

УДК 66.095.26+678.84:541.64

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *цис*-ИЗОМЕРА 1, 3, 5-ТРИМЕТИЛ-1, 3, 5-ТРИФЕНИЛЦИКЛОТИРИСИЛОКСАНА В РАСТВОРЕ*К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашвили,
Н. А. Ляпина*

В настоящее время опубликовано довольно много работ, посвященных получению линейных полиметилфенилсилоxсанов анионной полимеризацией метилфенилцикlosилоxсанов, однако кинетических исследований реакции полимеризации мало. Здесь можно лишь упомянуть работы по исследованию кинетики полимеризации trimетилтифенилцикlotrisилоxсанов [1] и восьмичленных метилфенилцикlosилоxсанов [2] в блоке в присутствии силианолятов щелочных металлов; было показано, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации непрореагировавшего мономера и корню квадратному из концентрации инициатора [2]. Еще менее подробно изучена полимеризация метилфенилцикlosилоxсанов в растворе. Была рассмотрена стереохимия анионной полимеризации *цис*-изомера 1,3,5-trimетил-1,3,5-trifенилцикlotrisилоxсана (*цис*-(MФ)₃) в различных полярных растворителях [3] и исследованы некоторые вопросы полимеризации *цис*-(MФ)₃ с использованием в качестве растворителя бензола [4].

В настоящей работе изучена кинетика анионной полимеризации *цис*-(MФ)₃ в бензole в присутствии инициатора — α-гидрокси-ω-тетраметиламмонийоксиметилфенилсилоxсана.

В табл. 1 приведены результаты исследования зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора и температуры. Скорость полимеризации, как видно из рис. 1, пропорциональна концентрации непрореагировавшего мономера.

Энергия активации реакции полимеризации, вычисленная на основании данных табл. 1, составила 24,7 ккал/моль (коэффициент корреляции 0,975).

На рис. 2 приведена зависимость константы скорости реакции полимеризации от концентрации инициатора (опыты 5—9). Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию (коэффициент корреляции 0,9993), что свидетельствует о первом порядке реакции по инициатору. Тот факт, что прямая, выражающая зависимость константы скорости от концентрации инициатора, не проходит через начало координат, объясняется наличием в реакционной системе примесей, способных дезактивировать инициатор. Количество этих примесей пропорционально отрезку,

Таблица 1

Зависимость константы скорости полимеризации от температуры и концентрации инициатора (*c_и*)
(Концентрация *цис*-(MФ)₃ 0,449 моль/л)

Опыт, №	<i>c_и</i> , моль/л · 10 ⁴	Температура, °C	Константа скорости, мин ⁻¹	Опыт, №	<i>c_и</i> , моль/л · 10 ⁴	Температура, °C	Константа скорости, мин ⁻¹
1	1,6	12,5	0,152	6	0,2	17,5	0,0319
2	1,6	14,5	0,2055	7	0,4	17,5	0,0703
3	1,6	16,5	0,244	8	0,8	17,5	0,1695
4	1,6	18,5	0,394	9	1,6	17,5	0,3795
5	0,1	17,5	0,0023				

отсекаемому прямой на оси абсцисс, т. е. содержание их соответствует количеству инициатора при скорости полимеризации, равной нулю.

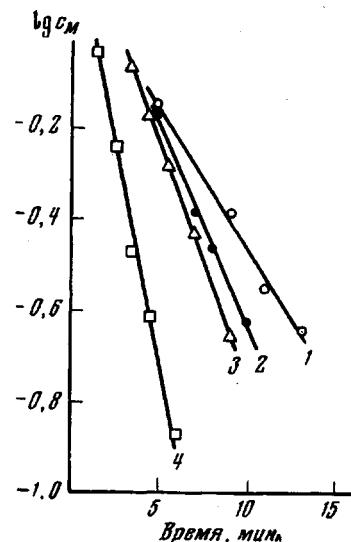


Рис. 1

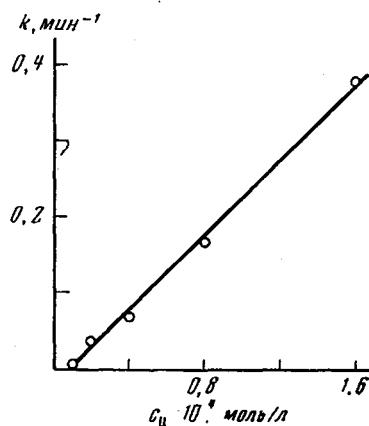


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентрации *цикло*-(МФ)₃ (c_m) при полимеризации в бензоле

Начальная концентрация *цикло*-(МФ)₃ — 0,449 моль/л; концентрация инициатора — $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; температура, °С: 1 — 12,5, 2 — 14,5, 3 — 16,5, 4 — 18,5

Рис. 2. Зависимость константы скорости полимеризации от концентрации инициатора c_m (опыты 5—9, табл. 1). Концентрация *цикло*-(МФ)₃ — 0,449 моль/л, 17,5°

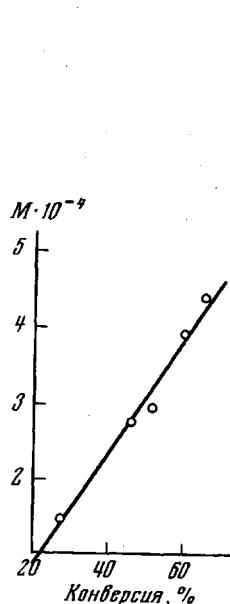


Рис. 3

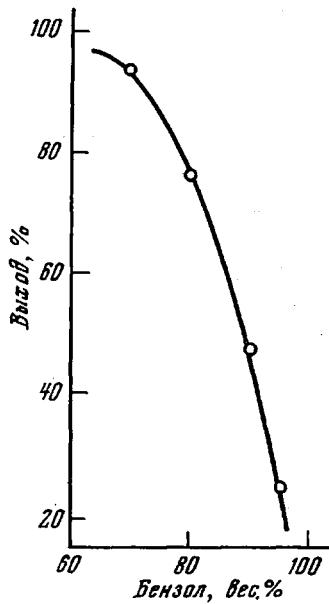


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера от конверсии *цикло*-(МФ)₃

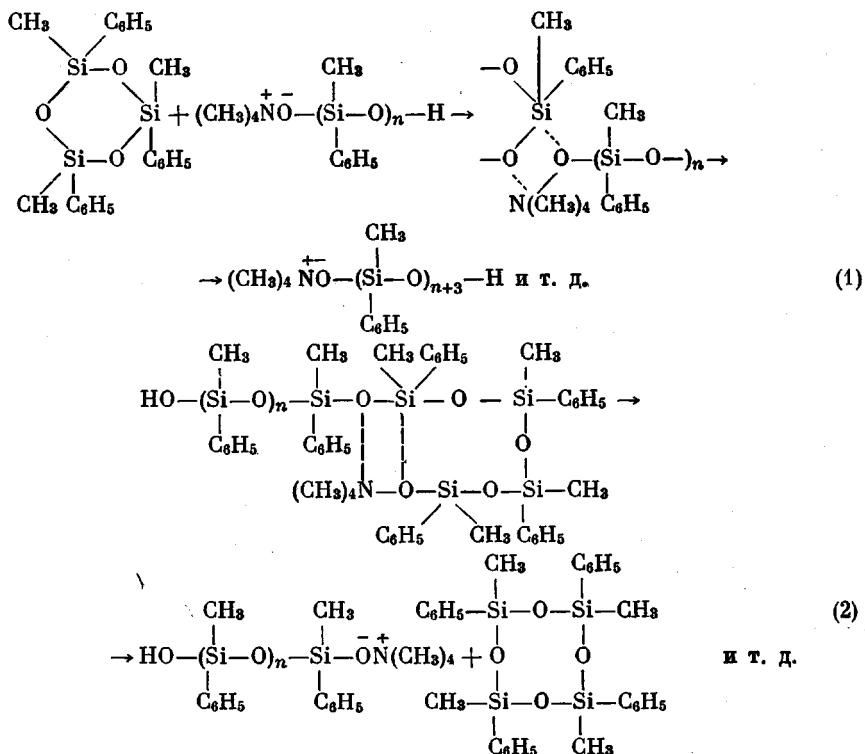
Концентрация *цикло*-(МФ)₃ — 0,449, инициатора — $0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 12°

Рис. 4. Влияние разбавления на выход полимера при полимеризации *цикло*-(МФ)₃ в бензоле при 20°

Изучение роста молекулярного веса образующегося полимера в ходе полимеризации показало, что между величиной молекулярного веса и степенью превращения мономера соблюдается линейная зависимость (рис. 3), что подтверждает ступенчатый механизм присоединения молекул цикла к активной концевой группе растущей цепи.

Была исследована также зависимость выхода полимера от начальной концентрации мономера в растворе. Полимеризацию обрывали тетраметилхлорсиланом тогда, когда можно было считать, что достигнута равновесная конверсия *цис*-(МФ)₃, и определяли выход и молекулярный вес переосажденного полимера. Из рис. 4 и табл. 2 видно, что выход полимера и его молекулярный вес сильно зависят от начальной концентрации *цис*-(МФ)₃. Хроматографический анализ показал, что в процессе полимеризации в продуктах реакции накапливаются восьмичленные метилфенилциклотрасилюксаны (рис. 5), причем при уменьшении начальной концентрации мономера количество восьмичленных циклов в продуктах реакции сильно увеличивается (табл. 2).

Приведенные данные объясняются обратимостью реакции полимеризации, причем скорость реакции деполимеризации, которую можно представить схемой (2), при разбавлении, очевидно, увеличивается в отличие от скорости прямой реакции (1), уменьшающейся при разбавлении (первый порядок по мономеру).



Образование восьмичленных циклов в реакционной системе возможно не только по реакции деполимеризации, но и в результате перегруппировки *цис*-(МФ)₃ в тетраметилтетрафенилциклотрасилюксаны [1].

Следует отметить, что в отличие от полимеризации октаметилциклотрасилюксана (D_4) в декалине [5] и тетрагидрофуране [6], где была найдена критическая концентрация D_4 в растворе (около 20 вес. %), ниже которой полимерная цепь образоваться не может, при полимеризации *цис*-(МФ)₃ в бензоле трудно сделать вывод о наличии такой критической концентрации, во всяком случае она должна быть очень низкой (рис. 4).

Причина такого отличия заключается, видимо, в различном соотношении скоростей прямой и обратной реакций при полимеризации D_4 и *цис*-(МФ)₃. Если для D_4 понижение скорости полимеризации и увеличение скорости деполимеризации при разбавлении приводит при определенной критической концентрации мономера к уравниванию скоростей прямой и обратной реакций, и полимер обнаружить не удается, то при полимеризации чрезвычайно реакционноспособного *цис*-(МФ)₃, в исследованном интервале концентраций скорость полимеризации выше скорости обратной реакции, и равновесие, как показывают экспериментальные данные, всегда смещено в сторону образования полимера.

Экспериментальная часть

Цис-(МФ)₃ выделяли из смеси изомеров перекристаллизацией из изопропилового спирта и сушили в вакууме при 80° в течение 3 суток; т. пл. 99—99,5°, чистота согласно данным газожидкостной хроматографии выше 99,9%.

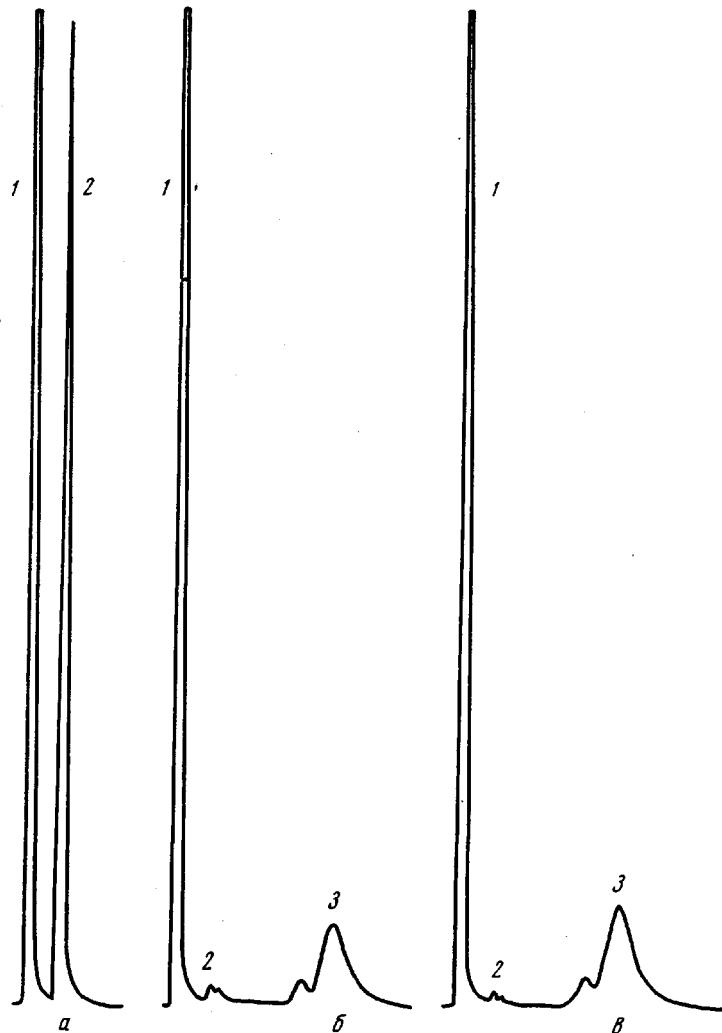


Рис. 5. Хроматограммы реакционной смеси при полимеризации *цис*-(МФ)₃ в бензоле:

а — исходный раствор, б, в — через 25 и 35 мин. от начала полимеризации соответственно: 1 — бензол, 2 — *цис*-(МФ)₃, 3 — тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксаны; начальная концентрация *цис*-(МФ)₃ — 0,224 моль/л (10 вес.-%), концентрация инициатора $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 20°

Полимеризацию проводили при концентрации *цис*-(МФ)₃ в бензоле 0,112—0,672 моль/л в интервале температур 12—20° при концентрациях инициатора α -гидрокси- ω -тетраметиламмонийоксиметилфенилсилоксана (0,1—1,6) · 10⁻⁴ моль/л (в пересчете на (CH₃)₄NOH).

Взвешенное количество мономера загружали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и вводом аргона, растворяли в абсолютном бензоле, и реакционную колбу термостатировали в течение 30 мин. при перемешивании. Затем в раствор мономера микрошиприцем вводили раствор инициатора в бензоле, и этот момент считали за начало отсчета. Через определенные интервалы времени отбирали пробы, нейтрализовали их триметилхлорсиланом и определяли степень превращения *цис*-(МФ)₃ хроматографически. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8М с колонкой длиной 3 м и диаметром 4 мм (10% диметилсилоксанового каучука на хромосорбе W).

При определении зависимости молекулярного веса образующегося полимера от степени превращения мономера опыты проводили по изложенной выше методике; после хроматографического определения конверсии *цис*-(МФ)₃ в пробах их разбавляли бензolem до получения концентрации 0,5—1,0 г/дл по полимеру и определяли характеристическую вязкость в бензоле при 20°. Молекулярный вес рассчитывали по формуле $[\eta] = 11,06 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,57}$, определенной для полиметилфенилсилоксана в лаборатории исследования полимеров ИНЭОС АН ССР.

Таблица 2

Зависимость выхода и молекулярного веса полимера от начальной концентрации *цис*-(МФ)₃ в растворе
(Концентрация инициатора 1,2 · 10⁻⁴ моль/л при 20°)

Начальная концентрация <i>цис</i> -(МФ) ₃ , моль/л (вес. %)	Продолжительность полимеризации, мин.	Конверсия <i>цис</i> -(МФ) ₃ (определенна хроматографически)	Количество образовавшихся (МФ) ₄ *, % от исходного количества <i>цис</i> -(МФ) ₃	Выход пересажденного полимера, %	Мол. вес полимера
0,672(30)	25	98,0	4	93,0	19 900
	55	99,5	5		
0,449(20)	25	99,0	9	76,4	18 200
	35	99,5	23		
0,224(10)	25	99,0	38,5	47,0	5 300
	35	99,5	51		
0,112(5)	21	99,0	55	24,1	2 700
	35	99,5	73		

* Тетраметилтетрафенилциклотрасилоксаны.

Зависимость выхода и молекулярного веса полимера от начальной концентрации мономера определяли по аналогичной методике. После завершения реакции инициатор нейтрализовали триметилхлорсиланом, разбавляли раствор до 5%-ной концентрации (в расчете на исходное количество мономера), осаждали в трехкратное количество метанола (по объему), промывали полимер метанолом и сушили в вакууме при 100° до постоянного веса. После этого определяли выход полимера от взятого в реакцию *цис*-(МФ)₃ и молекулярный вес вискозиметрически по приведенной выше формуле.

Выводы

- Изучена кинетика анионной полимеризации *цис*-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана в растворе в бензоле.
- Порядок реакции и по мономеру, и по катализатору равен единице, энергия активации реакции полимеризации составляет 24,7 ккал/моль.
- Средний молекулярный вес и выход полимера резко понижаются с уменьшением начальной концентрации мономера в растворе, хотя конверсия мономера достигает высоких значений.
- Показано, что в процессе полимеризации *цис*-изомера метилфенилциклотрисилоксана в растворе наблюдается обратная реакция деполимеризации с образованием восьмичленных метилфенилциклотрасилоксанов.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, С. Е. Я к у ш к и н а, В. С. С в и с т у н о в, Б. А. Л а в р у х и н, Докл. АН СССР, 188, 345, 1969.
 2. С. Н. Б о р и с о в, Т. В. К у р л о в а, Ю. А. Ю ж е л е в с к и й, Е. А. Ч е р н и ш е в, Н. Н. Ф е д о с е е в а, Пром-стъ синтетич. каучука, 1970, № 1, 7.
 3. Е. Е. B o s t i c k, J. B. B u s h, Второй Международный симпозиум по химии кремниево-органических соединений, Бордо, 1968.
 4. К. А. А н д р и а н о в, В. А. Т е м н и к о в с к и й, Л. М. Х а н а н а ш в и л и, Н. А. Л я п и н а, Докл. АН СССР, 189, 311, 1969.
 5. M. M o r g o n, M. A. D e i s z, E. E. B o s t i c k, J. Polymer Sci, A2, 513, 1964.
 6. M. M o r g o n, E. E. B o s t i c k, J. Polymer Sci., A2, 523, 1964.
-

POLYMERIZATION KINETICS OF *CIS*-1,3,5-TRIMETHYL-1,3,5-TRIPHENYLCYCLOTRILOXANE

*K. A. Andrianov, V. A. Temnikovskii, L. M. Khananashvili,
N. A. Lyapina*

Summary

A study has been made of the polymerization kinetics of *cis*-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane in benzene solution, initiated by α -hydroxy- ω -tetramethylammonium xymethylphenylsiloxane. The reaction order is unity both with respect to monomer and initiator, the activation energy is 24.7 Kcal/mole. The yield and molecular weight of polymer decrease sharply with diminishing initial monomer concentration.
