

торного взаимодействия между макромолекулами образуются обобщенные энергетические зоны, и проводимость ППМИ может быть описана в рамках зонной теории.

Воронежский государственный
университет

Поступила в редакцию
30 X 1972

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Малегина, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, В. С. Воищев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., *B14*, 143, 1972.
2. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Т. А. Гордина, Высокомолек. соед., *B15*, 361, 1973.
3. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, В. П. Шубаев, В. С. Якубович, Пласт. массы, 1972, № 8, 39.
4. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, О. В. Воищева, Н. Д. Малегина, Мономеры и высокомолекулярные соединения, Тр. ВГУ, вып. 2, Воронеж, 1972, стр. 95.
5. О. В. Колников, А. П. Терентьев, З. В. Звонкова, Е. Г. Рухадзе, Докл. АН СССР, *168*, 1327, 1968.
6. О. В. Колников, А. П. Терентьев, З. В. Звонкова, Е. Г. Рухадзе, Г. П. Талызенкова, Докл. АН СССР, *175*, 639, 1967.
7. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимииды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
8. О. В. Колников, В. М. Возженинов, З. В. Звонкова, В. П. Глушкова, Э. Е. Шапиро, Докл. АН СССР, *189*, 353, 1969.
9. О. В. Колников, З. В. Звонкова, В. П. Глушкова, Ж. физ. химии, *43*, 1498, 1969.
10. Т. А. Гордина, Б. В. Котов, О. В. Колников, А. П. Праведников, Высокомолек. соед., *B15*, 378, 1973.
11. В. К. Поганов, Диссертация, 1972.
12. А. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, *4*, 405, 1963.

УДК 541.64:547.1'128

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛ[ПЕРФТОРАЛКИЛ]АРИЛ]- ДИМЕТИЛЦИКЛОТРИСИЛКОСАНОВ

Ю. А. Ларионова, А. И. Пономарев, Ю. А. Южелевский,
А. И. Клебанский

По данным [1, 2], анионная полимеризация циклотетрасилоксанов ускоряется при замещении в циклосилоксане метильных групп фенильными.

В данной работе изучена кинетика анионной полимеризации 1,1,3,3,5-пентаметил-5-[(*m*-трифторметил)фенил]циклотрисилоксана (МТС), 1,1,3,3,5-пентаметил-5-[3,5-бис-(трифторметил)фенил]циклотрисилоксана (МБС) и 1,1,3,3,5-пентаметил-5-[(*m*-гептафторпропил)фенил]циклотрисилоксана (МГС).

Полимеризацию смешанных метил[перфторалкил]арил]циклотрисилоксанов под действием метил(фенил)силоксандиолята натрия при различных температурах изучали с помощью импульсного ультразвукового прибора по методике [3].

Скорость полимеризации для всех циклотрисилоксанов пропорциональна концентрации непрореагированного мономера и корню квадратному из концентрации катализатора (рис. 1).

Константы скорости реакции полимеризации k_n , рассчитанные по уравнению первого порядка до 30—40% конверсии мономера, а также значения

энергии активации E_a приведены в табл. 1. Вычисленные значения E_a органоциклотрисилоксанов близки между собой.

Из данных таблицы следует, что при введении перфторалкильных групп в ароматический радикал при кремнии скорость полимеризации органоциклотрисилоксанов увеличивается в ряду: МФС < МТС ≈ МГС < МБС.

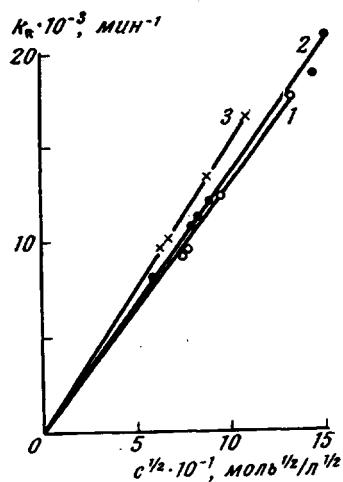


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость констант скорости полимеризации МТС (1), МГС (2) и МБС (3) под действием метил(фенил)силоксандиолята натрия при 100° от концентрации катализатора

Рис. 2. Зависимость $\lg k_p$ от σ^* для МФС (1), МТС (2), МГС (3) и МБС (4)

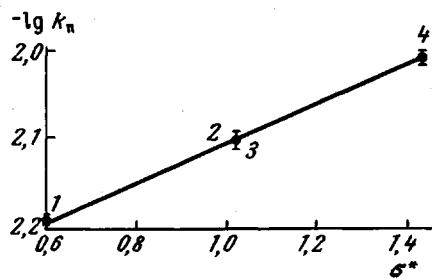


Рис. 2

Введение полярной трифторметильной либо гептафторметильной группы в ароматический радикал в *мета*-положение к кремнию приблизительно одинаково увеличивает скорость полимеризации органоциклотрисилоксанов. Длина полярного радикала в фенильном заместителе у атома кремния практически не оказывает влияния на скорость полимеризации. Эти данные согласуются с результатами, полученными при рассмотрении реакционной способности [перфторалкил]арил]силанов по отношению к элек-

Таблица 1

Кинетика полимеризации метил[перфторалкил]арил]диметилциклотрисилоксанов под действием SiO_3Na ($4,11 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Циклотри- силоксан	$k_p \cdot 10^{-3}$ (мин ⁻¹) при T° , С				E_a , ккал/моль
	90	100	110	120	
МФС * [4]	—	6,44	—	—	15,6
МГС	—	7,69	12,62	20,72	14,5
МТС	4,45	7,86	13,71	—	16,3
МБС	—	9,65	—	—	—

* МФС — метилфенилтетраметилциклотрисилоксан.

трофильным реагентам [5]. При замещении в МФС фенильного радикала у атома кремния на 3,5-бис-(трифторметил) фенильный скорость анионной полимеризации возрастает еще больше.

На рис. 2 представлена линейная зависимость $\lg k_p$ для органоциклотрисилоксанов от индукционных констант заместителей Тафта σ^* . Корреляция, как видно из рисунка, очень хорошая (коэффициент корреляции $r=0,9975$). Значение реакционной константы $p=0,211$, как и в случае анионной полимеризации органоциклотрасилоксанов [1], невелико.

Таблица 2

Характеристики исходных соединений

Моно- мер	Т. кип., °C/тор	n_D^{20}	d_4^{20}	Брутто-формула	M^*	Элементный анализ *			
						C	H	F	Si
МТС	94—95/6—7	1,4401	1,1281	$C_{12}H_{19}F_3O_3Si_3$	354,3	40,66	5,75	16,70	23,90
					352,0	40,90	5,39	16,19	23,76
МГС	108—109,5/5—6	1,4070	1,2287	$C_{14}H_9F_7O_3Si_3$	448,5	37,43	4,50	30,10	18,60
					452,0	36,16	4,20	29,42	18,58
МВС	102,5—103/5	1,4058	1,2074	$C_{13}H_{18}F_6O_3Si_3$	423,2	37,60	4,60	27,30	19,85
					420,0	37,14	4,28	27,14	20,00

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Реакционная способность метил[(перфторалкил) арил]диметилцикло-трисилоксанов в реакции анионной полимеризации увеличивается с повышением электроотрицательности заместителя у атома кремния, что, по-видимому, связано с отрицательным индукционным эффектом этих групп. Стерический фактор в данном случае практически не оказывает влияния.

Низкое абсолютное значение реакционной константы, вычисленное по методу наименьших квадратов, по нашему мнению, может косвенно свидетельствовать о том, что активными центрами полимеризации являются ионные пары.

Экспериментальная часть

Характеристики исходных соединений приведены в табл. 2. Конверсию мономера определяли измерением времени прохождения ультразвука через реакционную массу по методике [3].

σ^* были вычислены по формуле $\sigma_{xCH_3}^* = \sigma_x^0 + 0,6$, где σ_x^0 — величина, характеризующая чисто индукционное влияние заместителя [6], r и p вычисляли по методу наименьших квадратов из эмпирических данных [6].

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

Поступила в редакцию
9 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Н. Н. Терентьев, Высокомолек. соед., A10, 1721, 1968.
2. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Т. М. Карасева, Н. В. Перцова, Высокомолек. соед., 8, 1252, 1966.
3. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
4. Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, Е. А. Чернышев, А. Г. Кузнецова, Высокомолек. соед., B15, 827, 1973.
5. Ю. А. Ларионова, Н. В. Козлова, А. И. Пономарев, А. Л. Клебанский, Ж. общ. химии, 42, 2477, 1972.
6. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Издво РГУ, 1966.