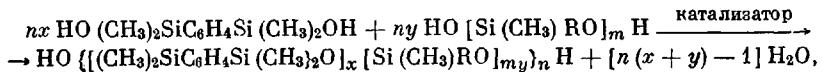


# КИНЕТИКА КОНДЕНСАЦИИ СИЛАН- И СИЛОКСАНДИОЛОВ В РАСТВОРЕ В ТОЛУОЛЕ

*Н. И. Мартякова, С. Б. Долгоплоск, Е. Г. Каган,  
В. П. Милешкевич*

Наряду с полимеризационным методом синтеза полиорганосилоксановых эластомеров в настоящее время приобретает практическое значение поликонденсационный способ. Это относится, в частности, к синтезу ариленсилоксановых полимеров по схеме



где  $\text{R} = \text{CH}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Процесс конденсации силан- и силоксандиолов обычно осуществляют при 80—200° в присутствии различных катализаторов в массе или в растворе в условиях азеотропной отгонки воды [1, 2]. Представляло определенный интерес исследовать кинетику и механизм этого процесса. В работе [3] изучена кинетика конденсации силанолов в растворе в диоксане при комнатной температуре в присутствии различных катализаторов. Однако эти условия далеки от реальных условий синтеза высокомолекулярных полимеров, а использованный метод контроля скорости процесса путем периодического отбора проб и титрования выделившейся воды реактивом Фишера неприменим при конденсации в массе или при азеотропной отгонке воды.

Нами разработан метод изучения кинетики конденсации силанолов без отбора проб в условиях, близких к реальным условиям синтеза полимеров. Принцип метода основан на азеотропной отгонке воды с последующим взаимодействием паров воды с гидридом кальция и регистрацией объема выделившегося водорода.

Мы изучали кинетику конденсации 1,4-бис-(диметилгидроксилил)-бензола (I) под влиянием катализатора «уравновешивающего» типа [2] — полисилоксандиолята калия — и кинетику конденсации 1, 1, 3, 3-тетраметилдисилоксандиола-1, 3 (II) в присутствии катализатора «неуравновешивающего» типа [2] — алкилсульфоната натрия.

## Экспериментальная часть

I и II были получены известными методами [4, 5] и имели следующие характеристики: I — т. пл. 135—136° (литературные данные 135° [4]),  $\text{OH, \%}$ : найдено 15,2, вычислено 15,0. II — т. пл. 63—64° (литературные данные 63,8—64° [5]),  $\text{OH, \%}$ : найдено 20,2, вычислено 20,4.

Полисилоксандиолят калия получен по методике [6]. Алкилсульфонат натрия представлял собой смесь патриевых солей различных алкилсульфокислот с бруттоформулой  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$  ( $\text{pH}$  водного раствора 6,8).

Прибор состоит из ультратретмостата, магнитной мешалки, термостатированного реактора, обратного холодильника и газовой бюретки. Реактор — плоскодонный стеклянный сосуд емкостью ~100 мл с рубашкой и с двумя отводами, один из которых (вертикальный) служит для загрузки реагентов, катализатора и для измерения температуры реакционной массы; другой — горизонтальный отвод, в который помещен патрон с гранулированным гидридом кальция — соединен через обратный холодильник с газовой бюреткой.

Конденсацию I и II проводили в растворе в толуоле. Специально поставленными опытами были подобраны температура ( $103 \pm 0,5^\circ$ ) и концентрации мономера и катализатора, при которых скорость азеотропной отгонки воды из реакционной массы и скорость взаимодействия паров воды с гидридом кальция намного больше скорости выделения воды в процессе конденсации. Этими же условиями определялся выбор мономеров I и II и соответствующих катализаторов.

Кинетические опыты проводили при различных начальных концентрациях I и II и разных концентрациях катализаторов  $c_k$ . Скорость конденсации регистрировали до конверсии 10—15%. При конверсиях больше 15% зависимость  $c_0 - c$  /  $c$  от времени ( $t$ , где  $c_0$  — начальная концентрация мономеров,  $c$  — их концентрация ко времени  $t$ ) отклоняется от прямолинейной, что вызвано, вероятно, понижением реакционной способности гидроксильных групп, связанных с кремнием, по мере роста длины силоксановых цепей.

## Результаты и их обсуждение

Реакция конденсации I удовлетворительно описывается уравнением второго порядка. В пределах начальных концентраций силанольных групп  $[SiOH]_0 = 0,1 - 0,4 \text{ моль/л}$  константа второго порядка  $k_1$  не зависит от  $[SiOH]_0$ . При  $c_K = (12,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$   $k_1$ , вычисленная из результатов десяти опытов, равна  $(2,9 \pm 0,28) \cdot 10^{-2} \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ . При  $[SiOH]_0 > 0,40 \text{ моль/л}$  кинетические кривые реакции конденсации также подчиняются уравнению второго порядка, но значения  $k_1$  уменьшаются по мере увеличения концентрации мономера. Этот факт может быть связан с изменением реакционной способности гидроксильных групп мономера I в концентрированных растворах вследствие ассоциации молекул.

Из результатов опытов с различными  $c_K$  при помощи метода наименьших квадратов вычислен порядок реакции конденсации I по катализатору, который оказался равным  $0,54 \pm 0,04$  в пределах  $c_K = (1,31 - 21,7) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ . Каталитическая константа реакции  $k_{\text{кат}}$ , вычисленная по формуле  $k_{\text{кат}} = k_1 / c_K^{0,5}$ , равна  $(0,80 \pm 0,08) \text{ л}^{1,5} \cdot \text{моль}^{1,5} \cdot \text{мин}$ .

Таким образом, в указанных пределах  $[SiOH]_0$  и  $c_K$  скорость конденсации 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)бензола под влиянием полисилоксандиолята калия описывается уравнением

$$\frac{d [SiOH]}{dt} = -k_{\text{кат}} [SiOH]_0^2 \cdot c_K^{0,5}.$$

Одним из возможных объяснений наблюдаемого порядка реакции конденсации I по катализатору может быть предположение, что активными центрами в малополярной среде являются ионные пары катализатора, находящиеся в растворе в ассоциированной форме



Вследствие того, что равновесие реакции (1) сильно смещено влево, равновесная концентрация  $[(SiOK)_2]$  близка к начальной концентрации катализатора  $c_K / 2$ . Из выражения для константы равновесия реакции (1)

$$K_p = \frac{[SiO^-, K^+]^2}{[(SiOK)_2]} \approx \frac{[SiO^-, K^+]^2}{c_K / 2}$$

следует, что

$$[SiO^-, K^+] \approx \left( \frac{K_p}{2} \right)^{0,5} \cdot c_K^{0,5}$$

В отличие от наших данных, в полярном растворителе (метаноле) реакция конденсации триметилсиланола в присутствии силанолята щелочного металла имеет первый порядок по катализатору [7], что, вероятно, связано с полной диссоциацией силанолята в этих условиях.

Конденсация II под влиянием алкилсульфоната натрия также протекает как реакция второго порядка по мономеру. Порядок реакции конденсации II по катализатору близок к двум в пределах концентрации катализатора  $(1,46 - 6,29) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ , и кинетическое уравнение реакции конденсации 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан-1,3-диола под влиянием алкилсульфоната натрия описывается следующим выражением:

$$\frac{d [SiOH]}{dt} = -k_{\text{кат}} [SiOH]^2 [C_{16}H_{33}SO_3Na]^2,$$

где  $k_{\text{кат}}$  — каталитическая константа, равная  $(3,3 \pm 0,5) \cdot 10^3 \cdot \text{л}^3/\text{моль}^3 \cdot \text{мин}$ .

Имеющиеся данные пока не позволяют сделать каких-либо предположений о механизме реакции конденсации под действием алкилсульфонатов.

### Выводы

1. Разработан метод исследования кинетики конденсации силанолов в неполярном растворителе в условиях азеотропной отгонки воды, который позволяет измерять скорость реакции без отбора проб.

2. Изучена кинетика конденсации 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)-бензола под влиянием полисилоксандиолата калия и 1,1,3,3-тетраметилдисилоксандиола-1,3 под действием алкилсульфоната натрия. Найдено, что в обоих случаях реакция имеет второй порядок по мономеру. Порядок реакции по катализатору зависит от природы последнего и равен 0,5 для полисилоксандиолата калия и двум — для алкилсульфоната натрия.

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

Поступила в редакцию  
3 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

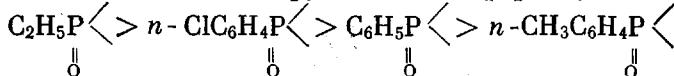
1. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., A2, 15, 1964.
2. С. Б. Долгоплоск, Е. Г. Каган, А. Д. Ахапова, А. Л. Клебанский  
Н. И. Мартякова, Е. Ш. Папер, Высокомолек. соед., A12, 2238, 1970.
3. St. Chrzczonewicz, Z. Lasocki, Roczn. chem., 36, 275, 1962.
4. H. N. Beck, R. A. Chaffee, J. Chem. Engng Data, 8, 602, 1963.
5. G. R. Lucas, R. W. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5225, 1952.
6. F. Török, P. Gomory, Madyar kem. folyoirat, 1960, № 2, 70.
7. W. T. Grubb, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3408, 1954.

УДК 541.64 : 542.952/954 : 547.341

### ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СМЕШАННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ ОТ ВЕЛИЧИН ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ И ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯДЕР ФОСФОРА

*Т. В. Зыкова, Н. Н. Банковская, А. И. Разумов,  
И. А. Кривошеева*

Ранее было показано [1, 2], что в реакции инициированной полимеризацией реакционная способность аллилизопропениловых и аллил- $\beta$ ,  $\beta'$ -дихлорвиниловых эфиров замещенных фосфоновых кислот находится в зависимости от заместителя у атома фосфора. Общая скорость полимеризации для одного и другого вида эфиров убывает в следующем ряду:



Кроме того, было установлено, что полимеризационная способность изученных соединений зависит от строения непредельного радикала в эфирной группе и убывает в порядке  $-\text{OCCH}_3 = \text{CH}_2 > -\text{OCH} = \text{CCl}_2$ .

Для выяснения полученной закономерности была изучена зависимость полимеризационной способности этих соединений от диэлектрических свойств их молекул и от распределения электронной плотности на ядрах Р<sup>31</sup>.