

УДК 541.64:547.1'13

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА УСКОРЕНИЕ
АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ
В ПРИСУТСТВИИ АКТИВАТОРОВ**

Ю. А. Южелевский, В. В. Пчелинцев, Е. Г. Каган

Ранее было установлено [1, 2], что небольшие количества полярных соединений (активаторов) ускоряют полимеризацию циклосилоксанов под действием силоксандиолятов калия, натрия, лития [1] или смеси пиперидин — вода [2]. Было показано [1], что наиболее сильными активаторами являются амиды кислот, эфиры гликолей, диметилсульфоксид, трибутилфосфат, менее сильными — кетоны и нитрилы и сравнительно слабым — тетрагидрофуран (ТГФ).

Цель данной работы — изучение влияния природы катиона катализатора на скорость анионной полимеризации циклосилоксанов в присутствии активаторов. В качестве катализаторов полимеризации использовали 1,3,5-триметил-1,3,5-трист-(3,3,3-трифторпропил) силоксандиоляты лития (СЛ), натрия (СН), калия (СК) и смеси пиперидина (ПП), дибутиламина (ДБА) или триэтиламина (ТЭА) с водой в мольном соотношении амин : вода = 2 : 1.

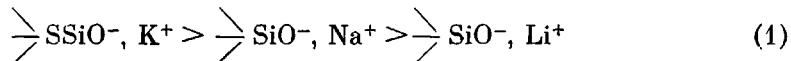
Процесс полимеризации активировали диметилформамидом (ДМФА), ацетоном и ТГФ. Кинетические данные получены с помощью импульсного ультразвукового прибора по методике, описанной ранее [3].

Порядок реакции полимеризации 1,3,5-триметил-1,3,5-трист-(3,3,3-трифторпропил) циклосилоксана (Φ_3) по мономеру равен единице для всех катализаторов.

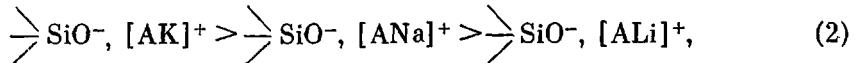
На рис. 1, *a* — *в* представлены зависимости отношения констант скоростей реакций полимеризации Φ_3 k / k_0 (k_0 — кажущаяся константа скорости полимеризации Φ_3 без активатора, k — кажущаяся константа скорости полимеризации Φ_3 в присутствии активатора) от концентрации активатора c_a при постоянной концентрации катализатора c_k . Ввиду большого различия в активности катализаторов отношения k / k_0 определяли при разных температурах: для СК — при 30, для СН — при 40 и для СЛ — при 120°. Для силоксандиолятов щелочных металлов указанные зависимости линейны, причем тангенсы углов наклона прямых для всех выбранных активаторов (сильного — ДМФА, среднего — ацетона, слабого — ТГФ) уменьшаются в ряду СН > СЛ > СК.

Ранее нами были высказаны предположения [1] о характере активных центров при анионной полимеризации циклосилоксанов в блоке силоксандиолятами щелочных металлов и роли активаторов в этом процессе.

Так как для Φ_3 в отсутствие активаторов $k_{\text{СК}} : k_{\text{СН}} : k_{\text{СЛ}} = 900 : 20 : 1$ [4], можно предположить, что концентрация активных центров (контактных ионных пар) или их активности либо обе эти величины одновременно убывают в ряду



В этом же порядке уменьшаются, вероятно, активности разделенных ионных пар



где А — активатор.

Последнее подтверждается, по-видимому, величинами скоростей полимеризации Φ_3 силоксандиолятами щелочных металлов в присутствии ДМФА при $c_a/c_k = 0,15$: $k \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1} = 46,3, 41,3$ и $37,2$ при $30, 40$ и 120° для СК, СН и СЛ соответственно.

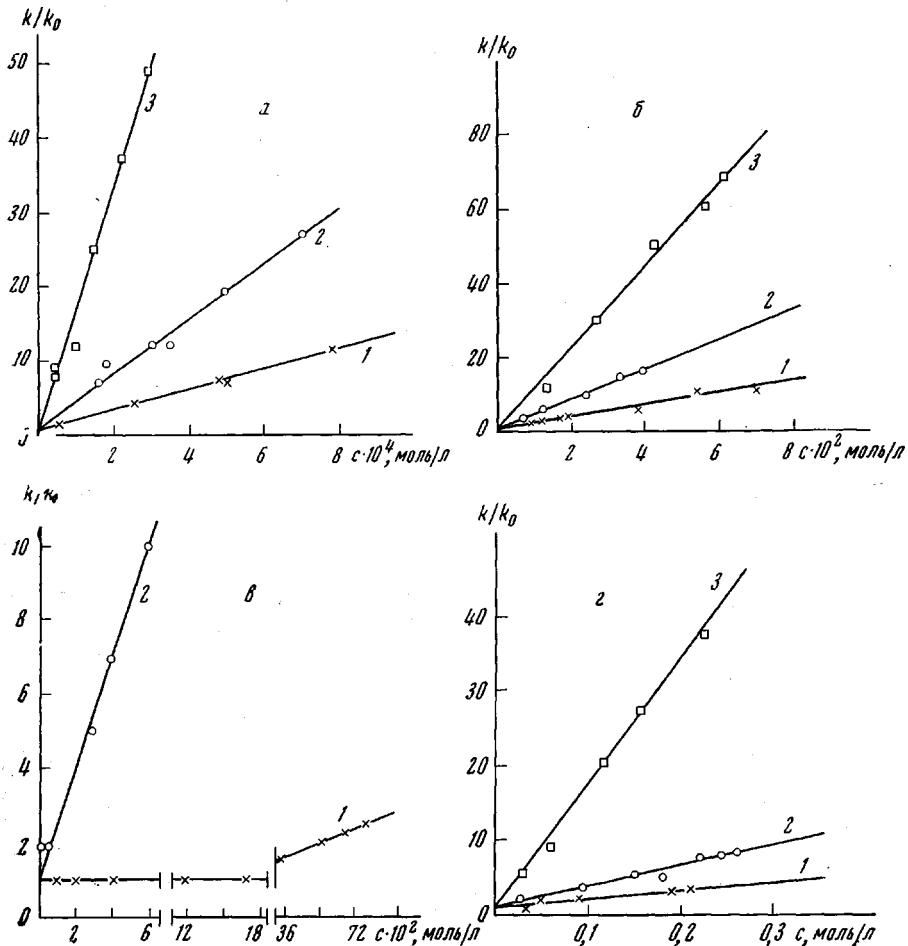


Рис. 1. Зависимость отношения констант скоростей полимеризации Φ_3 от концентраций ДМФА (а, в); ацетона (б) и ТГФ (в) при концентрации катализатора $2 \cdot 10^{-3}$ (а—в) и $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л (в):

а — в: 1 — СК, 2 — СЛ, 3 — СН; в: 1 — ТЭА, 2 — ПП, 3 — ДБА

Известно [5, 6], что способность катионов щелочных металлов сольватироваться зависит от их размера и убывает в ряду

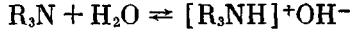


Таким образом, обнаруженное уменьшение ускорения полимеризации Φ_3 в присутствии активаторов в ряду $\text{SiONa} > \text{SiOLi} > \text{SiOK}$ вызвано противоположностью зависимостей (3), с одной стороны, и (1) и (2) — с другой.

Можно полагать, что при полимеризации Φ_3 под действием аминов механизм активации аналогичен предложенному для полимеризации силоксандиолятами щелочных металлов.

Кинетика полимеризации Φ_3 аминами была изучена ранее [2] на примере системы Φ_3 — ПП — вода. Было показано, что без воды Φ_3 пиперидином не полимеризуется. Наиболее вероятным катализатором является поэто-

му аммониевое основание, образующееся при взаимодействии амина с водой.



Нами изучена кинетика полимеризации Φ_3 системами амин — вода, содержащими вторичные и третичные амины: ДБА (pK_a 10,9), ТЭА (pK_a 10,8) и ПП (pK_a 11,28), в присутствии активаторов и без них. В качестве активаторов использовали ДМФА и ацетон.

Реакция полимеризации Φ_3 аминами без активатора имеет порядок по катализатору, равный 0,5 (рис. 2), т. е. такой же, как для силоксандиолятов щелочных металлов [4]. Скорость полимеризации Φ_3 аминами убывает в ряду ПП > ТЭА > > ДБА. Так, для систем: ПП — вода $k_0 = 0,5 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ при 70°, ТЭА — вода $k_0 = 0,087 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ при 70°, ДБА — вода $k_0 = 0,076 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ при 100° (при концентрации аминов, равной $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Можно предположить, что концентрация и активность контактных ионных пар, как и в случае силоксандиолятов щелочных металлов, убывает в том же порядке



В том же порядке, вероятно, убывает и активность разделенных ионных пар.

Из рис. 1, г видно, что увеличение скорости полимеризации Φ_3 , инициированной аминами в присутствии активаторов, максимально для ДБА и убывает в ряду ДБА > ПП > ТЭА.

При этом величины скоростей полимеризации в присутствии активаторов (уже при концентрации 0,2 моль/л) убывают в порядке ПП > ДБА > > ТЭА. Так, при $c_a = 0,2$ моль/л, $c_k = 6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $k \cdot 10^3$ мин⁻¹ = 3,1; 0,3 и 0,9 при 70° для ПП, ТЭА, ДБА соответственно. Наименьшее ускорение полимеризации Φ_3 наблюдается в случае ДБА по сравнению с ПП.

Из данных, приведенных на рис. 1, а, г и в работе [1], следует, что ускорение полимеризации Φ_3 активаторами (ДМФА) в присутствии СК приблизительно в 60 раз больше, чем в присутствии ДБА. В ряду силоксандиолятов щелочных металлов и в ряду аминов разница в ускорениях значительно меньше $\text{tg } \alpha_{\text{СН}} : \text{tg } \alpha_{\text{СЛ}} : \text{tg } \alpha_{\text{СК}} = 9,3 : 2,3 : 1$, а $\text{tg } \alpha_{\text{ДБА}} : \text{tg } \alpha_{\text{ПП}} : \text{tg } \alpha_{\text{ТЭА}} = 10,2 : 1,9 : 1$ (рис. 1, а, г).

Хотя ускорение активаторами полимеризации Φ_3 под действием аминов значительно меньше ускорения ими полимеризации Φ_3 под действием силоксандиолятов щелочных металлов, механизм ускорения, вероятно, в обоих случаях один и тот же. Большее по величине ускорение в последнем случае, по-видимому, в основном связано со значительно меньшим размером катионов щелочных металлов по сравнению с ионом замещенного аммония.

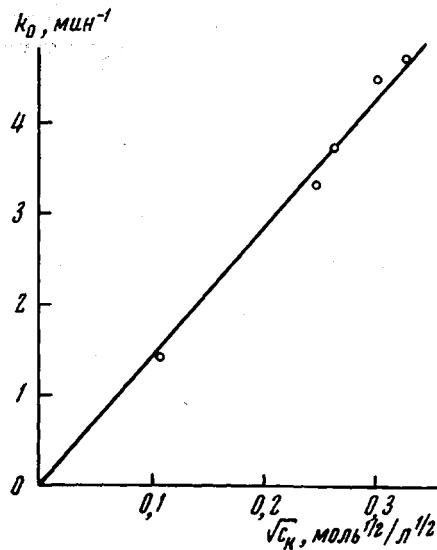


Рис. 2. Зависимость k_0 реакции полимеризации Φ_3 от концентрации катализатора; катализатор: ПП : $H_2O = 2 : 1$; 100° (на оси ординат $k_0 \cdot 10^3$, мин⁻¹)

нью $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Можно предположить, что концентрация и активность контактных ионных пар, как и в случае силоксандиолятов щелочных металлов, убывает в том же порядке

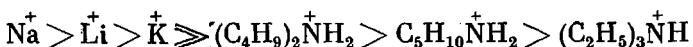
Экспериментальная часть

По данным газожидкостной хроматографии чистота Φ_3 (смесь изомеров чис: $t_{trans} = 1 : 3$) составляла более 99,9%, т. кип. $104^\circ/4\text{ mm}$, т. пл. $28-34^\circ$. В качестве катализаторов полимеризации применяли метил(3,3,3-трифтторпропил) силоксандиоляты лития, натрия, калия в виде толуольных растворов концентрацией 1,52, 2,22 и 2,05% соответственно, считая на гидроокись металла, и смеси аминов с водой в соотношении амин : вода = 2 : 1. Кинетику полимеризации Φ_3 изучали с помощью импульсного ультразвукового прибора по методике, описанной ранее [3].

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации 1,3,5- trimetil-1,3,5-*tricos*-(3,3,3- трифтторпропил) циклотрисилоксана в блоке под действием силоксандиолятов щелочных металлов или смесей аминов с водой в присутствии аprotонных соединений — доноров электронов (активаторов).

2. Установлено, что ускорение анионной полимеризации циклосилоксанов в присутствии активаторов зависит от природы катиона катализатора и убывает в ряду



3. Высказано предположение, что механизм ускорения анионной полимеризации циклосилоксанов активаторами одинаков при использовании в качестве катализаторов аминов и силоксандиолятов щелочных металлов.

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

Поступила в редакцию
22 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, Н. Н. Федосеева, Высокомолек. соед., **A12**, 1585, 1970.
2. Ю. А. Южелевский, А. С. Шапатин, Б. Л. Кауфман, Н. Н. Федосеева, П. Г. Тен, Д. Я. Жинкин, Высокомолек. соед., **B13**, 904, 1971.
3. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Ж. прикл. химии, **38**, 2862, 1965.
4. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Н. Н. Никифорова, Высокомолек. соед., **A11**, 1410, 1969.
5. М. Шварц, Успехи химии, **39**, 1265, 1970.
6. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловых, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **149**, 1067, 1963.