

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XII

1970

№ 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.095.26:678.84

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

**C. Н. Борисов, Т. В. Курлова, Ю. А. Южелевский,
Е. А. Чернышев**

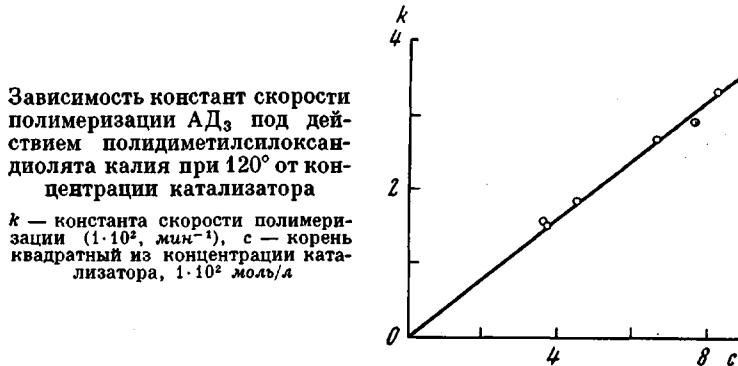
Согласно литературным данным [1], скорость полимеризации метилфенилдиметилциклотетрасилоксанов под действием гидроокиси калия при 150° увеличивается в ряду $A\bar{D}_3 > A_2\bar{D}_2 > A_3\bar{D} > \bar{D}_4 > A_4$, где A — метилфенилсилоксановое звено, а \bar{D} — диметилсилоксановое звено. Меньшую скорость полимеризации A_4 по сравнению с \bar{D}_4 авторы [1] объясняют стерическим влиянием фенильной группы, экранирующей атом кремния от нуклеофильной атаки. В то же время известно [2], что октафенилциклотетрасилоксан, в котором экранирующий эффект фенильных групп намного больше, чем в A_4 , при анионной сополимеризации с \bar{D}_4 полимеризуется в первую очередь и значительно быстрее, чем \bar{D}_4 .

Нами была изучена анионная полимеризация метилфенилциклотетрасилоксанов под действием полидиметилсилоксандиолята калия при 120° . Конверсию мономера определяли с помощью импульсного ультразвукового прибора по описанной методике [3]. Хроматографическим анализом проб, отобранных в процессе полимеризации, было установлено, что до конверсии 30% в реакционной массе, кроме исходного мономера, других циклосилоксанов нет. Следовательно, скорость деструкции полимера в этих условиях незначительна. Соотношение изомеров $A_2\bar{D}_2$, $A_3\bar{D}$, A_4 в процессе полимеризации не изменяется, что свидетельствует об одинаковых скоростях полимеризации всех стереоизомеров одного и того же циклосилоксана. Полученные полимеры были полностью растворимы в бензole и толуоле. Скорости полимеризации оказались пропорциональными концентрации непрореагировавшего мономера и квадратному корню из концентрации катализатора (см. рисунок), что характерно для циклосилоксанов как с полярными [4, 5], так и с неполярными радикалами [6] у атомов кремния. Константы скорости, рассчитанные до конверсии 25–30%, приведены ниже. При анионной полимеризации циклотетрасилоксанов под действием полидиметилсилоксандиолята калия (концентрация $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) скорость полимеризации циклотетрасилоксанов возрастает при замене метильных групп на фенильные, однако различие в скоростях полимеризации циклосилоксанов уменьшается по мере увеличения содержания фенильных групп в цикле.

Циклотетрасилоксан	\bar{D}_4	$A\bar{D}_3$	$A_2\bar{D}_2$	$A_3\bar{D}$	A_4	$A^1\bar{D}_3$
$k \cdot 10^3$, мин $^{-1}$	0,4	1,84	7,1	14,3	13,0	3,64

Если AD_3 полимеризуется в 4,6 раза быстрее, чем D_4 , то A_2D_2 полимеризуется быстрее AD_3 уже в 3,9 раза, A_3D быстрее A_2D_2 только в 2,0 раза, а скорость полимеризации A_4 приближается к таковой для A_3D .

Ускорение анионной полимеризации метилфенилцикlosилоксанов при увеличении содержания фенильных радикалов у атомов кремния связано, по-видимому, с *I*-эффектом фенильных групп.



Зависимость констант скорости полимеризации AD_3 под действием полидиметилсилоксандиолята калия при 120° от концентрации катализатора

k — константа скорости полимеризации ($1 \cdot 10^2$, мин⁻¹), c — корень квадратный из концентрации катализатора, $1 \cdot 10^2$ моль/л

Некоторое затухание эффекта ускорения полимеризации при постепенном замещении в D_4 метильных групп на фенильные, вероятно, объясняется стерическим влиянием фенильных групп. Вероятно, по этой же причине циклотетрасилоксан с одним дифенилсилоксановым звеном (A^1D_3) полимеризуется медленнее, чем его изомер A_2D_2 .

Экспериментальная часть

Октаметилциклотетрасилоксан (D_4), гептаметил(фенил)циклотетрасилоксан (AD_3), гексаметилдифенилциклотетрасилоксан (A_2D_2) и 1,1-дифенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксан (A^1D_3) были выделены из продуктов гидролиза или согидролиза соответствующих дихлорсиланов и имели следующие константы: D_4 — т. кип. $74^\circ/20$ мм; n_D^{20} 1,3967; d_4^{20} 0,9560; AD_3 — т. кип. $112-114^\circ/7$ мм; n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 1,0207; $MR_{D\text{найд}}$ 94,25; $MR_{D\text{выч}}$ 94,75; A_2D_2 (по данным хроматографического анализа [7] смесь четырех изомеров) — т. кип. $168-170^\circ/7$ мм; n_D^{20} 1,4888; d_4^{20} 1,0647; $MR_{D\text{найд}}$ 114,01; $MR_{D\text{выч}}$ 114,6; A_3D (смесь трех изомеров [7]) — т. кип. $209-210^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,5156; d_4^{20} 1,0976; $MR_{D\text{найд}}$ 134,2; $MR_{D\text{выч}}$ 133,9; A_4 (смесь четырех изомеров [7]) — т. кип. $237^\circ/1,5$ мм; n_D^{20} 1,5407; d_4^{20} 1,1240; $MR_{D\text{найд}}$ 153,3; $MR_{D\text{выч}}$ 153,6; A^1D_3 — т. кип. $170-172^\circ/7$ мм; n_D^{20} 1,4856; d_4^{20} 1,0603; $MR_{D\text{найд}}$ 114,24; $MR_{D\text{выч}}$ 114,6. Все соединения, по данным газожидкостной хроматографии, содержали не более 0,5% примесей (в основном циклосилоксанов).

Конверсию циклотетрасилоксанов определяли по известной методике [3]. Для расчета конверсии предварительно было измерено при определенных температурах время распространения ультразвука в циклотетрасилоксанах и в стандартных растворах полимеров в соответствующих монономерах различной концентрации (10, 20, 30 вес. %).

Данные, полученные с помощью ультразвукового прибора, были проверены анализом реакционной смеси путем отбора проб. Полимер из пробы после нейтрализации катализатора был выделен осаждением, и концентрация метилфенилсилоксановых звеньев в полимере была определена с помощью УФ-спектров. Конверсия, определенная методом отбора проб, совпадала с конверсией, определенной ультразвуковым методом. Циклосилоксаны в пробе анализировали хроматографически по методике, описанной ранее [7]. Соотношение изомеров в исходном циклосилоксане было одинаковым при конверсиях от 0 до 30%.

Выводы

1. Изучена полимеризация диметил(метилфенил)цикlosилоксанов при 120° под действием полидиметилсилоксандиолята калия. Показано, что скорость анионной полимеризации метилфенилциклотетрасилоксанов увеличивается в ряду $\text{D}_4 < \text{AD}_3 < \text{A}^1\text{D}_3 < \text{A}_2\text{D}_2 < \text{A}_3\text{D} \approx \text{A}_4$, где А —

метилфенилсилоxановое звено, Д — диметилиxановое звено, А¹ — дифенилсилоxановое звено.

2. Ускорение анионной полимеризации метилфенилциклотрасилюксанов при увеличении содержания фенильных групп у атомов кремния вызвано I-эффектом фенильных групп.

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

Поступила в редакцию
22 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, С. Е. Я к у ш к и н а, Т. М. Ка р а с е в а, Н. В. Пе р ц о в а, Высокомолек. соед., 8, 352, 1966.
2. З. Лайта, М. Елиник, Высокомолек. соед., 5, 1268, 1963.
3. Ю. А. Ю ж е л е в с к и й, А. Б. Га ни ц к и й, Э. В. Ко га н, А. Л. Кл е ба н с к и й, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
4. О. R. Pierce, G. W. Hol b oo k, O. K. Joha n n o n, I. C. S a y i o r, E. D. B ro w n, Industr. and Engng Chem., 52, 783, 1960.
5. А. Ю ж е л е в с к и й, Е. Б. Д м о х о в с к а я, А. Л. Кл е ба н с к и й, Н. В. Ко з л о в а, Высокомолек. соед., A11, 432, 1969.
6. W. T. Grub b, R. C. Ost h off, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
7. Ю. А. Ю ж е л е в с к и й, Т. В. Ку р л о в а, В. Н. Ч у р м а е в а, Сб. Га зовая хроматография, 1970, № 14, стр. 98.

УДК 678.41:538.113

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКТИВНОСТИ В СИСТЕМЕ КАУЧУК — ТИУРАМ — ОКИСЛ МЕТАЛЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*E. H. Манько, С. М. Кавун, Е. А. Ильина,
В. А. Шершнев*

Ранее было показано [1], что при нагревании в чистом виде и в матрице каучука СКН-18 тетраметил- и тетраэтилтиурамдисульфиды (ТМТД и ТЭТД соответственно) распадаются на радикалы, спектры ЭПР которых состоят из трех компонент, причем положение центральной самой интенсивной компоненты соответствует $g = 2,0105$, что характерно для радикалов со свободной валентностью на атоме серы. Спектры ЭПР, наблюдавшиеся для смеси каучук — тетраметилтиураммоносульфид, наряду с компонентами, характерными для систем с тиурамдисульфидом, имели узкую синглетную линию ($g = 2,0035$), что свидетельствовало об одновременном возникновении радикалов другого типа — с неспаренным электроном на атоме углерода. Таким образом, в условиях вулканизации осуществляется распад тиурамов (ТМТД и ТЭТД) по связи S—S, в то же время можно считать, что вероятность несимметричного распада по связи C — S мала.

Известно, что нагревание некоторых дисульфидов (тиурам, алтакс) с окислами металлов, такими как ZnO, приводит к образованию соответствующих солей (карбаматов, меркаптидов) [2]. Поскольку подобные превращения протекают и в ходе вулканизации, представляло интерес обнаружить взаимодействие радикалов, образующихся при распаде дисульфидов [1] с различными окислами металлов.

Были изучены системы, содержащие MgO, CaO, ZnO и CdO. Применяемая смесь содержала (вес. ч.): СКН-18 — 100*; ТЭТД — 3,7 **; ZnO — 5,0. Остальные окислы вводили из расчета на эквимолярное количество окиси цинка. Методика эксперимента описана в [1].

* СКН-18 предварительно экстрагировали 50 час. этиловым спиртом.

** ТЭТД синтезирован из диэтилдитиокарбамата натрия по методике [3], т. пл. 70,5°.