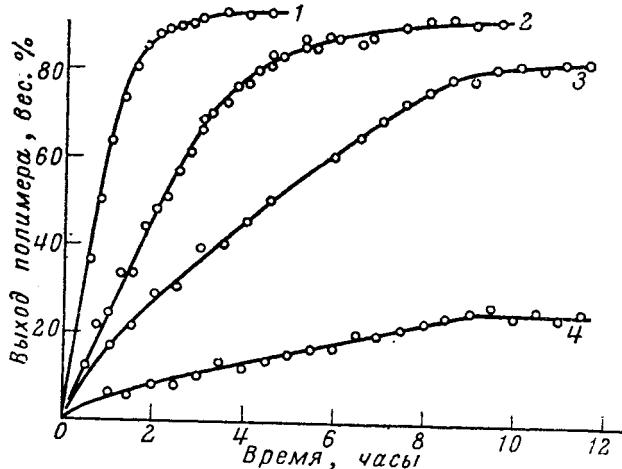


Рис. 2. Влияние количества серной кислоты на кинетику полимеризации ОМЦТС.

Температура 20°; концентрация H_2SO_4 98,7%; количество H_2SO_4 , вес. %; 1—3; 2—2; 3—1,5; 4—1

кости 1 %-ного раствора реакционной среды. Из рассмотрения этих рисунков видно, что разбавление кислоты оказывается самым отрицательным образом. Вместе с тем, применение концентрированных олеумов так же неэффективно, так как снижается количество H_2SO_4 в системе. Вероятно, при использовании слабого олеума обеспечивается связывание воды из атмосферы и максимальная концентрация моногидрата в течение всего процесса.

Влияние температуры на скорость полимеризации показано на рис. 5.

На рис. 6 и 7 приведены результаты опытов, проведенных в присутствии различных количеств $KMnO_4$ — от 0,03 до 1,6 г-экв на 1 г-экв H_2SO_4 . Ход кривых на этих рисунках качественно аналогичен, несмотря на то, что данные рис. 6 получены ультразвуковым методом при дозировке H_2SO_4 1,5 вес. %, а рис. 7 — по изменению относительной вязкости и при количестве H_2SO_4 , равном 2 вес. %.

Из этих рисунков следует, что добавление в систему $KMnO_4$ существенным образом оказывается на кинетике полимеризации, а также на качестве получаемого полимера. С одной стороны, наблюдается рост скоп-

ности процесса с увеличением количества KMnO_4 от 0,1 до 1,0 г-экв/г-экв H_2SO_4 ; с другой стороны, при очень малых (0,03 г-экв) и очень больших (1,6 г-экв) дозировках KMnO_4 скорость процесса мало отличается от обычной. Наконец, при дозировках KMnO_4 до 0,2 г-экв скорость процесса ниже, чем при полимеризации в отсутствие перманганата, а при дозировках KMnO_4 выше 0,3 г-экв быстро образуется спиртый полимер. Такой

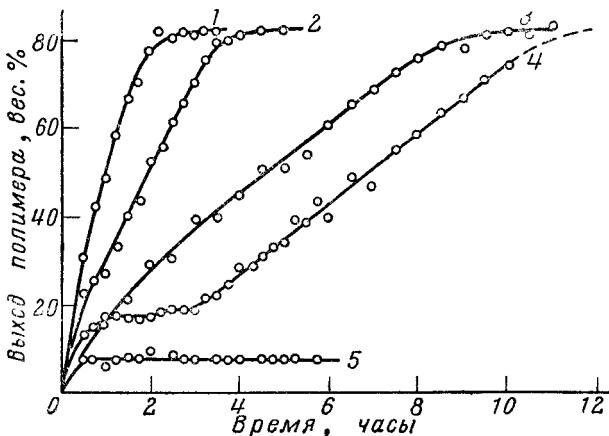
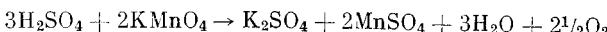


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ОМЦТС от концентрации серной кислоты.

Температура 20°; количество H_2SO_4 — 1,5 вес.% (в расчете на 98,7%-ную). Концентрация H_2SO_4 , вес. %: 1—107,9; 2—115,8; 3—98,7; 4—92,4; 5—84,1

сложный ход полимеризации может быть объяснен конкуренцией двух процессов: а) замедлением полимеризации в результате разбавления кислоты водой, выделяющейся по реакции:



и израсходованием части кислоты по этой реакции; б) окислением боковых цепей полимера активным кислородом с образованием пространственной структуры.

Для проверки предположения о роли разбавления при введении в систему KMnO_4 была проведена полимеризация ОМЦТС олеумом, содержащим 8% SO_3 в присутствии 0,06 г-экв KMnO_4 /г-экв H_2SO_4 . Оказалось, что никакого замедления процесса не происходит, как это видно из сопоставления рис. 8 и 3. Это может быть объяснено только тем, что образующаяся вода связывается избыточным SO_3 с образованием моногидрата в количестве, примерно компенсирующем его расход в реакции с KMnO_4 . Подобная же картина, но не осложненная реакциями окисления, наблюдается при применении в качестве добавки бихромата калия.

На рис. 9, а показана зависимость глубины полимеризации ОМЦТС от времени в присутствии 1,5 вес.% H_2SO_4 и бихромата калия в количестве от 0,1 до 1,0 г-экв/г-экв H_2SO_4 . Из этого рисунка видно, что во всех

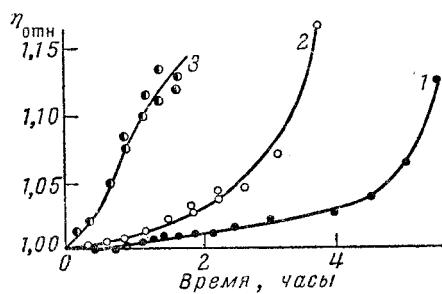


Рис. 4. Кинетика изменения относительной вязкости растворов продуктов полимеризации в зависимости от концентрации серной кислоты.

Температура 20°; количество H_2SO_4 — 2 вес.%; концентрации H_2SO_4 , вес. %: 1—90, 2—93, 3—97

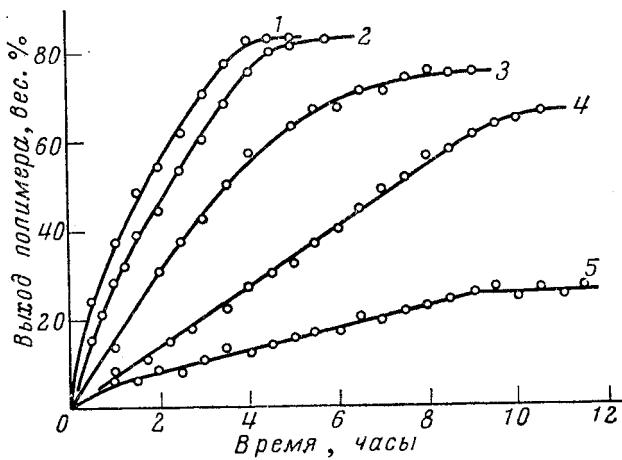


Рис. 5. Влияние температуры на скорость полимеризации ОМЦС.

Количество H_2SO_4 1 вес.%; концентрация H_2SO_4 98,7%. Температура, $^{\circ}C$: 1—60; 2—50; 3—40; 4—30; 5—20

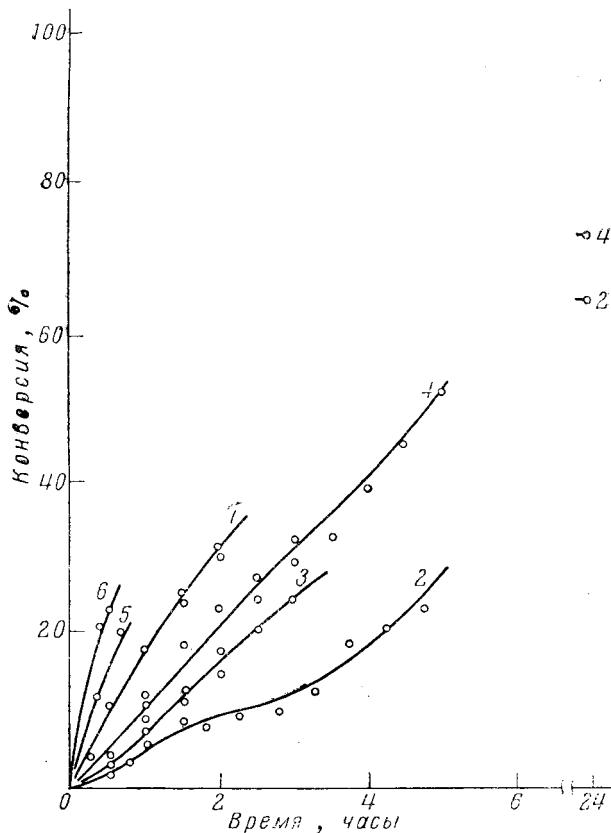


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации ОМЦС от количества $KMnO_4$ в системе.

Температура 20°; количество H_2SO_4 — 1,5 вес.%; концентрация H_2SO_4 97%; количество $KMnO_4$, г-экв/г-экв H_2SO_4 : 1—0; 2—0,1; 3—0,03; 4—0,2; 5—0,3; 6—0,5

случаях полимеризация замедляется, причем в тем большей степени, чем выше содержание $K_2Cr_2O_7$ в системе и чем больше, следовательно, разбавление и расход кислоты. Этот эффект усугубляется, если в качестве катализатора брать заранее приготовленную смесь серной кислоты с $K_2Cr_2O_7$.

Для подтверждения предположения о роли разбавления серной кислоты и в данной серии были проведены опыты, в которых применяли хро-

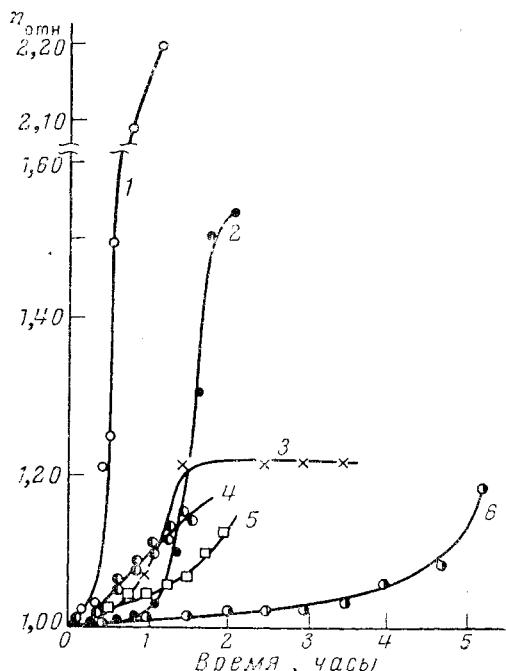


Рис. 7

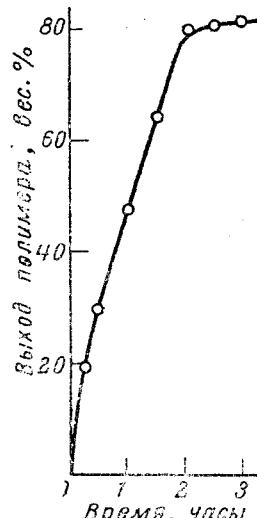


Рис. 8

Рис. 7. Кинетика изменения относительной вязкости растворов продукта полимеризации в зависимости от количества $KMnO_4$ в системе.

Температура 20°; количество H_2SO_4 2 вес. %; концентрация H_2SO_4 97%; количество $KMnO_4$ г-экв H_2SO_4 : 1—1,0; 2—0,56; 3—1,6; 4—0; 5—0,19; 6—0,1

Рис. 8. Скорость полимеризации ОМЦТС в присутствии олеума и перманганата при 20°.

Содержание SO_3 в олеуме 8%. Количество $KMnO_4$ 0,6 г-экв/г-экв H_2SO_4

мовую смесь, приготовленную из олеума • 2% SO_3 и $K_2Cr_2O_7$ в количестве 0,3 г-экв/г-экв H_2SO_4 . После реакции между кислотой и бихроматом в этом случае должна была получиться 97%-ная H_2SO_4 . Кривая 3 на рис. 9, б, полученная при использовании такой системы, практически совпадает с кривой 4, полученной с 1,5 вес. % 97%-ной H_2SO_4 , без $K_2Cr_2O_7$.

Результаты опытов с применением окисляющих добавок свидетельствуют о том, что эти добавки не только не улучшают показатели процесса полимеризации, но значительно замедляют его, вследствие понижения концентрации кислоты; они могут также привести к получению сплющего полимера. Таким образом, полученные данные находятся в известном противоречии с результатами работы одного из нас [7].

В результате проведенного исследования бесспорно установлена весьма существенная роль воды в процессе полимеризации ОМЦТС. Если принять катионный механизм полимеризации, то воде можно приписать

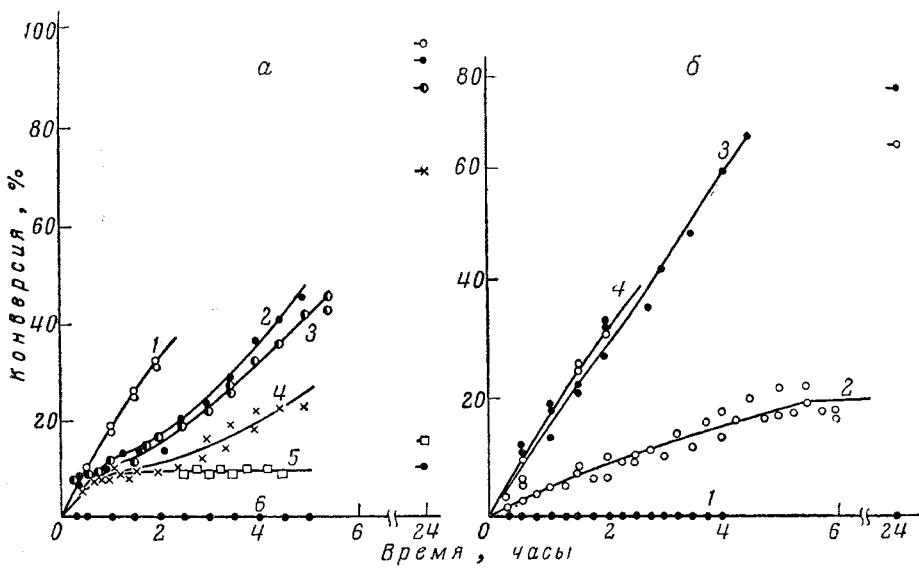
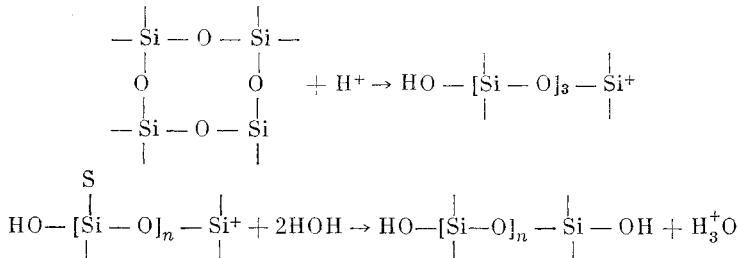


Рис. 9. Зависимость скорости полимеризации ОМЦТС: а — от количества бихромата калия.

Температура 20°; количество H₂SO₄ 1,5 вес.%; концентрация H₂SO₄ 97%; количество K₂Cr₂O₇, г-экв/г-экв H₂SO₄: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,3; 4 — 0,4; 5 — 0,5; 6 — 1,0
 б — от состава раствора бихромата калия в H₂SO₄

Температура 20°; количество H₂SO₄ — 1 вес.%; 1 — 0,3 и 0,5 г-экв K₂Cr₂O₇/г-экв H₂SO₄, концентрация H₂SO₄ 97%; 2 — 0,1 г-экв K₂Cr₂O₇/г-экв H₂SO₄, концентрация H₂SO₄ 97%; 3 — 0,3 г-экв K₂Cr₂O₇/г-экв H₂SO₄, концентрация H₂SO₄ 102%; 4 — H₂SO₄, концентрация 97%

роль агента обрыва цепи:



Разумеется, эта схема нуждается в дальнейших доказательствах.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Октаметилциклотрасилоксан дважды перегнан, отмыт водой и высушен над CaCl₂; т. кип. 175°, n_D^{20} 1,3968. Серная кислота, олеум — химически чистые препараты. Марганцовокислый калий и хромовокислый калий: химически чистые препараты растирали в ступке и просеивали через сито 100 меш.

Полимеризация ОМЦТС. а) Контроль по скорости распространения ультразвука. Опыты проводили в приборе и по методике, описанным ранее [6]. Для обеспечения интенсивного и контролируемого перемешивания применяли мешалку со стробоскопическим счетчиком оборотов, приводимую в движение мотором на 10 000 об/мин. Реакционный сосуд объемом 15 мл помещали в термостат, заполненный полисилоксановой жидкостью, в котором поддерживали требуемую температуру с точностью $\pm 1^\circ$. В сосуд помещали 13 мл ОМЦТС и рассчитанное количество серной кислоты. При работе с окисляющими добавками введение порошков производили через 5 мин. после внесения кислоты, при работающей мешалке (3 000 об/мин) что обеспечивало хорошее смешение фаз.

Результаты измерений приведены на рис. 1—3, 5, 6, 8, 9, на которых каждая точка представляет среднее из 4—5 определений с отклонением не более $\pm 3\%$.

б) Контроль по вязкости. Установка состояла из трехгорлой колбы емкостью 50 мл, снабженной быстро работающей мешалкой и термометром. В колбу помещали 25 мл ОМЦТС и при работающей мешалке прикладывали рассчитанное количество (1,5—2 вес. %) серной кислоты. Каждые 15 мин. отбирали 0,2—0,15 г реакцион-

ной массы во взвешенные цилиндры емкостью 25 мл. В цилиндры добавляли бензол с таким расчетом, чтобы получить 1%-ный раствор полимера. После растворения пробы производили определение относительной вязкости растворов с помощью вискозиметра Оствальда.

В случае работы с окисляющими добавками (KMnO_4) через 5 мин. после внесения в образец серной кислоты в колбу при работающей мешалке добавляли рассчитанное количество порошка. В дальнейшем методика опытов не отличалась от описанной выше.

Результаты опытов приведены на рис. 4 и 6, где каждая точка представляет среднее из 4—5 измерений с отклонением в пределах $\pm 5\%$.

Выводы

1. Изучено влияние на полимеризацию октаметилциклотрасилюксана интенсивности перемешивания, температуры, концентрации и количества серной кислоты, а также добавок окислителей — перманганата и бихромата калия.

2. Установлено, что результаты полимеризации ОМЦТС в весьма сильной степени определяются концентрацией серной кислоты, используемой в качестве катализатора. Высказано предположение о вредном влиянии воды в процессе полимеризации, как агента обрыва реакционной цепи.

3. Введение в систему любых веществ, вызывающих разбавление серной кислоты, отрицательно сказывается на процессе полимеризации.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
19 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Patnode, D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 364, 1946; К. Који ма, J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sec., **76**, 1205, 1955; И. К. Ставицкий и др. Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, Изд. АН СССР, вып. 2, Л., 1958, стр. 57 и сл.
2. W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1405, 1955; D. T. Hurd, R. C. Osthoff, M. L. Coggins, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 249, 1954; М. Кучера, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, вып. 6, Изд. АН СССР, Л., 1961, стр. 194; М. Кучера, М. Йелинек, И. Ланикова, К. Веселы, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 г., секция II, стр. 232.
3. К. А. Андреев, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., **1**, 613, 1959.
4. В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., **1**, 1194, 1959; В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, там же, **3**, 84, 1961; В. Н. Грубер и др., там же, **3**, 89, 1961.
5. В. О. Рейхсфельд, А. Г. Иванова, Высокомолек. соед., **4**, 30, 1962.
6. Э. В. Коган, Н. И. Смирнов, А. П. Можаев, Ж. прикл. химии, **34**, 541, 1961.
7. В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., **3**, 174, 1961.

POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE IN THE PRESENCE OF ACID CATALYSTS

E. V. Kogan, A. G. Ivanova, V. O. Reikhsfeld, N. I. Smirnov,
V. N. Gruber

Summary

In a kinetic study of the polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in the presence of sulfuric acid the effect of the stirring intensity, temperature, amount and concentration of sulfuric acid and also of the addition of the oxidizing agents potassium permanganate and bichromate has been elucidated. It has been suggested that water, as an agent causing termination of the growing chain, has a deleterious effect on the polymerization process. The addition of any substance tending to dilute the sulfuric acid has been shown to also have a negative effect on the reaction.