

УДК 66.095.26:678.84

ИЗУЧЕНИЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИАНАЛКИЛ-  
(МЕТИЛ)ДИМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНОВ**Ю. А. Южелевский, Е. Б. Дмоховская, А. Л. Клебанский,  
Н. В. Козлова**

Цианалкилметилсилоксановые полимеры находят применение в ряде областей техники благодаря высокой малобензостойкости в сочетании с термо- и морозостойкостью [1—3]. Сведения о путях их синтеза практически отсутствуют. Нет данных и об условиях и скоростях полимеризации циклосилоксанов, содержащих цианалкильные группы у атомов кремния. Известно лишь [4], что гентаметил- $\beta$ -цианэтилциклотрасилоксан при 150° под действием гидроокиси калия полимеризуется быстрее, чем октаметилцикло-тетрасилоксан.

Целью настоящей работы явилось исследование основных закономерностей анионной полимеризации цианалкил(метил)диметилцикло-тетрасилоксанов:  $\text{BD}_3$ ,  $\text{B}_2\text{D}_2$ ,  $\text{GD}_3$ ,  $\text{G}_2\text{D}_2$  \*.

Кинетику полимеризации цианалкилметилцикло-тетрасилоксанов изучали с помощью импульсного ультразвукового прибора по методике, описанной ранее [5].

В качестве катализаторов анионной полимеризации были использованы полидиметилсилоксанолят калия (СК) (табл. 1), триметилсила-нолят натрия (СН) (рис. 1, а), триметилсиланолят лития (СЛ) (рис. 1, б). Скорость полимеризации  $\text{BD}_3$ ,  $\text{B}_2\text{D}_2$ ,  $\text{GD}_3$ ,  $\text{G}_2\text{D}_2$  пропорциональна концентрации непрореагированного циклотрасилоксана, что характерно и для других циклосилоксанов [6, 7].

Из данных табл. 1 следует, что замена одного метильного радикала

Таблица 1  
Константы скорости полимеризации ( $k$ ) циклотрасилоксанов под действием СК

Циклотрасилоксан	Концентрация катализатора, моль/л · 10 <sup>5</sup>	Температура, °C	$k \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>
$\text{D}_4$	240	120	9,65
$\text{D}_4$	225	70	0,35 *
$\text{D}_4$	257	70	0,36 *
$\Phi\text{D}_3$ **	240	120	14,5
$\text{BD}_3$	257	70	228,6
$\text{GD}_3$	225	70	149,1
$\text{D}_4 + \text{RCN}$ ***	221	70	15,1

\* Константы рассчитаны, исходя из значения энергии активации  $E_{\text{D}_4} = 19,6$  ккал/моль и прямо пропорциональной зависимости константы скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации катализатора [6, 7].

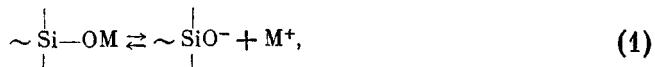
\*\* Данные получены Е. Г. Каганом и приведены с его разрешения.

\*\*\* RCN — триметил-( $\gamma$ -цианпропил)си-лан.

у атома кремния в  $\text{D}_4$   $\beta$ -цианэтильным радикалом увеличивает скорость полимеризации циклотрасилоксана под действием СК при 70° в ~630 раз; замена  $\gamma$ -цианпропильным радикалом ускоряет полимеризацию в тех же условиях в ~440 раз.

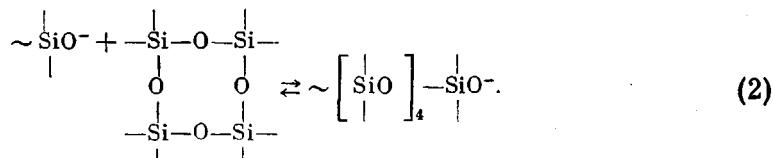
\*  $\text{D}$  — диметилсилоксановое звено;  $\text{B}$  — метил- $\beta$ -цианметилсилоксановое звено;  $\Gamma$  — метил- $\gamma$ -цианпропилсилоксановое звено.

Известно [6], что активными центрами полимеризации циклосилоксанов под действием оснований являются анионы, образующиеся при диссоциации катализатора:



где М — щелочной металл.

Скорость полимеризации пропорциональна концентрации анионов в реакционной массе и зависит от легкости взаимодействия аниона с циклосилоксаном:



При полимеризации  $\text{D}_4$  [6] концентрация активных центров (анионов  $\sim \underset{|}{\text{Si}}\text{O}^-$ ) в реакционной массе незначительна по сравнению с концентра-

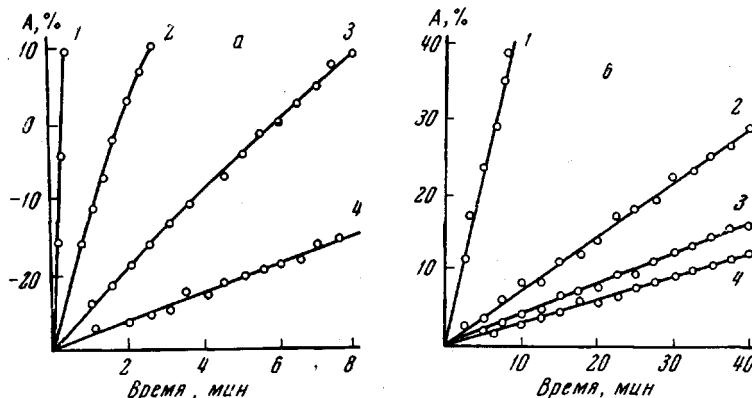


Рис. 1. Полимеризация  $\text{BD}_3$ ,  $\text{B}_2\text{D}_2$ ,  $\text{GD}_3$ ,  $\text{G}_2\text{D}_2$ . а — под действием триметилсиланолиата натрия при  $70^\circ$ ; б — под действием триметилсиланолиата лития при  $130^\circ$ ; А — конверсия мономера:

1 —  $\text{B}_2\text{D}_2$ ; 2 —  $\text{G}_2\text{D}_2$ ; 3 —  $\text{BD}_3$ ; 4 —  $\text{GD}_3$

цией катализатора, т. е. равновесие (1) почти полностью сдвинуто влево.

Ускорение анионной полимеризации циклотетрасилоксана при замене метильного радикала у атома кремния более электроотрицательным цианалкильным радикалом можно было бы объяснить облегчением нуклеофильной атаки атома кремния (уравнение (2)) вследствие увеличения эффективного положительного заряда на нем. Однако замена метильного радикала в  $\text{D}_4$  электроотрицательным трифторпропильным радикалом увеличивает скорость полимеризации циклотетрасилоксана только в  $\sim 1.5$  раза (табл. 1).

Правда, электроотрицательность трифторпропильной группы несколько ниже, чем цианалкильной, о чем свидетельствуют значения диэлектрических проницаемостей и дипольных моментов  $\Phi_{\text{D}_3}$ \*,  $\text{BD}_3$  и  $\text{GD}_3$  (табл. 2). Тем не менее, такое существенное различие в скоростях полимеризации  $\text{D}_4$  и  $\text{BD}_3$  (или  $\text{GD}_3$ ) (на 3 порядка) не может быть объяснено только увеличением электроотрицательности заместителя у атома кремния.

По-видимому, сильное увеличение скорости полимеризации цианалкил(метил)диметилциклотетрасилоксанов по сравнению с  $\text{D}_4$  происходит

\*  $\Phi$  — 3,3,3-трифторпропил(метил)силоксановое звено.

не столько вследствие облегчения взаимодействия аниона с циклосилоксаном, сколько в результате повышения количества активных центров ( $-\text{SiO}^-$ ) в реакционном объеме при одной и той же концентрации катализатора (сдвиг равновесия (1) вправо).

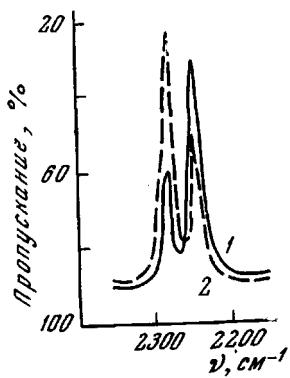


Рис. 2. ИК-спектры смеси  $\text{BD}_3$  с триметилсиликатом лития (СЛ):

1 — СЛ :  $\text{BD}_3$  = 1 : 3;  
2 — СЛ :  $\text{BD}_3$  = 1 : 0,8

Образование такого комплекса сдвигает равновесие (1) вправо, увеличивая концентрацию активных центров (анионов) в реакционной массе.

Косвенным подтверждением наличия комплекса между нитрильной группой циклотрасилоксана и катионом щелочного металла может служить раздвоение полосы валентных колебаний связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $2254 \text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектре  $\text{BD}_3$  в присутствии СН и СЛ. При добавлении СЛ к  $\text{BD}_3$  появляется полоса поглощения  $2274 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, соответствующая валентным колебаниям нитрильных групп, находящихся в комплексе с катионом лития.

Таблица 2  
Диэлектрические константы циклотрасилоксанов \*

Циклосилоксан	$\text{D}_4$	$\text{FD}_3$	$\text{BD}_3$	$\text{GD}_3$
Диэлектрическая постоянная $E$	2,41	5,45	6,90	7,09
Дипольный момент $D$	1,14	2,76	3,45	3,58

\* Данные получены совместно с В. Ф. Евдокимовым.

С увеличением концентрации СЛ в смеси с  $\text{BD}_3$  интенсивность полосы  $2274 \text{ см}^{-1}$  возрастает, а интенсивность полосы валентных колебаний свободной нитрильной группы ( $2254 \text{ см}^{-1}$ ) уменьшается (рис. 2).

Добавление СН к  $\text{BD}_3$  вызывает смещение полосы валентных колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{N}$  вследствие образования комплекса с катионом натрия только на  $15 \text{ см}^{-1}$ . Это хорошо согласуется с известным положением о том, что прочность комплекса катиона щелочного металла с электронодонорной группой обратно пропорциональна размеру катиона [9]. Аналогичное раздвоение полосы валентных колебаний нитрильных групп ацетонитрила наблюдается при растворении в нем перхлоратов лития или натрия [10].

Таким образом, можно полагать, что высокие скорости анионной полимеризации цианалкилциклотрасилоксанов в сравнении с  $\text{D}_4$  обусловлены двумя факторами: 1) облегчением нуклеофильной атаки атома кремния благодаря увеличению его эффективного положительного заряда вследствие ( $-I$ )-эффекта цианалкильного радикала и 2) повышением концентрации активных центров полимеризации ( $\sim \text{SiO}^-$ ) в реакционной массе вслед-

ствие образования комплекса катиона силоксанолята с нитрильной группой циклосилоксана.

Для количественной оценки каждого эффекта в отдельности была измерена скорость полимеризации  $D_4$  в смеси с триметил-( $\gamma$ -цианопропил) силаном (RCN), взятом в количестве, обеспечивающем равную с  $B_2D_2$  или  $GD_3$  концентрацию нитрильных групп в реакционном объеме (табл. 1). Смесь,

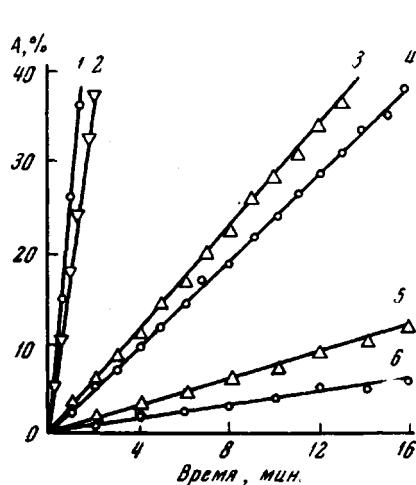


Рис. 3. Полимеризация  $B_2D_2$ ,  $B_2D_2 + CH_3CN$ ,  $B_2D_2$  в присутствии СК ( $40^\circ$ , кривые 1, 4, 6) и СН ( $70^\circ$ , кривые 2, 3, 5);  $A$  — конверсия моноэтера:

1, 2 —  $B_2D_2$ ; 3, 4 —  $B_2D_2 + CH_3CN$ ;  
5, 6 —  $B_2D_2$

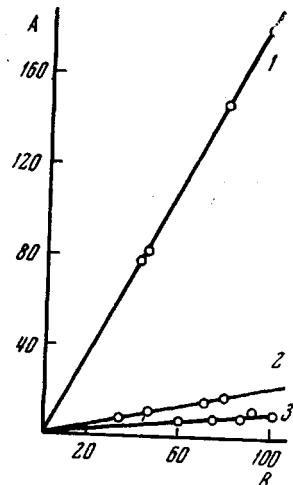


Рис. 4. Зависимость константы скорости полимеризации цианалкилциклотетрасилоксанов от корня квадратного из концентрации катализатора.  $A$  — константа скорости полимеризации ( $K \cdot 10^5$ ,  $сек^{-1}$ );  $B$  — корень квадратный из концентрации катализатора  $c \cdot 10^6$  моль/л:

1 —  $B_2D_2$  (СЛ;  $130^\circ$ ), 2 —  $B_2D_2$  (СН;  $70^\circ$ ), 3 —  $B_2D_2$  (СЛ;  $130^\circ$ )

содержащая RCN, способный давать комплекс с катионом в той же степени, что и  $B_2D_2$  (или  $GD_3$ ), не содержит в циклосилоксане атомов кремния, связанных с электрострицательными группами.

Из данных табл. 1 видно, что скорость полимеризации  $D_4$  в смеси с RCN в 50 раз выше, чем чистого  $D_4$  в тех же условиях. Это ускорение обусловлено только присутствием в реакционной массе нитрильных групп.

Так как  $B_2D_2$  полимеризуется быстрее, чем  $D_4$  в 630 раз, а  $GD_3$  — в 440 раз, то, по-видимому, можно считать, что наличие в цикле одного атома кремния с повышенным положительным зарядом, индуцированным  $\beta$ -цианэтильным радикалом (фактор  $I$ ), увеличивает скорость полимеризации в присутствии СК в  $\sim 13$  раз, а  $\gamma$ -цианопропильным в  $\sim 9$  раз.

Аналогичный эффект наблюдался при сравнении скоростей полимеризации  $B_2D_2$ ,  $B_2D_2$  и эквимолекулярной смеси  $B_2D_2$  с ацетонитрилом (рис. 3). Такая смесь содержит одинаковое с  $B_2D_2$  количество нитрильных групп в реакционном объеме и в два раза меньше атомов кремния с повышенным электроноположительным зарядом, чем в циклотетрасилоксане.

Из данных рис. 4 следует, что  $B_2D_2$  в смеси с ацетонитрилом полимеризуется в 2,5 раза быстрее, чем чистый  $B_2D_2$ . Скорость полимеризации  $B_2D_2$  приблизительно в 14 раз больше скорости полимеризации  $B_2D_2$ , т. е. наличие второго атома кремния, связанного с цианалкильным радикалом, ускоряет полимеризацию циклотетрасилоксана под действием СК несколько меньше, чем наличие первого атома кремния (в  $\sim 5$  раз).

Таким образом, основное ускорение (на 1,5 порядка) анионной полимеризации цианалкилциклотрасилоксанов происходит за счет повышения концентрации активных центров полимеризации в реакционной массе вследствие образования комплекса катиона катализатора с нитрильной группой циклотрасилоксана.

Соотношения скоростей полимеризации  $\text{BD}_3$ ,  $\text{B}_2\text{D}_2$ ,  $\text{GD}_3$ ,  $\text{G}_2\text{D}_2$  в присутствии СН и СЛ (рис. 1, а и б) примерно такие же, как и в случае полимеризации их СК, т. е.  $\text{BD}_3$  полимеризуется быстрее, чем  $\text{GD}_3$  в 1,5—2 раза, а  $\text{B}_2\text{D}_2$  в 10—12 раз быстрее, чем  $\text{G}_2\text{D}_2$ . Меньшую скорость полимеризации  $\text{GD}_3$  по сравнению с  $\text{BD}_3$  и  $\text{G}_2\text{D}_2$  по сравнению с  $\text{B}_2\text{D}_2$  можно объяснить ослаблением индукционного влияния нитрильной группы на атом кремния вследствие увеличения длины цианалкильного радикала.

Скорость полимеризации изучаемых циклотрасилоксанов, аналогично скорости полимеризации других циклосилоксанов [6, 7], прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации катализатора (рис. 4).

В результате проведенного исследования установлено, что анионная полимеризация цианалкилсодержащих циклотрасилоксанов принципиально отличается от анионной полимеризации циклосилоксанов с другими радикалами у атома кремния. Помимо обычных факторов, оказывающих влияние на скорость полимеризации циклосилоксанов (природа и концентрация катализатора, температура, природа радикалов у атома кремния), в случае цианалкил(метил) — диметилциклосилоксанов существенное значение имеет взаимодействие катиона катализатора с нитрильной группой циклосилоксана, резко повышающее скорость анионной полимеризации.

### Экспериментальная часть

Исходные соединения: гептаметил- $\beta$ -цианэтилциклотрасилоксан ( $\text{BD}_3$ ): т. кип.  $100^\circ/3 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4190$ ,  $d_4^{20} 1,021$ ; гексаметил- $\beta$ -цианэтил-циклотрасилоксан ( $\text{B}_2\text{D}_2$ ): т. кип.  $163^\circ/3 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4346$ ,  $d_4^{20} 1,0553$ ; гептаметил- $\gamma$ -цианпропилциклотрасилоксан ( $\text{GD}_3$ ): т. кип.  $120^\circ/4,5 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4201$ ,  $d_4^{20} 1,0033$ ; гексаметил- $\beta$ -цианпропил-циклотрасилоксан ( $\text{G}_2\text{D}_2$ ): т. кип.  $195^\circ/4,5 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4370$ ,  $d_4^{20} 1,0333$ ; октаметилциклотрасилоксан ( $\text{D}_4$ ): т. кип.  $74^\circ/20 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,3967$ ,  $d_4^{20} 0,9560$ ; триметил- $\gamma$ -цианпропилсиликсан (RCN): т. кип.  $80^\circ/16 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4273$ ,  $d_4^{20} 0,8244$ ; ацетонитрил очищали по методике, описанной в литературе [11].

Конверсию циклотрасилоксанов определяли измерением времени прохождения ультразвука через реакционную массу.

Для расчета конверсии предварительно были измерены при определенных температурах скорости распространения ультразвука в изучаемых циклотрасилоксанах и в стандартных растворах полимеров в соответствующих мономерах. Кроме того, были измерены скорости прохождения ультразвука в смесях  $\text{D}_4$  с RCN,  $\text{BD}_3$  с ацетонитрилом и в стандартных растворах соответствующих полимеров в мономерах в присутствии RCN или ацетонитрила.

Константы скорости полимеризации рассчитывали при конверсии мономера от ~1 до 25—30%, так как при больших глубинах конверсии становится заметной деструкция образовавшегося полимера, о чем свидетельствует появление в реакционной массе, наряду с исходным мономером, циклосилоксанов иного строения.

ИК-спектры снимали на спектрографе Хильгер Н-800 с призмой из LiF в области  $2460$ — $2200 \text{ см}^{-1}$ .

### Выводы

1. Изучена анионная полимеризация  $\gamma$ -цианпропил- и  $\beta$ -цианэтил(метил)диметилциклотрасилоксанов. Показано, что замена метильной группы в октаметилциклотрасилоксане на цианалкильную увеличивает скорость полимеризации на 2—3 порядка.

2. Ускорение анионной полимеризации цианалкилсодержащих циклотрасилоксанов по сравнению с полимеризацией октаметилциклотрасилоксанов обусловлено двумя факторами: а) увеличением концентрации активных центров полимеризации (анионов  $\sim \text{SiO}^-$ ) в реакционной массе вследствие образования катионом катализатора комплекса с нитрильной группой циклосилоксана; б) облегчением нуклеофильной атаки кремния вследствие увеличения его эффективного положительного заряда, инду-

цированного цианалкильным радикалом. В результате комплексообразования скорость полимеризации циклосилоксанов возрастает в 50—200 раз, а вследствие индукционного эффекта цианалкильной группы — в 5—15 раз.

3. Установлено, что замена  $\beta$ -цианэтильного радикала  $\gamma$ -цианпропильным радикалом в циклотетрасилоксане замедляет полимеризацию последнего в 1,5—2 раза, что, по-видимому, вызвано ослаблением индукционного влияния нитрильной группы на атом кремния вследствие увеличения длины цианалкильного радикала.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию  
5 II 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. C. Williams, R. A. Pike, F. Fekete, Rubber World, 138, 588, 1958.
2. T. C. Williams, R. A. Pike, F. Fekete, Industr. and Engng Chem., 51, 939, 1959.
3. R. M. Savage, Rubber Age, 84, 972, 1959.
4. К. А. Анидианов, Л. М. Волкова, Н. В. Соколова, Высокомолек. соед., 4, 403, 1962.
5. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
6. W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
7. O. R. Pierse, G. W. Holbrook, O. K. Ichannson, J. C. Saylor, E. D. Brown, Industr. and Engng Chem., 52, 783, 1960.
8. Б. Чубар, Успехи химии, 34, 1227, 1965.
9. S. Winstein, L. C. Savedoff, A. S. Smith, Tetrahedron Letters, 9, 24, 1960.
10. И. С. Перелыгин, Оптика и спектроскопия, 13, 360, 1962.
11. J. F. Coetzee, G. P. Gunningham, B. K. Mc Guire, G. R. Padmanabham, Analyt. Chem., 34, 1132, 1961.

#### ANIONIC POLYMERIZATION OF CYANALKYL (METHYL)- DIMETHYLCYCLOTETRA-SILOXANES

*Yu. A. Yuzhelevskii, E. B. Dmokhovskaya, A. L. Klebanskii,  
N. V. Kozlova*

#### Summary

Anioniv polymerization of  $\gamma$ -cyanpropyl and  $\beta$ -cyanethyl(methyl)dimethylcyclotetrasiloxanes has been studied by means of impulse ultrasonic apparatus. Replacement of methyl group in octamethylcyclotetrasiloxane onto cyanalkyl increases rate of polymerization caused by sodium siloxanolate by 2—3 orders. The increase is attributed to growth of concentration of active centers (anions  $-\text{SiO}^-$ ) owing to rising of catalyst complex with nitrile group of cyclosiloxane and to facilitating of nucleophytic attack of silicon atom as a result of its higher effective positive charge induced by cyanalkyl radical. The first reason gives acceleration by 100—300 times and the second by 4—6 times. Infrared spectra of mixtures of methyl- $\gamma$ -cyanethylcyclotetrasiloxane with siloxanlates of alkali metals corroborate complexing of the latter with nitrile group. Replacement of  $\beta$ -cyanethyl radical onto  $\gamma$ -cyanpropylone decreases polymerization rate by 1,5—2 times probable due to weakening of induction effect of nitrile group on silicon atom because of higher length of cyanalkyl radical.