

циатору равен 0,33, по мономеру 1,67, а молекулярные веса полиакрилонитрила пропорциональны концентрации инициирующей системы в степени 0,85 и концентрации мономера в первой степени.

2. Представлена общая схема полимеризации АН, инициированная окислительно-восстановительной системой, и определена эффективная энергия активации, оказавшаяся равной 8,3 ккал/моль.

Институт физики СО АН СССР  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
7 X 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. H a b e r g, J. Weiss, Naturwissenschaften, 20, 948, 1932.
2. Б. А. Д о л г о п л о с к, Е. И. Т и н я к о в а, Химич. наука и пром-сть, 3, 280, 1957.
3. Б. А. Д о л г о п л о с к, Исследование в области полимеризации, Труды ВНИИСК, 1948.
4. М. С. Л е в и н с о н, Б. Г. К о в р о в, Известия СО АН СССР, 1960, № 12, 67.
5. И. Т. К о к о в, М. С. Л е в и н с о н, Известия СО АН СССР, серия химич., 1968, № 12, 34.
6. М. С. Л е в и н с о н, И. Т. К о к о в, Известия СО АН СССР, серия химич., 1968, № 14, 64.
7. R. L. Gleland, W. H. Stossmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
8. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Trans. Faraday Soc., 55, 1451, 1959.

УДК 66.095.26:678.84:678.019.3

### ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ И ДЕСТРУКЦИИ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. А. Южелевский, В. В. Соколов, Л. В. Тагиева,  
Е. Г. Каган

Несмотря на то, что полимеризация циклосилоксанов широко применяется при синтезе силоксанических полимеров, термодинамика этого процесса до настоящего времени практически не изучена.

Известно лишь, что тепловой эффект реакции полимеризации гексаметилцикло-трисилоксана ( $D_3$ ), имеющего напряженный цикл [1], равен 3—4 ккал/моль [2]. Поскольку работа [2] была выполнена на несовершенной калориметрической установке, полученная величина теплового эффекта требует уточнения.

На основании изучения зависимости состава равновесной реакционной смеси от температуры при полимеризации октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) Кучера [3] предположил, что реакция полимеризации  $D_4$  экзотермична. Однако, по опубликованным позднее данным [4, 5], положение равновесия циклосилоксаны ⇌ полимер в случае диметилсилоксанов [4] и метил-(3,3,3-трифторпропил) силоксанов [5] не зависит от температуры.

Так как смесь циклосилоксанов, находящаяся в равновесии с полимером, состоит в основном из циклотетрасилоксанов и цикlopентасилоксанов [4—6], из данных Кармайкла и др. [4, 5] следует, что тепловые эффекты реакций полимеризации этих циклов близки к нулю.

Вследствие недостаточности и противоречивости литературных данных представлялось целесообразным определить тепловые эффекты реакций полимеризации диметилциклосилоксанов. Кроме того, представляло интерес исследовать влияние замещения метильных групп другими радикалами с различными полярностью и объемом на тепловые эффекты реакций полимеризации циклосилоксанов, а также на тепловые эффекты реакций расщепления силоксанических связей в линейных полидиорганосилоксанах.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были использованы циклотрисилоксаны  $D_3$ ,  $PD_2$ ,  $P_3$ ,  $\Phi_3$ , циклотетрасилоксаны  $D_4$ ,  $PF_2D_2$ ,  $\Phi_4$ , циклопентасилоксаны  $D_5$ ,  $PF_2D_3$ ,  $\Phi_3D_3$ ,  $F_5$  и линейные силоксановые полимеры  $D_n$ ,  $\Phi_n$ ,  $(\Phi D)_n$ , где  $D$  — диметилсилоксановое,  $P$  — метил(пропил)силоксановое и  $\Phi$  — метил-(3,3,3-трифторпропил)силоксановое звено, а  $(\Phi D)_n$  — статистический сополимер, содержащий звенья  $D$  и  $\Phi$  в отношении 1:1.

Расщепление связей Si—O в силоксанах осуществляли в растворе в ацетоне или метилэтилкетоне под действием полидиметилсилоксандиолята калия. Ранее было показано [6–8], что циклосилоксаны в растворе кетонов при комнатной температуре быстро перегруппировываются под действием силоксандиолятов щелочных металлов по схеме: исходный циклосилоксан  $\rightarrow$  линейный полимер  $\rightleftharpoons$  смесь циклосилоксанов.

В опытах по определению тепловых эффектов уже через 3 мин. после подачи катализатора в реакционной массе устанавливалось равновесие. В равновесной смеси диметилсилоксанов содержалось 30% полимера и 70% циклосилоксанов. Равновесная смесь 3,3,3-трифторпропил(метил)силоксанов состояла только из циклосилоксанов. Смесь циклосилоксанов, находящихся в равновесии, во всех случаях состояла в основном из циклотетрасилоксанов ( $55 \pm 3$  вес.%) и циклопентасилоксанов ( $39 \pm 3$  вес. %). Содержание остальных циклосилоксанов не превышало 8 вес. %.

В табл. 1 приведены величины тепловых эффектов, полученные в опытах по полимеризации циклосилоксанов и по деструкции силоксановых полимеров.

Таблица 1

Тепловые эффекты реакций полимеризации циклосилоксанов и деструкции силоксановых полимеров

Опыт, №	Исходный силоксан	Растворитель	Температура, °C	Тепловые эффекты*, ккал/г	$Q^*$ , ккал/моль
1	$D_3$	Ацетон	10	-10,7	-0,79
2	$PD_2$	»	10	-10,8	-0,90
3	$P_3$	»	10	-10,4	-1,05
4	$\Phi_3$	»	10	-9,4	-1,50
5	$\Phi_3$	Метилэтилкетон	10	-9,8	-1,55
6	$D_4$	Ацетон	35	-0,30	-0,022
7	$PF_2D_2$	»	35	-0,35	-0,040
8	$\Phi_4$	»	35	-0,42	-0,066
9	$D_5$	»	35	-0,16	-0,012
10	$PF_2D_3$	»	35	+0,36	+0,038
11	$\Phi_3D_2$	»	35	+0,45	+0,062
12	$\Phi_5$	»	35	+0,69	+0,107
13	$D_n$	Метилэтилкетон	35	+0,54	+0,040
14	$(\Phi D)_n$	Ацетон	35	+1,13	+0,130
15	$(\Phi)_n$	»	35	+1,60	+0,25

\* Относительная погрешность определения для циклотрисилоксанов  $\pm 5\%$ , для остальных соединений  $\pm 10\%$ .

\*\*  $Q$  — тепловой эффект (в расчете на одно диметилсилоксановое звено).

Как видно из табл. 1 (опыты 4 и 5), замена ацетона метилэтилкетоном практически не сказывается на величине теплового эффекта. Это позволяет определить тепловой эффект деструкции полидиметилсилоксана  $D_n$ , который в ацетоне нерастворим. При полимеризации циклотрисилоксанов и циклотетрасилоксанов наблюдается выделение тепла, причем тепловые эффекты полимеризации  $D_3$  и  $\Phi_3$  значительно больше, чем тепловые эффекты полимеризации  $D_4$  и  $\Phi_4$ . Полимеризация циклопентасилоксанов, за исключением  $D_5$ , и деструкция линейных силоксановых полимеров сопровождаются поглощением тепла. При замене метильных групп в диметилсилоксанах на 3,3,3-трифторпропильные происходит возрастание абсолютных величин тепловых эффектов реакций полимеризации (опыты 1, 4, 6–8, 9–12) и деструкции полимеров (опыты 13–15).

Замена метильных групп в  $\text{D}_3$  пропильтными (опыты 1—3) также вызывает увеличение теплового эффекта, хотя в меньшее, чем при введении 3,3,3-трифторпропильных групп.

Приведенные в табл. 1 величины  $Q$  представляют собой тепловые эффекты, наблюдаемые при превращении исходных силоксанов в равновесную смесь. Из этих величин с помощью уравнений (1)—(8) были вычислены энергии напряжения  $E$ , приходящиеся на одно силоксановое звено.

$$0,6E_{\Phi_4} + 0,4E_{\Phi_5} = Q_{\Phi_n} \quad (1); \quad -0,4E_{\Phi_4} + 0,4E_{\Phi_5} = Q_{\Phi_4} \quad (2)$$

$$-0,6E_{\Phi_5} + 0,6E_{\Phi_4} = Q_{\Phi_5} \quad (3); \quad 0,4E_{\text{Д}_4} + 0,3E_{\text{Д}_5} = Q_{\text{Д}_n} \quad (4)$$

$$-0,6E_{\text{Д}_5} + 0,3E_{\text{Д}_4} = Q_{\text{Д}_5} \quad (5); \quad -0,7E_{\text{Д}_5} + 0,4E_{\text{Д}_4} = Q_{\text{Д}_4} \quad (6)$$

$$-E_{\Phi_3} = Q_{\Phi_3} - Q_{\Phi_n} \quad (7); \quad -E_{\text{Д}_3} = Q_{\text{Д}_3} - Q_{\text{Д}_n} \quad (8)$$

Индексы при  $E$  и  $Q$  в уравнениях (1)–(8) показывают, к каким силоксанам относятся эти величины.

Коэффициенты в уравнениях (1)–(6) получены из данных по составу равновесных смесей. При этом было сделано допущение, что находящиеся в равновесии циклосилоксаны состоят только из циклотетрасилоксанов (60 вес. %) и циклопентасилоксанов (40 %). Остальные циклосилоксаны в расчет не принимали. В уравнениях (7) и (8) коэффициенты равны единице, так как равновесные концентрации  $\Phi_3$  и  $\text{Д}_3$  очень малы ( $< 0,5$  вес. %) и приняты равными нулю.

При полимеризации смешанных циклосилоксанов  $\Phi_2\text{Д}_2$ ,  $\Phi_2\text{Д}_3$  и  $\Phi_3\text{Д}_2$  образуются равновесные смеси, содержащие более 10 соединений [6, 7]. Поэтому полученные в настоящей работе экспериментальные данные не позволяют вычислить энергию напряжения циклов в указанных циклосилоксанах. Не были также вычислены величины  $E$  для РД<sub>2</sub> и Р<sub>3</sub>, поскольку неизвестны тепловые эффекты реакций деструкции соответствующих полимеров.

В табл. 2 приведены вычисленные энергии напряжения циклов. Полученная нами величина напряжения цикла в  $\text{Д}_3$  меньше приведенной в [2].

Напряженность цикла, хотя и очень небольшая, обнаружена у  $\text{Д}_4$  и  $\text{Д}_5$ . Этим может быть объяснено наблюдавшееся в [3] уменьшение выхода полимера с увеличением температуры полимеризации  $\text{Д}_n$ . Обращает на себя внимание сильное возрастание энергий напряжения циклов при замене половины метильных групп в циклосилоксане 3,3,3-трифторпропильными. Интересно отметить, что в то время как у  $\text{Д}_4$  и  $\text{Д}_5$  энергии напряжения циклов одинаковы,  $\Phi_4$  имеет значительно более напряженный цикл, чем  $\Phi_5$ . По-видимому, этим объясняется тот факт, что скорости анионной полимеризации  $\text{Д}_4$  и  $\text{Д}_5$  близки [9], а  $\Phi_4$  полимеризуется значительно быстрее, чем  $\Phi_5$  [10].

Изменение напряженности цикла при замещении метильных групп в циклосилоксановых другими радикалами обусловлено, в основном, действием стерических факторов, так как и при введении электронодонорных (пропильных) групп, и при введении электроноакцепторных (3,3,3-трифторпропильных) групп напряженность цикла возрастает (табл. 1 и 2).

Таблица 2  
Энергия напряжения циклосилоксанов

Циклосилоксаны	$E^*$ , ккал/моль	Энергия напряжения цикла, ккал/моль
$\text{Д}_3$	0,83	2,50
$\Phi_3$	1,75	5,25
$\text{Д}_4$	0,06	0,24
$\Phi_4$	0,32	1,30
$\text{Д}_5$	0,05	0,25
$\Phi_5$	0,15	0,75

\* Энергия напряжения, приходящаяся на одно силоксановое звено.

## Экспериментальная часть

Чистота всех циклосилоксанов, синтез и свойства которых описаны [11–13], составляла, по данным газожидкостной хроматографии, 99,5–99,8%.

Полимеры: диметилсилоксановый ( $\Delta_n$ ), метил(3,3,3-трифторпропил)силоксановый ( $\Phi_n$ ) и статистический сополимер, содержащий диметилсилоксановые и метил(3,3,3-трифторпропил)силоксановые звенья в мольном соотношении 1:1 [ $(\Phi\Delta)_n$ ], были освобождены от летучих переосаждением;  $n = 500$ –1000. Отсутствие циклосилоксанов в полимерах контролировали с помощью газожидкостной хроматографии.

Все термохимические опыты проводили на калориметрической установке с изотермической оболочкой. Принципиальная схема подобной установки и методика работы описаны в [14]. В качестве датчика температуры был использован термистор марки КМТ-14, который предварительно был прокалиброван по температуре. Температуру в оболочке термостата поддерживали с точностью  $\pm 0,01^\circ$ .

Время главного периода калориметрического опыта не превышало 3 мин., а в большинстве случаев было меньше одной минуты.

На один опыт использовали 10 г силоксана, 40 г кетона и 0,2 г катализатора — раствора силоксандиолята калия в толуоле (концентрация 3,5%, считая на KOH). Раствор силоксана в кетоне помещали в калориметрический стакан, а катализатор — в ампулу. После термостатирования катализатор вводили в реакционную массу.

В табл. 1 приведены средние значения тепловых эффектов, полученных в 3–5 параллельных опытах. Относительная погрешность определения составляла  $\pm 5$ –10%.

В холостых опытах при растворении катализатора в кетоне тепловые эффекты не наблюдались.

Через 3 мин. после введения катализатора в реакционную массу добавляли 0,5 г уксусной кислоты. Содержание полимера и циклосилоксанов в реакционной массе и составы реакционных смесей при установившемся равновесии определяли по методике [7].

## Выводы

1. Определены тепловые эффекты реакций полимеризации циклосилоксанов и реакций деструкции силоксановых полимеров, содержащих диметилсилоксановые ( $\Delta$ ), метил(3,3,3-трифторпропил)силоксановые ( $\Phi$ ) и метил(пропил)силоксановые звенья. Вычислены энергии напряжения циклов в циклосилоксанах  $\Delta_3$ ,  $\Delta_4$ ,  $\Delta_5$ ,  $\Phi_3$ ,  $\Phi_4$  и  $\Phi_5$ .
2. Подтверждено наличие значительной напряженности цикла в четырех циклоприсилоксанах. Найдено, что довольно напряженным является также цикл в циклотетрасилоксане  $\Phi_4$ .
3. Установлено, что в циклосилоксанах напряженность цикла зависит от природы органических радикалов, связанных с кремнием.

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

Поступило в редакцию  
2 IX 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Aggarwal, B. H. Bauer, J. Chem. Phys., 18, 42, 1950.
2. W. A. Piccoli, G. G. Haberland, R. L. Merker, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1883, 1960.
3. М. Кучера, Collection, 25, 547, 1960.
4. J. B. Carmichael, R. Winger, J. Polymer Sci., A3, 971, 1965.
5. E. D. Brown, J. B. Carmichael, J. Polymer Sci., B3, 476, 1965.
6. Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, В. Н. Фролов, А. Л. Клебанский, О. Н. Ларинова, Химия гетероциклич. соед., 1968, 635.
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, Е. Б. Дмоховская, Химия гетероциклич. соед., 1967, 951.
9. З. Лайта, М. Елинек, Высокомолек. соед., 4, 1739, 1962.
10. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Н. Н. Федосеева, Высокомолек. соед., A11, 1539, 1969.
11. Н. П. Тимофеева, Ю. А. Южелевский, И. П. Юдина, С. Н. Борисов, Н. И. Сакодынский, Ж. общ. химии, 39, 2506, 1969.
12. Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, А. Л. Клебанский, О. Н. Ларинова, А. В. Харламова, Химия гетероциклич. соед., 1967, 819.
13. Ю. А. Южелевский, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, О. Н. Ларинова, Ж. общ. химии, 34, 1780, 1964.
14. М. Л. Клюева, К. П. Мищенко, М. К. Федоров, Ж. прикл. химии, 34, 826, 1961.