

УДК 66.095.26:678.84

КИНЕТИКА АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С 3,3,3-ТРИФТОРПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ У КРЕМНИЯ

Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Э. В. Коган,
А. Л. Клебанский, Н. Н. Никифорова

Замещение метильных групп, связанных с кремнием, 3,3,3-трифторпропильными существенно ускоряет реакции расщепления силоксанов в растворе нуклеофильными реагентами [1—4]. По имеющимся в литературе отрывочным сведениям, аналогичный эффект наблюдается и при полимеризации циклосилоксанов в массе под действием оснований. Ускорение анионной полимеризации обнаружено качественно при введении одной 3,3,3-трифторпропильной группы в молекулу октаметилциклотетрасилоксана [5], а введение трех таких групп в молекулу гексаметилциклотрисилоксана ускоряет полимеризацию в 4—5 раз [6].

С помощью импульсного ультразвукового прибора, описанного ранее [7], нами была изучена кинетика анионной полимеризации циклосилоксанов Φ_m и $\Phi_n\Delta_{4-n}$, где Φ — метил(3',3',3'-трифторпропил) силоксановое звено, Δ — диметилсилоксановое звено, $m = 3-5$, $n = 0-3$.

Скорость полимеризации во всех случаях была пропорциональна концентрации непреагировавшего циклосилоксана. Однако, если для циклотрисилоксана Φ_3 эта закономерность соблюдается до конверсии $\sim 90\%$, то для остальных циклосилоксанов константы скорости полимеризации могут быть вычислены только при неглубоких конверсиях ($\sim 35\%$ для Φ_4 , 10—12% для $\Phi\Delta_3$, $\Phi_2\Delta_2$ и $\Phi_3\Delta$), так как в дальнейшем появление в системе новых циклосилоксанов, образующихся вследствие деструкции полимера, вносит искажения в результаты измерений.

Известно [6], что скорость полимеризации Φ_3 пропорциональна квадратному корню из концентрации катализатора. Та же зависимость наблюдалась нами для Φ_4 (рис. 1) и $\Phi_3\Delta$.

Таким образом, процесс анионной полимеризации циклосилоксанов с 3,3,3-трифторпропильными группами подчиняется закономерностям, установленным для полимеризации октаметилциклотетрасилоксана Δ_4 Граббом и Остхофом [8]. Это позволило на основании констант, полученных при разных концентрациях катализатора, вычислить «приведенные константы» $k_{\text{прив}}$ для выбранной нами концентрации катализатора $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$: $k_{\text{прив}} = k_{\text{эксп}} \cdot [1,6 \cdot 10^{-3} / c_k]^{0,5}$, где $k_{\text{эксп}}$ — константа скорости полимеризации при концентрации катализатора c_k . Полученные результаты приведены в табл. 1.

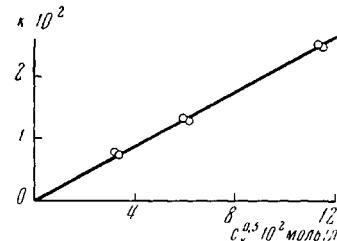


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетракис-(3', 3', 3'-трифторпропил)циклотетрасилоксана Φ_4 при 120° от концентрации КОН

k — константа скорости полимеризации, мин^{-1} ; c_k — концентрация катализатора, моль/л

Как видно из табл. 1, при 110° скорости полимеризации Φ_3 в присутствии едкого натра и силоксанолята натрия приблизительно одинаковы. Известно [8], что полимеризация D_4 протекает с одинаковой скоростью в присутствии едкого кали и силоксанолята калия. По-видимому, это характерно для всех циклосилоксанов и связано с одинаковой природой активного центра, так как, реагируя с циклосилоксана, основания обра-

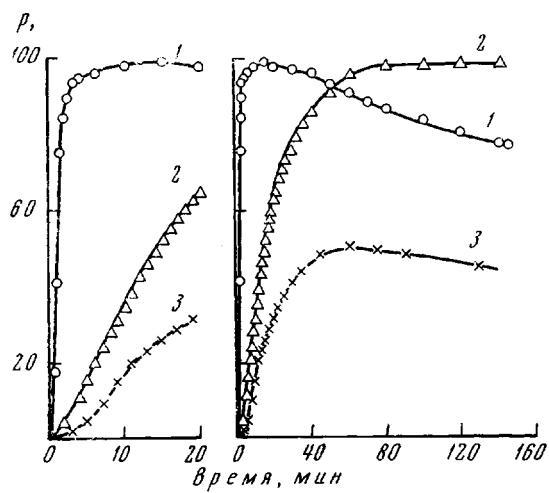


Рис. 2. Кинетика полимеризации метил-(3',3',3'-трифторпропил)циклосялоксанов:

p — конверсия, %; 1 — полимеризация Φ_3 при 90° в присутствии KOH ($13,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 2 — полимеризация Φ_3 при 120° в присутствии $NaOH$ ($1,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 3 — полимеризация Φ_4 при 120° в присутствии силоксанолята калия ($13,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

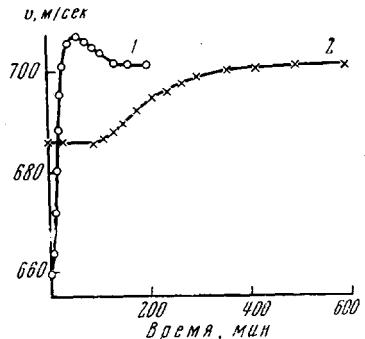


Рис. 3. Зависимость скорости ультразвука (v) от времени при полимеризации метил-(3',3',3'-трифторпропил)циклосялоксанов при 120° :

1 — полимеризация Φ_4 ; 2 — полимеризация Φ_3 . Катализатор — силоксанолят калия ($13,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

зуют силоксаноляты. Скорость полимеризации, как и скорость расщепления образующегося полимера, сильно зависит от природы щелочного металла. Так, скорости полимеризации Φ_3 в присутствии силоксанолятов или гидроокисей калия, натрия и лития относятся приблизительно как $900 : 20 : 1$. Гидроокись и силоксанолят натрия (в изученных нами концентрациях) не вызывают полимеризации Φ_4 даже при 120° . Полимер, полученный из Φ_3 в присутствии этих катализаторов, практически не расщепляется при $120-130^\circ$ (см. рис. 2, кривую 2 и экспериментальную часть). В то же время в присутствии едкого кали (см. рис. 2, кривая 1) полимеризация Φ_3 даже при 90° сопровождается медленной деструкцией полимера. Наличие максимума на кривой 1 (рис. 2) указывает также на то, что при деструкции полимера образуются циклосилоксаны, скорость полимеризации которых

Таблица 1

Приведенные константы скорости полимеризации для $c_k = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Циклосилоксан *	Катализатор **	$k_{\text{прив}} \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$				Циклосилоксан *	Катализатор **	$k_{\text{прив}} \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$			
		90°	110°	120°	130°			90°	110°	120°	130°
Φ_3	$\equiv SiOLi$	—	—	0,34	—	ΦD_3	$\equiv SiOK$	—	0,30	0,67	1,08
Φ_3	$\equiv SiONa$	—	3,6	—	—	$\Phi_2 D_2$	$\equiv SiOK$	—	0,40	0,79	1,44
Φ_3	$NaOH$	1,36	4,12	6,95	—	$\Phi_3 D$	$\equiv SiOK$	—	0,50	0,95	1,76
Φ_3	KOH	61,0	—	—	—	Φ_4	$\equiv SiOK$	0,20	0,67	1,19	—
D_4	$\equiv SiOK$	—	—	0,43	0,80						

* $\Phi = CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO$; $D = (CH_3)_2SiO$. ** $\equiv SiOLi(Na, K)$ — силоксанолят $Li(Na, K)$.

значительно меньше, чем скорость полимеризации Φ_3 . Равновесная смесь этих циклосилоксанов, по нашим данным (в основном совпадающим с литературными [9]), состоит из Φ_3 , Φ_4 , Φ_5 , Φ_6 и Φ_7 в мольном отношении 0,2 : 60 : 35 : 4,5 : 0,7, т. е. в ней преобладают Φ_4 и Φ_5 . Циклотетрасилоксан Φ_4 , действительно, полимеризуется в присутствии силоксанолята калия примерно в 300 раз медленнее, чем Φ_3 (см. табл. 1). В свою очередь, при полимеризации Φ_4 (см. рис. 2, кривая 3) наличие максимума показывает, что остальные циклосилоксаны Φ_m (если $m > 4$), и прежде всего Φ_5 , полимеризуются еще медленнее. Это подтверждают приведенные на рис. 3 зависимости скорости ультразвука от времени при полимеризации Φ_4 и Φ_5 . Ранее [4] нами было показано, что в ацетоновом растворе анионная перегруппировка Φ_5 также протекает медленнее, чем перегруппировка Φ_4 . Интересно отметить, что и при расщеплении циклосилоксанов уксусным ангидридом в присутствии хлорного железа, т. е. в условиях электрофильной атаки силоксановой связи, Φ_5 реагирует медленнее, чем Φ_4 [10].

Как видно из табл. 1, скорость полимеризации циклотетрасилоксанов $\Phi_{nD_{4-n}}$ возрастает по мере замещения метильных групп 3,3,3-трифторпропильными. Логарифмы приведенных констант скорости возрастают пропорционально сумме индукционных констант Тафта заместителей (рис. 4). Таким образом, ускорение полимеризации связано в основном с I-эффектом атомов фтора в 3,3,3-трифторпропильных группах.

Следует отметить, что анионная полимеризация $\Phi_{nD_{4-n}}$ в массе ускоряется с ростом n в значительно меньшей степени, чем анионная перегруппировка тех же циклосилоксанов в полярных растворителях [2—4]. Для объяснения этого различия необходимы дальнейшие исследования.

Экспериментальная часть

Циклосилоксаны Φ_m и $\Phi_{nD_{4-n}}$ были получены как описано ранее [11, 12] и, за исключением ΦD_3 , представляли собой смеси изомеров. По данным газожидкостной хроматографии [11], чистота всех циклосилоксанов составляла 99,7—99,9%.

Октааметилциклотетрасилоксан D_4 , т. кип. 74°/20 мм, n_D^{20} 1,3967, d_4^{20} 0,9560, 1,3,5-Триметил-1,3,5-три- $(3',3',3'-\text{трифторпропил})$ циклотетрасилоксан Φ_3 , т. кип. 104°/4 мм, т. пл. 28—34° (смеси изомеров), 1,3,5,7-Тетраметил-1,3,5,7-тетракис-(3',3',3'-трифторпропил) циклотетрасилоксан Φ_4 , т. кип. 148,5°/4 мм, n_D^{20} 1,3720, d_4^{20} 1,2735, 1,3,5,7,9-Пентаметил-1,3,5,7,9-пентакис-(3',3',3'-трифторпропил) циклопентасилоксан Φ_5 , т. кип. 183,5°/4 мм, n_D^{20} 1,3770, d_4^{20} 1,2900. Гептаметил- $(3',3',3'-\text{трифторпропил})$ циклотетрасилоксан ΦD_3 , т. кип. 99°/20 мм, n_D^{20} 1,3840, d_4^{20} 1,0598. Смесь изомеров ΦD_2 : 1,3,3,5,7,7-гексаметил-1,5-бис-(3',3',3'-трифторпропил) циклотетрасилоксана и 1,3,5,5,7,7-гексаметил-1,3-бис(3',3',3'-трифторпропил) циклотетрасилоксана, т. кип. 124°/20 мм, n_D^{20} 1,3780, d_4^{20} 1,1391. 1,3,5,7,7-Пентаметил-1,3,5-три- $(3',3',3'-\text{трифторпропил})$ циклотетрасилоксан Φ_3D , т. кип. 105,5°/1 мм, n_D^{20} 1,3738, d_4^{20} 1,2086.

Кинетику полимеризации изучали с помощью импульсного ультразвукового прибора по методике, описанной ранее [7]. Реакционный сосуд терmostатировали с помощью бани с рубашкой, в которой циркулировала рабочая жидкость из ультратермостата U-3. Баню заполняли сухой полидиметилсилоксановой жидкостью. Градуировку прибора — определение зависимости скорости прохождения ультразвукового импульса от концентрации раствора полимера в мономере и от температуры — проводили с помощью специально приготовленных стандартных растворов. Для приготовления последних полимеры, полученные из каждого циклосилоксана, переосаждали бензолом или этанолом из этилацетата, промывали осадителем, сушили в вакууме при 150—170° и растворяли в соответствующем мономере в количестве 20; 40; 60 и 80 вес. %.

Помимо результатов, показанных на рис. 1, применимость формул, использовавшейся нами для расчета «приведенных» констант (см. выше), была подтвержде-

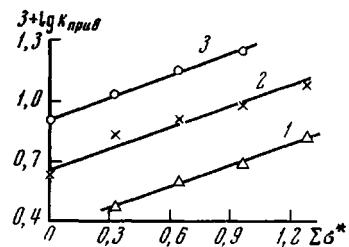


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации циклосилоксанов $\Phi_{nD_{4-n}}$ от суммы констант Тафта заместителей: 1 — 110; 2 — 120; 3 — 130°

на полимеризацией $\Phi_3\bar{D}$ при концентрациях катализатора (c_k), отличающихся почти в 5 раз (при 120°):

$c_k \cdot 10^3$, моль/л	1,48	7,00
$k_{\text{прив}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	0,95	1,16

Устойчивость силоксановых связей в Φ_4 и в гомополимере Φ_x к расщеплению силоксанолятом натрия при 120° подтверждена нагреванием Φ_4 и Φ_x в течение 24 час. в присутствии данного катализатора ($1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Состав равновесной смеси, получаемой при полимеризации циклосилоксанов Φ_m , и условия достижения равновесия приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав равновесной смеси метил-(3',3',3'-трифторпропил)-силоксанов

Исходный продукт	Циклотрисилоксан Φ_3		Гомополимер Φ_x	
$c_k \cdot 10^3$, моль/л	20,2		19,1	
Температура, °C	120		150	
Время, часы	12		12	
Состав равновесной смеси	вес. %	мол. % (от суммы циклов)	вес. %	мол. % (от суммы циклов)
Φ_3	0,1	0,2	0,1	0,2
Φ_4	44,2	60,0	44,7	59,9
Φ_5	32,1	34,7	32,6	34,8
Φ_6	4,9	4,4	4,9	4,4
Φ_7	0,9	0,7	0,9	0,7
Полимер	17,8	—	16,7	—
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0

* Катализатор — силоксанолят калия.

Для определения содержания полимера равновесную смесь растворяли в этилакетате, подкисленном уксусной кислотой, полимер высаживали этанолом, промывали 4—5 раз осадителем и сушили до постоянного веса при 150—160° в вакууме (3—4 мм). Из объединенных растворов отгоняли в колбе с дефлегматором растворитель и осадитель. Остаток анализировали методом газожидкостной хроматографии [11]. Отсутствие циклосилоксанов в полимере подтверждало анализом его ацетонового раствора методом газожидкостной хроматографии. При подведении баланса потери не превышали 2%.

Выходы

1. С помощью импульсного ультразвукового прибора изучена кинетика анионной полимеризации циклосилоксанов Φ_m и $\Phi_n\bar{D}_{4-n}$, где Φ — метил-(3',3',3'-трифторпропил) силоксановое звено, \bar{D} — диметилсилоксановое звено, $m = 3-5$, $n = 0-3$.

2. Установлено, что скорости полимеризации циклотрисилоксана Φ_3 в присутствии гидроокисей или силоксанолятов K, Na и Li относятся как 900 : 20 : 1.

3. Найдено, что скорость полимеризации возрастает в рядах $\Phi_5 < \Phi_4 \ll \Phi_3$ и $\bar{D}_4 < \Phi_3 < \Phi_2\bar{D}_2 < \Phi_3\bar{D} < \Phi_4$.

4. Возрастание скорости полимеризации с ростом n в ряду $\Phi_n\bar{D}_{4-n}$ обусловлено — I-эффектом атомов фтора в трифторпропильной группе.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
27 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Каган, А. Л. Клебанский, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1965, 411.
2. Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, В. Н. Фролов, А. Л. Клебанский, Кремнийорганические соединения, НИИТЭХИМ, 1967, вып. 3, стр. 27.
3. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, В. Н. Фролов, А. Л. Клебанский, Химия гетероциклич. соед., 1968, 30.
4. Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, В. Н. Фролов, А. Л. Клебанский, О. Н. Ларионова, Химия гетероциклич. соед., 1968, 635.
5. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1943.
6. O. R. Pierce, G. W. Holbrook, O. K. Johansson, J. C. Saylot, E. D. Brown, Industr. and Engng Chem., 52, 783, 1960.
7. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
8. W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
9. E. D. Brown, J. B. Carmichael, J. Polymer Soc. B3, 473, 1965.
10. М. Г. Воронков, Н. Г. Свиридова, Ю. А. Южелевский, С. Н. Борисов, Ж. общ. химии, 39, 564, 1969.
11. Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, А. Л. Клебанский, О. Н. Ларионова, А. В. Харламова, Химия гетероциклич. соед., 1967, 819.
12. Ю. А. Южелевский, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, О. Н. Ларионова, Ж. общ. химии, 34, 1780, 1964.

KINETICS OF ANIONIC POLYMERIZATION OF CYCLOSILOXANES WITH 3,3,3-TRIFLUOROPROPYL GROUPS AT SILICON ATOM

*Yu. A. Yuzhelevskii, E. G. Kagan, E. V. Kogan, A. L. Klebanskii,
N. N. Nikiforova*

SUMMARY

Kinetics of anionic polymerization of cyclosiloxanes F_m and F_nD_{4-n} , where F is methyl-(3,3,3-trifluoropropyl)siloxane unit, D is dimethylsiloxane unit, $m = 3 \div 5$, $n = 0 \div 3$ have been studied by means of impulse ultrasonic apparatus. Polymerization rates of cyclotrisiloxane F_3 in presence of K, Na and Li hydroxides or siloxanoxides are in ration 900 : 20 : 1. Polymerization rates are increased in series $F_3 < F_4 \ll F_3$ and $D_4 < FD_3 < F_2D_2 < F_3D < F_4$. Kinetic effects are related to I-effects of fluorine atoms in trifluoropropyl group.