

УДК 541.64:678.84

О РОЛИ АКТИВАТОРОВ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ*Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. Н. Федосеева*

Влияние полярных соединений на скорость полимеризации циклосилоксанов под действием оснований впервые отмечено Хайдом [1], который применил нитрилы и замещенные амиды карбоновых кислот для ускорения полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (D_4). Позднее рядом авторов списано ускорение анионной полимеризации D_4 как в блоке [2—4], так и в растворе [5, 6] в присутствии различных полярных соединений — нитробензола, *n*-хлортолуола и *o*-дихлорбензола [5], тетрагидрофурана [6], сульфонов и сульфоксидов [2], алкилфосфатов, фосфиноксидов и фосфамидов [3], диметилформамида (ДМФА) [4].

Изучая реакции анионной полимеризации и перегруппировки силоксанов с 3,3,3-трифтормильными, а также другими полярными и неполярными группами у атомов кремния [7—10], мы нашли, что эти процессы сильно ускоряются при растворении силоксанов в кетонах.

Анионная полимеризация гексаорганилциклотрисилоксанов ускоряется также небольшими количествами кетонов (0,1—2,0 вес.%) [11]. Кроме них, активаторами являются эфиры фосфорной кислоты, нитрилы и амиды кислот, цианалкилсилоксаны [11] и многие другие аprotонные соединения, содержащие гетероатомы, связанные кратной связью или имеющие неподеленные пары электронов.

В литературе имеются различные предположения о механизме активирующего действия полярных соединений при анионной полимеризации циклосилоксанов [2—6]. Пока все они являются спорными, а имеющиеся экспериментальные данные недостаточны для решения вопроса.

Целью настоящей работы явилось получение дополнительных экспериментальных данных, и, прежде всего, данных о кинетике полимеризации циклосилоксанов в присутствии активаторов.

Нами установлено, что небольшие количества активаторов ускоряют полимеризацию основаниями гексаметилциклотрисилоксана (D_3), гексаэтилциклотрисилоксана, 1,3,5- trimetil-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана, гекса-(3,3,3-трифтормиль)циклотрисилоксана и Φ_3 (где Φ — 3,3,3-трифтормиль (метил) силоксановое звено).

Для кинетических исследований в качестве наиболее удобного объекта был выбран циклотрисилоксан Φ_3 , так как он полимеризуется в присутствии силоксандиолята натрия практически необратимо [8], имеет невысокую температуру плавления, и для него ранее была разработана методика определения скорости полимеризации с помощью импульсного ультразвукового прибора [9].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные, иллюстрирующие ускорение полимеризации Φ_3 различными активаторами. В качестве последних наиболее эффективны амиды кислот (образцы 13, 16, 20), эфиры гликолей (образцы 17—19), диметилсульфоксид (ДМСО), трибутилфосфат. Сильными, но на порядок менее активными промоторами являются кетоны (образцы 9—12) и нитрилы (образцы 7, 8). Еще менее активен тетрагидрофуран (ТГФ).

Слабыми активаторами являются нитробензол и триэтиламин. Практически не ускоряют полимеризацию Φ_3 дибутиловый эфир и диоксан. В ряду кетонов (образцы 9—12) отчетливо проявляется стерическое влияние заместителей: диэтилкетон является более слабым активатором, чем изомерный ему метилпропильтетон, а активности всех трех метилалкилкетонов (образцы 10—12) близки между собой.

Для двух активаторов — ДМФА и диметилового эфира диэтиленгликоля (ДМЭДЭГ) — в широком диапазоне концентраций активатора при постоян-

Таблица 1
Относительные скорости полимеризации Φ_3 в присутствии активаторов

(Катализатор — силоксандиолят натрия, $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
концентрация активатора (моль/л): образцы 1,12—0,1;
13,15—0,01; 16,20—0,001)

Образец, №	Активатор	$T, ^\circ\text{C}$	k/k_0^*
1	Дибутиловый эфир	110	1,2
2	1,4-Диоксан	110	1,2
3	Нитробензол	40	2,1
4	Триэтиламин	110	2,5
5	Тетрагидропиран	40	5,1
6	Тетрагидрофуран	40	10,5
7	Ацетонитрил	40	34,0
8	β -Цианэтилгептаметициклогексасилоксан	40	35,0
9	Диэтилкетон	40	80
10	Ацетон	40	95
11	Метилэтилкетон	40	100
12	Метилпропильтетон	40	106
13	Диметилформамид	30	150
14	Диметилсульфоксид	30	155
15	Трибутилfosфат	40	300
16	Диметилформамид	30	4,5
17	Диметоксистан	30	4,0
18	Диэтиловый эфир диэтиленгликоля	30	14,0
19	Диметиловый эфир диэтиленгликоля	30	28,0
20	Гексаметилфосфортриамид	30	28,0

* Отношение констант скоростей полимеризации Φ_3 в присутствии активатора (k) и без него (k_0).

ных концентрациях катализатора (силоксандиолята натрия) определены зависимости констант скорости полимеризации от концентрации активатора (c_a). В логарифмических координатах они линейны (рис. 1). Тангенс угла наклона прямой для ДМФА (1,37) почти вдвое больше, чем для ДМЭДЭГ (0,77). Аналогичная линейная зависимость для гексаметилфосфортриамида с тангенсом угла наклона 1,25 наблюдается при полимеризации D_4 [3].

Неожиданными и необычными оказались зависимости констант скорости полимеризации от концентрации катализатора (c_k) при постоянных концентрациях сильного активатора (ДМФА). Как видно из рис. 2, *a*, они выражаются в логарифмических координатах кривыми, имеющими максимумы, после которых скорость полимеризации уменьшается с ростом концентрации катализатора в широком диапазоне концентраций. По мере увеличения концентрации активатора происходит некоторое «размытие» максимума, и кривые становятся более пологими; однако, их общий характер сохраняется, и они не пересекаются. Таким образом, при любых кон-

центрациях катализатора скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации активатора. В отсутствие активаторов, как известно [8, 12], зависимость скорости полимеризации от концентрации катализатора для разных циклосилоксанов описывается в логарифмических координатах прямыми с тангенсом угла наклона $+0,5$. Подобная линейная зависимость наблюдается также при полимеризации D_4 нафталин-калием в растворе в ТГФ [6], являющемся сравнительно слабым активатором. При одновременном увеличении концентрации катализатора и концентрации активатора, если их соотношение (c_a / c_k) сохраняется постоянным, константа скорости полимеризации, как видно из рис. 2, б, прямо пропорциональна c_k (вероятнее — концентрации комплекса катализатора с активатором).

Нами совместно с Багдасарьяном были получены данные о влиянии некоторых активаторов и силоксандиолятов на электропроводность циклосилоксанов. Так как Φ_3 в присутствии оснований и активаторов быстро полимеризуется уже при 20° , для измерений электропроводности были использован менее активный циклотетрасилоксан — Φ_4 . Добавление к нему 1—2 вес. % вызывает изменения электропроводности (табл. 2, образцы 1—4). В отсутствие активатора введение силоксандиолята натрия приводит к увеличению

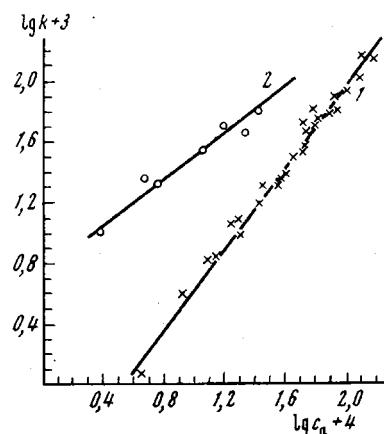


Рис. 1. Зависимость константы скорости полимеризации (k) от концентрации активатора (c_a) при постоянной концентрации силоксандиолята натрия ($c_k = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л):

1 — активатор ДМФА; 2 — ДМЭДЭК

различных активаторов не вызывает изменения электропроводности (табл. 2, образцы 1—4). В отсутствие активатора введение силоксандиолята натрия приводит к увеличению

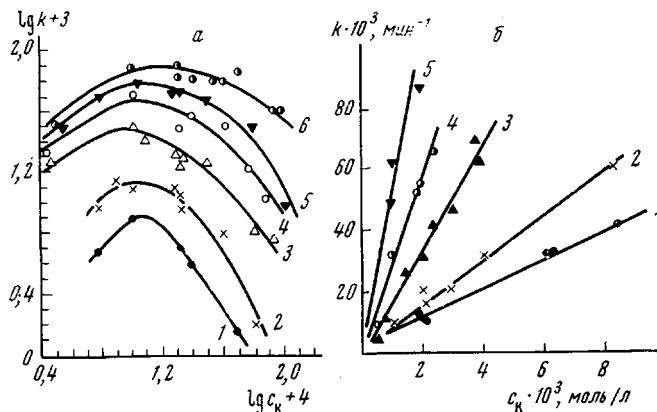


Рис. 2. Зависимость k от c_k при постоянных c_a (а) и c_a / c_k (б):

а: $c_a \cdot 10^3$, моль/л: 1 — 1,0; 2 — 1,75; 3 — 3,0; 4 — 4,6; 5 — 6,0; 6 — 8,0;

б: c_a / c_k : 1 — 1,0; 2 — 1,25; 3 — 2,0; 4 — 3,2; 5 — 5,1

электропроводности примерно на порядок. При одновременном же введении катализатора и активатора электропроводность системы возрастает на 2—3 порядка. Чем эффективнее активатор и чем выше его концентрация, тем сильнее возрастает электропроводность (ср. табл. 1 и табл. 2).

Для сравнения была измерена в присутствии катализаторов и активаторов электропроводность циклотетрасилоксанов, содержащих цианалкильные группы, — β -цианэтилгептаметилциклотетрасилоксана ($B\Delta_3$) и γ -цианпропилгептаметилциклотетрасилоксана ($G\Delta_3$). Эти соединения были вы-

Таблица 2

Влияние катализаторов и активаторов на электропроводность циклосилоксанов

Образец, №	Цикло- силоксан	Катализатор *	Активатор		Удельная электропроводность (в условных единицах **)
			наименование	количество, вес. %	
1	Φ₄	—	ТГФ	2,0	1
2	Φ₄	—	Ацетон	1,5	1
3	Φ₄	—	ДМФА	1,0	1
4	Φ₄	—	ДМСО	1,0	1
5	Φ₄	~~ SiONa	—	—	11—13
6	Φ₄	~~ SiONa	ТГФ	0,5	93
7	Φ₄	~~ SiONa	Ацетон	0,2	533
8	Φ₄	~~ SiONa	Ацетон	0,5	800
9	Φ₄	~~ SiONa	Ацетон	1,2	2000
10 ***	Φ₄	~~ SiONa	ДМФА	0,5	3100
11 ***	Φ₄	~~ SiONa	ДМФА	0,8	4000
12 ***	Φ₄	~~ SiONa	ДМСО	0,5	4550
13 ***	Φ₄	~~ SiONa	ДМСО	0,8	6250
14	БД₃	~~ SiOLi	—	—	1150
15	БД₃	~~ SiOLi	Ацетон	2,0	1150
16	БД₃	~~ SiONa	—	—	2670
17	БД₃	~~ SiONa	Ацетон	2,0	2670
18 ***	БД₃	~~ SiOK	—	—	2000
19 ***	БД₃	~~ SiOK	Ацетон	2,0	2000
20	ГД₃	~~ SiONa	—	—	2000
21	ГД₃	~~ SiONa	Ацетон	2,0	2000

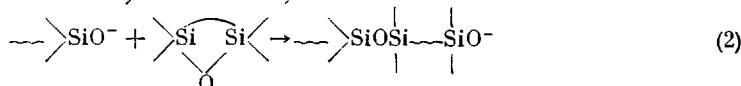
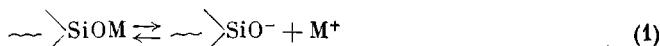
* Концентрация $2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.** За единицу принята удельная электропроводность Φ₄ без добавок; $\times = 1,6 \cdot 10^{-11}$ ом⁻¹·см⁻¹.

*** В процессе измерений резко возрастила вязкость вследствие полимеризации циклосилоксана.

бранны потому, что они сами являются активаторами полимеризации других циклосилоксанов (табл. 1, образец 8). Как видно из табл. 2 (образцы 14—21), в присутствии силоксандиолятов щелочных металлов электропроводность цианалкилциклосилоксанов примерно на 2 порядка выше электропроводности Φ_4 , а введение активатора в систему цианалкилциклосилоксан — катализатор не вызывает дальнейшего увеличения электропроводности.

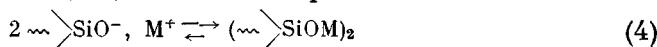
Переходя к обсуждению механизма ускорения анионной полимеризации циклосилоксанов полярными соединениями с учетом изложенных выше результатов, необходимо отметить, что этот механизм может быть различным в зависимости от того, используются ли полярные соединения в качестве активаторов (т. е. небольших по количеству добавок к циклосилоксантам) или в качестве растворителей.

Здесь будет рассмотрена только роль полярных соединений, используемых в качестве активаторов. Вопрос о роли активаторов неразрывно связан с вопросом о механизме полимеризации циклосилоксанов основаниями. Общепринятыми являются представления Грабба и Остхора [12], которые полагают, что полимеризацию инициируют свободные анионы $\sim \text{SiO}^-$, находящиеся в равновесии с недиссоциированными молекулами силоксанолята:



Так как равновесие (1) сильно смещено влево, то скорость полимеризации должна быть пропорциональна квадратному корню из концентрации катализатора: $k \propto c_k^{0.5}$ (3), что и наблюдалось для D_4 [12], Φ_4 [8] и цианалкилциклосилоксанов [13]. Эта зависимость является основным аргументом в пользу свободно-анионного механизма полимеризации циклосилоксанов под действием оснований. Купор и Эллиот [2] объяснили активирующее действие диметилсульфоксида специфической сольватацией катиона, приводящей к смещению вправо равновесия (1). Полученные нами данные по электропроводности (табл. 2) подтверждают частичную диссоциацию силоксанолята при растворении его в циклосилоксанах, а также увеличение степени диссоциации в присутствии активаторов. Однако абсолютные значения электропроводностей очень малы, как и следовало ожидать для сред с малыми диэлектрическими проницаемостями (табл. 3). Поэтому маловероятно, что инициирование свободными анионами вносит основной вклад в общую скорость полимеризации циклосилоксанов основаниями.

Более вероятным представляется предположение Острожинского [3] о том, что основную роль при полимеризации D_4 играют контактные ионные пары, а ускорение полимеризации активаторами объясняется их присоединением к силоксаноляту с образованием более активных разделенных ионных пар. Мы полагаем, что в этом случае зависимость (3) может быть обусловлена обратной ассоциацией ионных пар силоксанолята:



Предположение о подобной ассоциации уже высказывалось в литературе для объяснения отклонений от обратно пропорциональной зависимости между c_k и коэффициентом полимеризации [15].

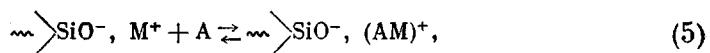
Таблица 3

Диэлектрические проницаемости некоторых циклосилоксанов при 20°

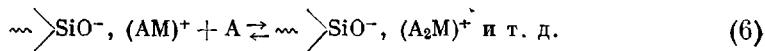
Циклосилоксан	ϵ	Литература
D_4	2,40	[13, 14]
Φ_4	6,56 *	
BD_3	6,92	[13]
GD_3	7,09	[13]
F_3	8,10 *	

* Определено нами совместно с В. Ф. Евдокимовым.

В случае инициирования ионными парами ускорение полимеризации в присутствии активатора связано не только с превращением контактных ионных пар в более активные разделенные ионные пары

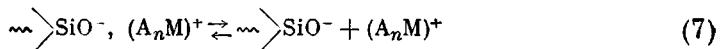


но и с увеличением общей концентрации активных центров вследствие смещения влево равновесия (4). Вероятно, разделенные ионные пары могут включать в себя различное число молекул одного и того же активатора:



Чем выше степень сольватации ионной пары, тем выше должна быть ее активность. С увеличением концентрации катализатора концентрация контактных ионных пар непрерывно возрастает в соответствии с равновесием (4), а концентрация свободных молекул активатора падает (реакции (5) и (6)). Начиная с определенной концентрации катализатора, проявляется недостаток свободных молекул активатора, вследствие чего равновесие (6) смещается влево, т. е. происходит «перераспределение» активатора, переход его из более сольватированных разделенных ионных пар в менее сольватированные. Несмотря на увеличение общей концентрации активных центров, концентрация наиболее реакционноспособных центров начинает уменьшаться, и общая скорость полимеризации падает (рис. 2, а). Естественно, что при сохранении постоянного соотношения c_a / c_k такое явление наблюдаться не будет, и скорость полимеризации будет непрерывно возрастать с ростом c_k (рис. 2, б).

Выше уже указывалось, что свободные анионы, по нашему мнению, также участвуют в инициировании полимеризации циклосилоксанов, но эта реакция из-за малой концентрации ионов играет второстепенную роль. В присутствии сильных активаторов концентрация анионов возрастает (табл. 2) не только вследствие сольватации противоиона и смещения равновесия (1) вправо [2], но и вследствие того, что константы диссоциации образующихся разделенных ионных пар



выше, чем константы диссоциации контактных ионных пар. Цианалкильные циклосилоксаны «не отзываются» на введение активатора (табл. 2, образцы 14–21) потому, что в них уже содержится в большой концентрации свой «внутренний» активатор — цианалкильные группы, благодаря чему концентрация ионов и без активатора сравнительно велика. Тем не менее, абсолютные концентрации ионов и в этом случае, и в Φ_4 в присутствии значительных количеств самых сильных активаторов (табл. 2, образцы 10–13), очевидно, весьма малы, так как величина удельной электропроводности не превышает $10^{-7} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

В пользу инициирования ионными парами в средах с $\epsilon < 10$ свидетельствует и то обстоятельство, что свободно-анионный механизм не позволяет объяснить зависимости, приведенные на рис. 2, а, так как при малых по сравнению с концентрациями активатора концентрациях свободных ионов «перераспределение» активатора между различно сольватированными катионами не должно происходить в заметной степени.

В заключение интересно отметить, что эфиры гликолей (табл. 1, образцы 17–19) принадлежат к числу наиболее сильных активаторов, тогда как дибутиловый эфир и диоксан активаторами не являются, а ТГФ и тетрагидропиран принадлежат к числу слабых активаторов. Несомненно, такая активность эфиров гликолей связана с их высокой сольватирующей способностью [16], обусловленной возможностью образования хелатных комплексов с катионами.

Очевидно, что при образовании разделенных ионных пар молекулы эфиров гликолей должны входить в них в меньшем числе, чем молекулы других активаторов, не образующих хелатные комплексы. Этим, по-видимому, объясняется различие углов наклона прямых на рис. 1, отражающих зависимость $\lg k$ от $\lg c_a$ при постоянных c_k для ДМЭДЭГ и ДМФА.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. По данным газожидкостной хроматографии чистота всех циклосилоксанов составляла более 99,9%. Φ_3 (смесь изомеров): т. кип. $104^\circ/4$ мм, т. пл. $28-34^\circ$. Φ_4 (смесь изомеров): т. кип. $148,5^\circ/4$ мм, $n_D^{20} 1,3720$, $d_4^{20} 1,2735$. 1,1,3,3,5,5,7-гептаметил-7- β -цианэтилциклотетрасилоксан (БД₂) [13]: т. кип. $101^\circ/3$ мм, $n_D^{20} 1,4190$, $d_4^{20} 1,0120$. 1,1,3,3,5,5,7-гептаметил-7- γ -цианпропильтетрасилоксан: (ГД₃) [13]: т. кип. $116^\circ/3$ мм, $n_D^{20} 1,4201$, $d_4^{20} 1,0033$. Гексаметилциклотрисилоксан: т. кип. $126^\circ/15$ мм, $n_D^{20} 1,4304$, $d_4^{20} 0,9560$. 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан (*транс*-изомер): т. пл. $44-46^\circ*$. Гексакис-(3,3,3-трифторпропил)циклотрисилоксан: т. пл. 84° .

В качестве катализаторов полимеризации применяли метил(3,3,3-трифторпропил) силоксандиолыты лития, натрия, калия в виде растворов в толуоле концентраций 0,15—5,0 вес. %, считая на гидроокись металла.

Кинетику полимеризации Φ_3 изучали с помощью импульсного ультразвукового прибора по методике, описанной в [9]. Так как скорость полимеризации Φ_3 под действием силоксандиолита натрия при $30-40^\circ$ без активатора очень мала, константа скорости для этих условий была вычислена, исходя из энергии активации Φ_3 , равной 15,1 ккал/моль [9], и константы полимеризации тримера без активатора при 110° ($3,6 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹).

Электропроводность циклосилоксанов была измерена с помощью тераометра Е6. Измерения проводили в кондуктометрической ячейке, конструкция которой описана в [17].

Анионную полимеризацию всех циклотрисилоксанов, за исключением Φ_3 , проводили в стеклянных колбах с мешалками, продутых аргоном. 10—30 г циклотрисилоксана с активатором или без него нагревали до температуры полимеризации, после чего вводили катализатор. О процессе полимеризации качественно судили по изменению вязкости системы. В присутствии 0,5 вес. % активатора (например, диметилформамида) и 0,01 вес. % катализатора циклотрисилоксан полимеризовался значительно быстрее при температуре на 40° более низкой, чем без активатора.

Гексакис-(3,3,3-трифторпропил)циклотрисилоксан не полимеризуется без активатора при $110-150^\circ$ под действием силоксандиолита натрия и при $90-120^\circ$ под действием силоксандиолита калия. Смешанный с Φ_3 в мольных соотношениях 1 : 1 и 1 : 3, он полностью ингибирует полимеризацию Φ_3 силоксандиолитом натрия при $90-110^\circ$. В присутствии 6 вес. % ацетона гексакис-(3,3,3-трифторпропил)циклотрисилоксан уже при 30° под действием силоксандиолита лития быстро полимеризуется, и образовавшийся полимер сразу же подвергается деструкции с образованием смеси циклосилоксанов с температурой плавления $132-140^\circ$.

В присутствии 0,07 г (0,2 вес. %) ацетона смесь 12 г гексакис-(3,3,3-трифторпропил)циклотрисилоксана и 23,2 г Φ_3 (мольное соотношение 1 : 3) полимеризовалась силоксандиолитом натрия (0,01 вес. %, считая на NaOH), образуя за 4 часа каучукоподобный сополимер. Сополимер был растворен в смеси этилацетата с уксусной кислотой (25 : 1), осажден и промыт спиртом и высущен в вакууме при 150° . Выход полимера 31,42 г (89%), температура стеклования -63° .

Найдено, %: F 38,9; Si 16,3. Вычислено для соотношения $(CF_3CH_2CH_2)_2SiO : (CF_3CH_2CH_2)CH_3SiO = 24 : 76$, %: F 39,2; Si 16,5. Полимер бесцветный и прозрачный.

Выходы

1. Изучено влияние небольших добавок полярных соединений на процесс анионной полимеризации циклосилоксанов. Получены данные о кинетике полимеризации 1,3,5-триметил-1,3,5-трист-(3,3,3-трифторпропил)циклотрисилоксана (Φ_3) в присутствии активаторов. Установлено, что наиболее сильными активаторами являются амиды кислот, эфиры гликолей, диметилсульфоксид, трибутилfosфат; сильными, но менее эффективными активаторами являются кетоны и нитрилы.

2. Найдено, что при постоянной концентрации катализатора логарифм константы скорости анионной полимеризации Φ_3 прямо пропорционален

* Продукт катализической перегруппировки метил(фенил) силоксанов был синтезирован и любезно предоставлен А. Г. Кузнецовой и В. И. Ивановым.

логарифму концентрации активатора. Коэффициент пропорциональности зависит от природы активатора.

3. Показано, что при постоянных концентрациях сильного активатора (диметилформамида) зависимости констант скорости полимеризации от концентрации катализатора в логарифмических координатах выражаются кривыми, имеющими максимумы.

4. Получены данные о влиянии активаторов и силоксандиолятов щелочных металлов на электропроводность циклосилоксанов. Высказаны предположения о механизме анионной полимеризации циклосилоксанов и о роли активаторов.

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

Поступила в редакцию
12 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Hyde, Пат. США 2634284, Chem. Abstrs., 47, 6697, 1953.
2. G. D. Cooper, J. R. Elliott, J. Polymer Sci., 4, A-1, 603, 1966.
3. R. L. Ostrozynski, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 8, 474, 1967.
4. Р. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, И. М. Петров, Высокомолек. соед., B10, 723, 1968.
5. M. Morton, M. A. Deisz, E. E. Bostick, J. Polymer Sci., A2, 513, 1964.
6. M. Morton, E. E. Bostick, J. Polymer Sci., A2, 523, 1964.
7. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, В. Н. Фролов, А. Л. Клебанский, Химия гетероциклич. соед., 1968, 30.
8. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Н. Н. Никифорова, Высокомолек. соед., A11, 1410, 1969.
9. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
10. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Е. Б. Дмоховская, Химия гетероциклич. соед., 1967, 951.
11. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, А. В. Харламова, Е. П. Сергеева, О. Н. Ларионова, Авт. свид. 201658, Бюлл. изобретений, 1967, № 29, 180.
12. W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
13. Ю. А. Южелевский, Е. Б. Дмоховская, А. Л. Клебанский, Н. В. Козлова, Высокомолек. соед., A11, 432, 1969.
14. Р. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, Высокомолек. соед., 1, 1801, 1959.
15. M. Kucher, Collection of Czechoslov. Chem. Communications, 25, 547, 1960.
16. А. И. Шатеншнейн, Э. С. Петров, Успехи химии, 36, 269, 1967.
17. А. Х. Багдасарьян, В. М. Фролов, Е. И. Тиякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 162, 1293, 1965.

ABOUT ACTIVATORS OF ANIONIC POLYMERIZATION OF CYCLOSILOXANES

Ya. A. Yuzhelevskii, E. G. Kagan, N. N. Fedoseeva

Summary

Effect of small amount of polar compounds («activators») on anionic polymerization of cyclosiloxanes has been studied on the examples of polymerization of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-tris-(3,3,3-trifluoropropyl)cyclotrisiloxane F₃. The strongest activators are acid amides, glycole ethers, dimethylsulphoxide, tributylphosphate, somewhat weaker ones are ketones and nitriles. At constant catalyst concentration logarithm of the rate constant is proportional to the activator concentration. At constant concentration of the strong activator (dimethylformamide) the rate dependence on the catalyst concentration passes through maximum. The data on the effects of the activators and siloxane-diols alkali metals on electroconductivity of cyclosiloxanes have been obtained. Considerations on the mechanism of anionic polymerization of cyclosiloxanes and role of activators have been proposed.
