

УДК 541.64:678.84

ОБ АКТИВНОСТИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ
В РЕАКЦИИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ*К. А. Андрианов, И. М. Петрова, С. Е. Якушина*

Ранее нами было показано, что при полимеризации органоциклюсилоксанов в блоке с 0,1% KOH при 120° наблюдается вполне удовлетворительная корреляция между $\lg K$ и константами заместителей σ' Тафта; константа реакции ρ* была равна +0,41, что свидетельствовало о незначительном влиянии заместителя на скорость полимеризации [1].

В данной работе рассмотрена активность различных органоциклюсилоксанов в реакциях анионной полимеризации. Исследовали влияние природы заместителей у атома кремния и влияние среды, в которой проходила полимеризация. Влияние растворителей на полимеризацию октаметилциклотрасилоксана (ОМЦТС) было изучено в ряде работ [2—4]. Мы исследовали анионную полимеризацию с 0,1% KOH в присутствии аprotонных биполярных веществ таких, как диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО), в количестве 1—3 вес. %. В ряде опытов количество ДМСО увеличивали до 40 %. Вначале изучали полимеризацию ОМЦТС при 80—120° с различным количеством вводимого в реакцию ДМФА. Экспериментальные данные приведены на рис. 1, где показана конверсия мономера в зависимости от продолжительности полимеризации при раз-

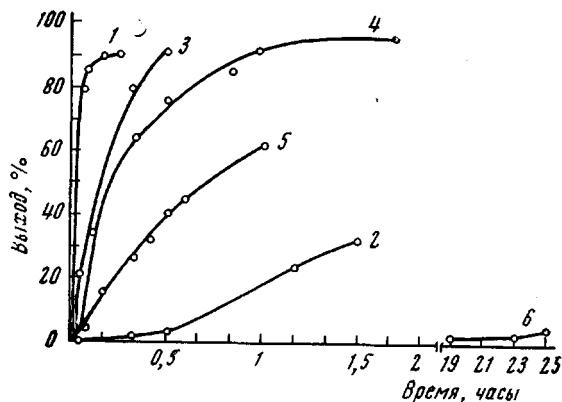


Рис. 1. Зависимость выхода полидиметилсилоксана от продолжительности полимеризации и количества ДМФА:

1, 2 — 120, 3—6 — 80°. Количество ДМФА (вес. %): 1, 3 — 3,3; 2, 6 — 0; 4 — 1,5; 5 — 0,33.

Таблица 1

Условия полимеризации ОМЦТС и значения констант скоростей

T, °C	ДМФА, вес. %	Время реакции, мин.	$k, \text{мин}^{-1}$	$k_{\text{ДМФА}}/k$	$M \cdot 10^{-4}$	T, °C	ДМФА, вес. %	Время реакции, мин.	$k, \text{мин}^{-1}$	$k_{\text{ДМФА}}/k$	$M \cdot 10^{-4}$
120	3,3	10	10,31	2300	40	80	3,3	20	$6,53 \cdot 10^{-2}$	4660	45
120	3,3	10	$4,46 \cdot 10^{-3}$	1,0	50	80	1,5	60	$4,02 \cdot 10^{-2}$	2867	30
80	3,3	10	$0,14 \cdot 10^{-4}$	1,0	—	80	1,0	60	$1,69 \cdot 10^{-2}$	1207	45

личных температурах. На этом же рисунке представлены результаты контрольных опытов по полимеризации ОМЦТС без ДМФА. Из рис. 1 видно, что скорость полимеризации ОМЦТС с 3,3% ДМФА при 120° очень велика. Полимеризация идет практически без индукционного периода (кривая 1). Контрольный образец ОМЦТС (кривая 2) без добавки ДМФА полимеризуется значительно медленнее. Понижение температуры полимеризации до 80° (3,3% ДМФА) несколько уменьшает скорость полимеризации, хотя она остается сравнительно высокой (кривая 3), в то время как ОМЦТС при 80° в отсутствие ДМФА практически не полимеризуется (кривая 6).

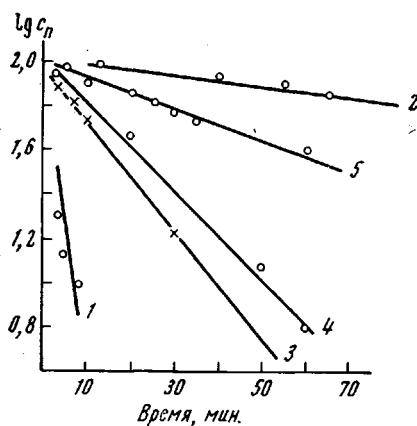


Рис. 2. Зависимость логарифмов концентрации полимеров (c_p) от продолжительности полимеризации и количества ДМФА. Обозначения прямых см. рис. 1

кремния была изучена полимеризация серии органоциклоксилоксанов, полученных при замене одной метильной группы в ОМЦТС на пропильную, винильную, фенильную и *n*-хлорфенильную. Полимеризацию проводили

Уменьшение количества вводимого ДМФА с 3,3 до 1,0—1,5% понижает скорость полимеризации, однако она остается еще высокой. Экспериментальные данные показывают, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера, и реакция имеет первый порядок по мономеру (рис. 2). Значения констант скоростей полимеризации ОМЦТС с ДМФА и отношения констант скоростей полимеризации в присутствии ДМФА и без него приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что добавка ДМФА увеличивает скорость реакции на 4 порядка.

Для исследования влияния индукционного эффекта заместителей у атома

серии органоциклоксилоксанов, полученных при замене одной метильной группы в ОМЦТС на пропильную, винильную, фенильную и *n*-хлорфенильную. Полимеризацию проводили

Таблица 2

Значения констант скоростей полимеризации органоциклоксилоксанов

(50°; 1% ДМСО; 0,1% KOH)

Мономер	$k, \text{мин}^{-1} \cdot 10^3$	k_R^*/k_{CH_3}	σ^*
ОМЦТС	1,118	—	0
ОМЦТС **	1,036	—	0
Гептаметилпропилциклотетрасилоксан	0,318	0,284	-0,115
Гептаметилваниллициклотетрасилоксан	1,980	1,471	0,400
Гептаметилфенилциклотетрасилоксан	5,124	4,579	0,600
Гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан	21,000	18,780	0,870

* k_R — константа скорости полимеризации замещенных органоциклоксилоксанов.

** 1% ДМФА.

при 50° в присутствии 0,1% KOH и 1,0% ДМСО. Скорость полимеризации описывается кинетическим уравнением первого порядка, о чём свидетельствует линейная зависимость логарифма концентрации полимера (в %) от времени (рис. 3). Относительные скорости полимеризации исследуемых органоциклоксилоксанов по сравнению со скоростью полимеризации ОМЦТС показаны в табл. 2. Как видно из табл. 2, электронно-донорные заместители уменьшают реакционную активность органоциклоксилоксанов,

а электронно-акцепторные — увеличивают ее. Было показано, что при полимеризации гентаметилфенил(*n*-хлорфенил)циклотетрасилоксанов конверсия мономеров в исследуемых условиях не доходит до равновесия, а при 50—70%-ном превращении происходит структурирование с образованием нерастворимого полимера. Начало структурирования зависит от количества взятого в реакцию ДМСО. Таким образом, при полимеризации в присутствии аprotонных биполярных веществ наблюдается то же самое явление передачи цепи через полимер, которое наблюдалось нами ранее при полимеризации в блоке [5]. Анализ экспериментальных данных показывает, что при полимеризации в присутствии ДМСО наблюдается хорошая корреляционная зависимость между $\lg K$ и набором полярных кон-

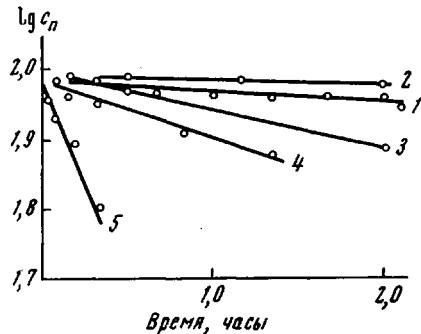
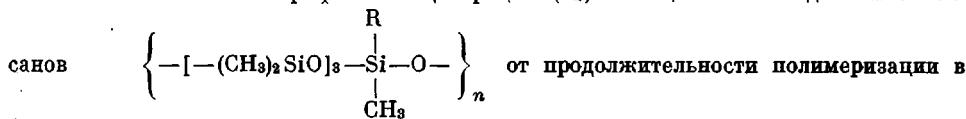


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость логарифмов концентрации (c_n) замещенных полидиметилсилок-



присутствии 1 вес.% ДМСО. Значения R:

1 — $-\text{CH}_3$; 2 — $-\text{n-C}_3\text{H}_7$; 3 — $-\text{CH}=\text{CH}_2$; 4 — $-\text{C}_6\text{H}_5$; 5 — $-\text{n-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$

Рис. 4. Зависимость отношений констант скоростей от индукционного эффекта заместителей при анионной полимеризации органоцикlosилоксанов. $r = 0,97$; $\rho^* = 1,62$; $K = k_R / k_{\text{CH}_3}$. Номера точек соответствуют номерам прямых на рис. 3

стант заместителей σ^* Тафта (рис. 4). Константа ρ^* , равная +1,62, свидетельствует о достаточно высокой чувствительности исследуемых органоцикlosилоксанов к влиянию заместителей. Сопоставляя численные значения ρ^* при полимеризации в блоке (+0,41) и при полимеризации в присутствии ДМСО (+4,62), можно видеть большую чувствительность в передаче влияния заместителей при полимеризации в присутствии ДМСО.

Это явление находит объяснение при рассмотрении механизма влияния аprotонных биполярных растворителей на полимеризацию органоцикlosилоксанов. Растворители, обладающие электронно-донорными свойствами (ДМФА, ДМСО), способны образовывать с катионом ионной пары донорно-акцепторную связь, одновременно являясь ионизирующей средой. Разделение ионной пары на свободные ионы по схеме $\equiv \text{SiOK} + \text{растворитель} \rightarrow \equiv \text{Si}^-\text{O} + \text{K}^+$ растворитель делает анион более активным. Отсюда следует увеличение скорости полимеризации и константы реакции ρ^* , характеризующей степень ионности реакции.

Положительное значение ρ^* означает, что полимеризация ускоряется электронно-акцепторными заместителями и замедляется электронно-донорными.

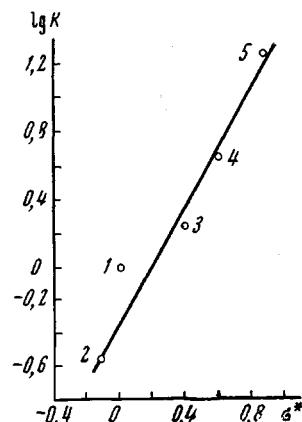


Рис. 4

Экспериментальная часть

Алкил(арил)циклотетрасилюксаны были получены совместным гидролизом диметилдихлорсилана с алкил(арил)дихлорсиланами по методикам [6, 7]. По данным газожидкостной хроматографии они имели 99,9%-ную чистоту.

П о л и м е р и з а ц и я. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором и отверстием для отбора проб, помещали необходимое количество спиртового раствора KOH. Спирт отгоняли в вакууме при пропускании сухого аргона при температуре не выше 60°, после чего в токе аргона приливали мономер и растворитель. Колбу помещали в масляную баню, термостатированную на нужную температуру. Пробы в ходе полимеризации отбирали специальными пипетками во взвешенные на аналитических весах стаканчики и нейтрализовали иодистым метилом. Из взвешенных проб отгоняли мономер в вакууме 1–2 мин. Выход полимера определяли по весу сухого остатка. Для оценки влияния количества добавляемого аprotонного биполярного вещества на образование нерастворимого полимера ряд опытов проводили с 40% ДМСО. Например, при 50° с 40% ДМСО из гептаметилхлорфенилциклотетрасилюксана нерастворимый полимер образовывался через 5–6 мин., а с 1% — через 40 мин. При 20° с 40% ДМСО полимеризация заканчивалась образованием нерастворимого полимера через 24 часа.

Постоянные Тафта были взяты из таблиц [8]. Величину σ^* для *n*-хлорфенила в цикле вычисляли, исходя из соответствующих значений постоянных σ_x^0 для хлора в *пара*-положении в бензоле по формуле $XC_6H_4 = \sigma_x^0 + 0,06$; $\sigma_x^0 = +0,27$ [9]. Значение ρ^* вычисляли по способу наименьших квадратов из эмпирических данных. Коэффициент корреляции r равен 0,97. Константы скорости полимеризации вычисляли по кинетическому уравнению первого порядка при конверсии мономера до 40%.

Выводы

1. Скорость анионной полимеризации органоциклоисилюксанов увеличивается в присутствии добавок аprotонных биполярных веществ за счет разделения ионной пары на свободные ионы.

2. Показано, что логарифмы констант скоростей реакции полимеризации хорошо коррелируются с индукционными константами Тафта. Величина константы реакции ρ^* , равная +1,62, показывает достаточно высокую чувствительность органоциклоисилюксанов к индукционному влиянию заместителей.

3. При полимеризации смешанных метилфенил(метилхлорфенил)диметилциклотетрасилюксанов в присутствии диметилсульфоксида происходит передача цепи с образованием нерастворимого полимера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Н. Н. Терентьев, Высокомолек. соед., A10, 1721, 1968.
2. C. Cooper, J. R. Elliot, J. Polymer Sci., 4, A-1, 603, 1966.
3. M. Morton, E. E. Bostick, J. Polymer Sci., A2, 523, 1964.
4. R. L. Ostrozinski, Polymer Preprints, 8, 474, 1967.
5. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Ц. Н. Вардосанидзе, А. Н. Ногайдели, Высокомолек. соед., 8, 1252, 1966.
6. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 457.
7. К. А. Андрианов, Л. М. Ханашвили, Ю. Ф. Конопченко, Высокомолек. соед., 2, 457, 1960.
8. Р. У. Тафт, Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960.
9. Справочник химика, Госхимиздат, т. III, стр. 954, 1964.

ABOUT ACTIVITY OF ORGANOCYCLOSILOXANES IN ANIONIC POLYMERIZATION

K. A. Andrianov, I. M. Petrova, S. E. Yakushkina

Summary

The rate of organocyclosiloxanes anionic polymerization is increased at addition of aprotic bipolar solvents such as dimethylformamide and dimethylsulphoxide due to separation of ions in the ion pairs. At the polymerization in the solvents as well as in mass the satisfactory correlation between $\lg K$ and Taft's polar substituent constants σ^* is observed. The reaction constant ρ^* is equal to + 1.62 that indicates high sensitivity of the reaction to the induction effect of the substituents.