

УДК 678.84

КОНДЕНСАЦИЯ СИЛАН- И СИЛОКСАНДИОЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ
«НЕУРАВНОВЕШИВАЮЩИХ» КАТАЛИЗАТОРОВ

*С. Б. Долгоплоск, Е. Г. Каган, Л. Д. Аханова,
А. Л. Клебанский, Н. И. Мартякова, Е. Ш. Папер*

При конденсации силан- и силоксандиолов $\text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{H}$ под влиянием «уравновешивающих» катализаторов (серная кислота, едкое кали) образуется равновесная смесь линейных и циклических продуктов конденсации, независимо от величины числа n [1]. Если одновременно с конденсацией проводить отгонку циклических продуктов, то выход их, естественно, повышается в результате смещения равновесия. «Неуравновешивающие» катализаторы конденсации силанов — это соединения, которые способствуют конденсации по группам SiOH и не вызывают расщепления силоксановой связи. При конденсации под влиянием «неуравновешивающих» катализаторов силан- и силоксандиолов с $n = 1-7$ продукты конденсации представляют собой смесь линейных и циклических полисилоксанов, причем постоянная отгонка циклических продуктов из реакционной смеси не изменяет их выхода. Для получения с высоким выходом линейного полимера используют полисилоксаны с $n \geq 10$ [1].

В патентной литературе описано применение в качестве «неуравновешивающих» катализаторов различных типов соединений: солей, образованных аминами или ионами тяжелых металлов с карбоновыми или фосфорными кислотами, аминокислот и их лактамов, различных фосфазеновых соединений [1-3]. Никаких сведений о закономерностях процесса поликонденсации под влиянием указанных катализаторов в литературе не имеется.

Настоящая работа проведена с целью исследования некоторых из катализитических систем в реакциях конденсации и соконденсации силан- и силоксандиолов. Конденсацию осуществляли по следующей схеме, используемой в практике синтеза каучукоподобных линейных статистических ариленсилоксановых сополимеров:

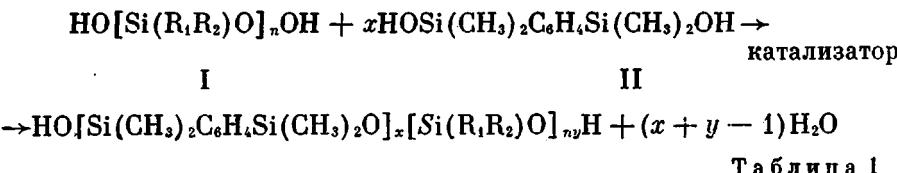


Таблица I

Влияние состава мономерной смеси на состав сополимера
(Катализатор — соль пищеридина и лауриновой кислоты)

Содержание звеньев $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}-\text{O}-$, мол. %		Выход сополимера, %	Содержание звеньев $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}-\text{O}-$, мол. %		Выход сополимера, %
в смеси мономеров	в сополимере		в смеси мономеров	в сополимере	
$\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5, n = 2$					
50	50	98	50	50	97
30	31	96	30	31	93
20	19	98	20	27	—
10	9	96	10	14	75
0	—	63	0	—	50

Обсуждение результатов

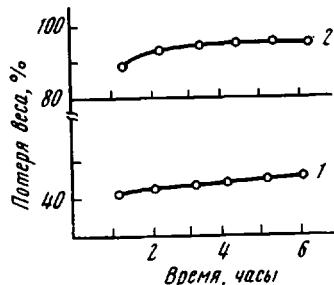
Установлено, что при использовании в качестве катализаторов поликонденсации солей аминов и карбоновых кислот с высоким выходом образуются высокомолекулярные сополимеры, состав которых соответствует заданному соотношению в широких пределах. В то же время гомоконденсация I в тех же условиях приводит к необратимому образованию циклических продуктов с выходом 35—40% (табл. 1). Вероятно, такое различие связано с влиянием ариленовых группировок, препятствующих циклообразованию.

Как видно из табл. 2, изменение концентрации этого катализатора в широких пределах практически не влияет на молекулярный вес сополимера.

Нами было показано, что активными «неравновешивающими» катализаторами процесса поликонденсации силианолов являются многие соли: галогениды металлов, соли четвертичных аммониевых оснований, алкил- и арилсульфонаты щелочных металлов. При использовании их в качестве катализаторов конденсации в указанной системе были получены высокомолекулярные гомо- и сополимеры, причем и в этом случае молекулярный вес полимеров в широком пределе отношений мономер — катализатор не зависит от количества катализатора при практическом полном превращении мономеров в полимер (табл. 2).

Одновременно было показано, что соли аминов и карбоновых кислот (или продукты их разложения) не вызывают деструкцию силоксановой цепи при 380° (рисунок).

Кроме указанных выше ариленсилоксановых сополимеров нами совместно с Южелевским был получен с применением алкилсульфоната натрия полимер состава $[Si(CH_3)_2C_6H_4Si(CH_3)_2O]_n$, который не мог быть синтезирован в присутствии нуклеофильных катализаторов (КОН, амины и пр.).



Термодеструкция сополимера HO $[Si(CH_3)_2C_6H_4Si(CH_3)_2O]_{40n} \cdot [Si(CH_3)_2O]_{60n}H$ при 380° и остаточном давлении 10⁻⁴ мм. Катализаторы: 1 — соль пищеридина и лауриновой кислоты (3 вес. %); 2 — КОН (0,02 вес. %)

На оси ординат цена делений:
100, 80, 10

Таблица 2

Влияние концентрации катализатора (c_K) на характеристическую вязкость полимера

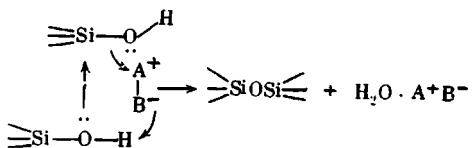
Катализатор	c_K , мол. %*	Структура полимера	$[\eta]$, д.л./г
Соль пищеридина и лауриновой кислоты	3	$HO-[Si(CH_3)_2C_6H_4Si(CH_3)_2O]-_{40n}-[Si(CH_3)_2O]_{60n}-H$	1,0
	5		1,3
	40		1,26
Хлористый литий	0,1	$HO-[Si(CH_3)_2C_6H_4Si(CH_3)_2O]-_n-H$	1,0
	3		1,9
	15		1,8
Иодистый литий	10	$HO-[Si(CH_3)_2C_6H_4Si(CH_3)_2O]-_{40n}-[Si(CH_3)_2O]-_{60n}-H$	1,0
	10		1,0
Алкилсульфонат натрия	1	$HO-[Si(CH_3)_2C_6H_4Si(CH_3)_2O]-_{40n}-[Si(CH_3)_2O]-_{60n}-H$	1,4
	5		1,3
	10		1,2

* По отношению к смеси мономера.

так как последние вызывают отщепление кремния от полифторароматического ядра. Таким образом, «неуравновешивающие» катализаторы конденсации силанолов представляют значительный интерес, так как позволяют получать статистические ариленсодержащие силоксановые сополимеры, имеющие состав, близкий к заданному в широком диапазоне соотношений. Некоторые из них не требуют нейтрализации или удаления из полимера для повышения его термостабильности.

Ряд таких катализаторов может быть эффективно использован при синтезе силоксановых полимеров, содержащих группировки, неустойчивые в присутствии катализаторов, обладающих сильной нуклеофильной или электрофильной активностью.

Все катализаторы, описанные выше, можно, по нашему мнению, рассматривать как биполярные соединения, образующие в растворе ионные пары (A^+ , B^-). Отсутствие зависимости молекулярного веса полимеров от концентрации катализатора указывает на то, что катализатор не является агентом обрыва и переноса цепи. Одним из возможных объяснений этого явления может служить предположение, что процесс осуществляется через стадию образования промежуточного комплекса при ассоциации ионной пары соли с гидроксильными группами с последующей стабилизацией системы вследствие $p_n - d_n$ взаимодействия кислорода одной гидроксильной группы с кремнием, связанным с другой гидроксильной группой, по следующей схеме:



Более подробное изучение механизма конденсации силанолов под влиянием катализитических систем описанного выше типа, в частности исследование кинетики процесса проводится в настоящее время.

Экспериментальная часть

Исходные мономеры, 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)бензол [4], 1,3-бис-(диметилгидроксисилил)дисилоксан [5], 1,3-бис-(метилфенилгидроксисилил)дисилоксан [6] были получены известными методами и имели константы, совпадающие с описанными в литературе. Конденсацию и соконденсацию проводили в 50%-ном растворе мономера в толуоле в условиях азеотропной отгонки воды при атмосферном давлении (при использовании минеральных солей использовали смесь толуола с диметилформамидом в соотношении 1 : 1). Соли аминов и карбоновых кислот готовили смешением эквимолекулярных количеств амина и кислоты в толуоле в виде 10—20%-ных растворов. Четвертичные аммониевые соли, галогениды и сульфонаты металлов вводили в виде растворов в воде, толуоле или диметилформамиде.

Состав переосажденных полимеров определяли спектрофотометрически в ультрафиолетовой области [7]. Характеристическую вязкость определяли в толуоле при 25°.

Выводы

1. В качестве катализаторов поликонденсации силан- и силоксандиолов использован ряд солей, не вызывающих расщепления силоксановых связей в условиях синтеза («неуравновешивающие» катализаторы).
 2. Установлено, что при соконденсации 1,4-бис-(диметилгидроксилил)-бензола с различными силоксандиолами в присутствии солей могут быть получены высокомолекулярные статистические сополимеры, имеющие заданный состав в широком диапазоне соотношений. Молекулярный вес полимеров не зависит от концентрации катализатора.

3. Показано, что некоторые из катализаторов не вызывают деструкцию силоксановой цепи при высоких температурах (380°). Высказаны некоторые соображения о механизме конденсации силианолов под влиянием солей.

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

Поступила в редакцию
17 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 945810; Chem. Abstrs, 61, 5816, 1964.
 2. Англ. пат. 910334; Chem. Abstrs, 58, 9142, 1963.
 3. Пат. США 3036035; Chem. Abstrs, 57, 6093, 1962.
 4. H. N. Beck, R. A. Chaffee, J. Chem. Engng Data 8, 602, 1963.
 5. G. R. Lucas, R. W. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2359, 1959.
 6. W. H. Daudt, J. H. Hyde, J. Amer. Chem. Soc., 4, 386, 1952.
 7. С. Б. Долгоплоск, А. Л. Клейбанская, Л. П. Фомина, В. С. Фихтенгольц, Е. Ю. Шварц, Докл. АН СССР, 150, 813, 1963.
-

CONDENSATION OF SILANE- AND SILOXANEDIOLES WITH «NONEQUILIBRIUM» CATALYSTS

*S. B. Dolgoplosk, E. G. Kagan, L. D. Akhanova, A. L. Klebanskii,
N. I. Martyakova, E. Sh. Paper*

Summary

Different salts have been described as «nonequilibrium» catalysts for condensation of silane- and siloxanediols to the high molecular weight arylenesiloxane homo- and copolymer. Molecular weight of the polymers does not depend on the catalyst concentration in the wide range of concentrations. Some of the catalysts do not activate degradation of the polymer chains at 380°C .
