

УДК 541.64 : 547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ  
ТРИМЕТИЛСИЛАНОЛА

*Копылов В. М., Жинкин Д. Я., Приходько Ш. Л.,  
Гасанов А. М., Ковязин В. А.*

Исследована полимеризация гексаметициклотрисилоксана ( $D_3$ ) в присутствии триметилсиланола (ТМС), инициированная  $\alpha, \omega$ -бис-(тетраметиламмоний)диметилсилоксанолятом. Уравнение скорости расходования по каждому из реагентов и инициатору имеют первый порядок. На основании экспериментальных данных сделан вывод о том, что инициатор в реакционной системе находится в комплексе с ТМС и силоксанолами, образующимися в ходе реакции. За счет протон-катионного обмена внутри комплекса инициирующая система существует в виде двух форм – триметилсилоксанолятной и диметилсилоксанолятной. Взаимодействие этих форм комплекса с  $D_3$  приводит к двум конкурирующим реакциям – сополимеризации  $D_3$  с ТМС и гомополимеризации  $D_3$ .

Исследование реакции нуклеофильной полимеризации органоциклоксилоксанов, таких как гексаметициклотрисилоксана ( $D_3$ ), 1, 3, 5-триметил-1, 3, 5-трифенилциклотрисилоксана, октаметициклотетрасилоксана и 2, 2, 5, 5-тетраметил-1-окса-2, 5-дисилациклопентана, показало, что вводимые в реакционную смесь или попадающие в нее в виде примесей вода [1–6], органосилонолы [1, 2, 6] и спирты [1, 7] принимают активное участие в реакции, приводя к уширению ММР, к понижению молекулярной массы образующихся полимеров и к уменьшению скорости реакции. Предполагается, что одним из путей участия гидроксилсодержащих соединений в реакции полимеризации является реакция протон-катионного обмена протона гидроксильной группы с катионом инициатора [3, 6, 8, 9]. Однако этот механизм не может объяснить все особенности реакции полимеризации в присутствии гидроксилсодержащих соединений.

В настоящей работе проводили полимеризацию  $D_3$  в присутствии триметилсиланола (ТМС) с целью дальнейшего изучения механизма влияния гидроксилсодержащих соединений на данную реакцию.

Полимеризацию проводили в толуольном растворе при  $40^\circ$ ; в качестве инициатора использовали  $\alpha, \omega$ -бис-(тетраметиламмоний)диметилсилоксанолят. Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ГЖХ по изменению содержания реагентов в реакционной смеси. Концентрация  $D_3$  во всех опытах составляла 1,5 моль/л.

Вначале были определены константы скорости полимеризации  $D_3$  в отсутствие ТМС при концентрациях инициатора от  $0,6 \cdot 10^{-3}$  до  $3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л (всюду концентрация инициатора дана в пересчете на  $Me_4NOH$ ); они изменяются от  $19,8 \cdot 10^{-4}$  до  $98,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  прямо пропорционально изменению концентрации инициатора. Значения констант скоростей для каждой концентрации инициатора приведены в таблице.

Изучение полимеризации  $D_3$  в присутствии 0,5 моль/л ТМС и  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л инициатора показало, что ТМС принимает активное участие в реакции (кривые расходования  $D_3$  и ТМС приведены на рис. 1). Так как

Значения констант скоростей расходования  $D_3$  и ТМС в реакциях полимеризации и сополимеризации при  $40^\circ$

Опыт, №	$[I] \cdot 10^3$ , моль/л	$[D_3]_0$ , моль/л	$[TMC]_0$ , моль/л	$k_{D_3} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$k_{TMC} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>
1	0,6	1,5	—	19,8	—
2	1,0	1,5	—	30,6	—
3	2,0	1,5	—	64,0	—
4	2,7	1,5	—	88,5	—
5	3,0	1,5	—	98,7	—
6	3,0	1,5	0,003	97,0	—
7	3,0	1,5	0,012	87,0	—
8	3,0	1,5	0,019	15,5	—
9	3,0	1,5	0,025	11,1	—
10	3,0	1,5	0,051	7,7	—
11	3,0	1,5	0,100	5,6	94,0
12	3,0	1,5	0,128	4,6	75,0
13	3,0	1,5	0,250	4,7	40,0
14	3,0	1,5	0,790	4,4	8,4
15*	3,0	1,5	1,500	4,7	4,7
16	3,0	1,5	0,500	4,7	15,0
17	2,0	1,5	0,500	3,2	9,9
18	1,0	1,5	0,500	1,7	4,9

\* По ТМС значение константы сохраняется постоянным до 60%-ной инверсии, после чего она уменьшается, а по  $D_3$  константа постоянна до 95%-ной конверсии.

в данных условиях не наблюдалось образования гексаметилдисилоксана ( $M_2$ ), то очевидно, что ТМС может расходоваться только в реакции сополимеризации с  $D_3$ . Схему реакции можно представить следующим образом:



Анализ кинетических кривых показал, что уравнения скорости расходования для каждого из реагентов имеют первый порядок по концентрации соответствующего реагента (рис. 2) и могут быть описаны следующим образом:

$$W_{TMC} = -k_{TMC}[TMC] \quad (1)$$

$$W_{D_3} = -k_{D_3}[D_3] \quad (2)$$

Значения констант скоростей приведены в таблице. Сопоставление констант скоростей расходования ТМС в реакции сополимеризации с  $D_3$  и в реакции конденсации, которая имеет место в отсутствие  $D_3$ , показывает, что в одинаковых условиях (концентрация  $[TMC] = 0,5$  моль/л,  $[I] = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $40^\circ$ ) при сополимеризации ТМС расходуется в 41 раз быстрее, чем в реакции конденсации. Так, при сополимеризации с  $D_3$  константа скорости расходования ТМС равна  $150 \cdot 10^{-5}$ , а при конденсации до  $M_2 - 3,7 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>.

Как видно из таблицы, введение ТМС приводит к замедлению реакции и уменьшению константы расходования  $D_3$ . Этот факт, а также другие закономерности исследованной реакции наиболее обоснованно можно объяснить образованием комплекса концевой силоксанолятной группы растущей цепи с ТМС или силоксанолами (образующимися в ходе реакции), реакционная способность которого значительно ниже, чем у силоксанолята. На возможность образования комплексов силоксанолятов с гидроксилсодержащими соединениями указано в работах [6, 8–10]. Комплекс инициатора с ТМС или силоксанолами можно представить следующим образом:



Внутри комплекса возможен протон-катионный обмен, как это было показано на аналогичных системах [8, 9], приводящий к образованию триме-



На основании реакций (III) и (IV) можно получить уравнение скорости расходования ТМС

$$W_{\text{ТМС}} = -k_3[A][P] + k_{-3}[A][R] - k_4[B][P] + k_{-4}[B][R] \quad (3)$$

Если  $k_3 = k_4$ ,  $k_{-3} = k_{-4}$ , то

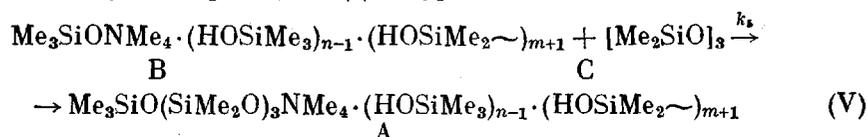
$$W_{\text{ТМС}} = -k_3[P]([A] + [B]) + k_{-3}[R]([A] + [B]) = -[I]_0(k_3[P] - k_{-3}[R]) \quad (4)$$

Так как содержание диметилсилоксанола [R] равно  $[\text{TМС}]_0 - [\text{TМС}]$ , то

$$W_{\text{ТМС}} = -[I]_0(k_3[\text{TМС}] - k_{-3}[\text{TМС}]_0 + k_{-3}[\text{TМС}]) = -[I]_0\{(k_3 + k_{-3})[\text{TМС}] - k_{-3}[\text{TМС}]_0\} \quad (5)$$

Согласно полученному уравнению, скорость расходования ТМС не зависит от текущей концентрации  $D_3$  и имеет первый порядок по ТМС. Во время реакции происходит постепенная замена триметилсиланольного лиганда в комплексе на диметилсилоксанольный, так как ТМС при сополимеризации превращается в диметилсилоксанол. Однако это не сказывается на каталитической активности комплекса, поскольку, как видно из рис. 1 и 2, даже тогда, когда практически весь ТМС вступил в реакцию, изменения константы скорости расходования  $D_3$  не происходит. На основании этого можно также предположить, что число лигандов в комплексе не изменяется.

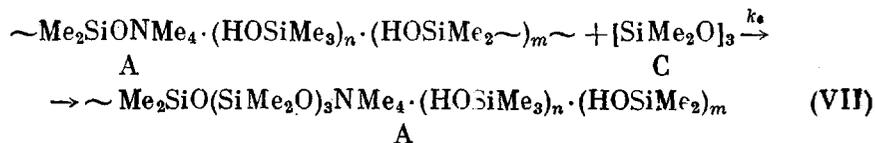
Расходование  $D_3$  происходит при взаимодействии с комплексами А и В. Комплекс В вступает в реакцию с  $D_3$  по уравнению



Таким образом, за счет взаимодействия  $D_3$  с комплексом В и последующей реакции обмена (по уравнению (II)) в образовавшемся комплексе А происходит необратимое превращение триметилсиланола с образованием диметилсилоксанола с концевой триметилсилокси-группой по схеме



т. е. сополимеризация  $D_3$  и ТМС. При взаимодействии  $D_3$  с комплексом А растет силоксановая цепь (реакция гомополимеризации  $D_3$ ) по уравнению



В начале реакции (когда концентрация комплекса В максимальная) преобладает сополимеризация, а в конце по мере накопления диметилсилоксанола и смещения равновесия в реакции (II) в сторону комплекса А — гомополимеризация. Константы скоростей реакций (V) и (VII), по видимому, очень мало отличаются друг от друга, так как на всем участке кинетической кривой константа скорости расходования  $D_3$  остается постоянной, т. е.  $k_5 = k_6 = k_{D_3}$ . Уравнение скорости расходования  $D_3$  имеет вид

$$W_{D_3} = -k_5[B][C] - k_6[A][C] = k'[C]([A] + [B]) = -k_{D_3}[C][I]. \quad (6)$$

Согласно полученному уравнению, скорость расходования  $D_3$  не зависит от текущей концентрации ТМС и имеет первый порядок по инициатору.

В соответствии с полученными уравнениями (5) и (6) скорости расходования  $D_3$  и ТМС должны иметь первый порядок по инициатору. С целью

проверки этого вывода была изучена сополимеризация при постоянных концентрациях  $D_3$  и ТМС и различных концентрациях инициатора. Значения констант скоростей расщедования  $D_3$  и ТМС приведены в таблице. Из рис. 3, *a* видно, что зависимости констант скоростей расщедования  $D_3$  (прямая 1) и ТМС (прямая 2) от концентрации инициатора линейны, что указывает на первый порядок по инициатору.

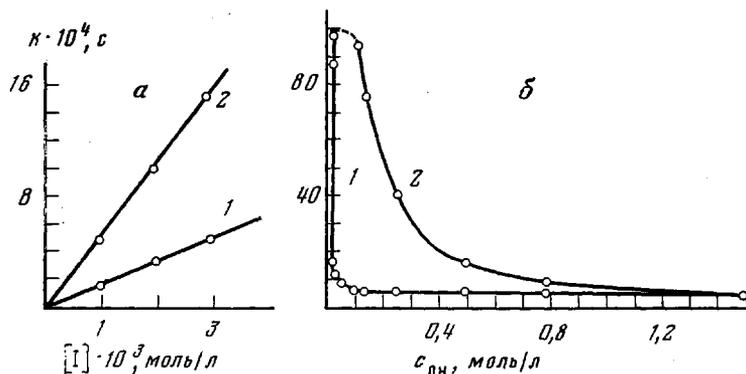


Рис. 3. Зависимость констант скоростей расщедования  $D_3$  (1) и ТМС (2) от концентрации инициатора (*a*) и гидроксилсодержащих соединений (*b*)

Из кинетической кривой расщедования  $D_3$  можно выделить составляющие, которые отвечают за реакции гомо- и сополимеризации, так как скорость сополимеризации совпадает со скоростью расщедования ТМС, а скорость гомополимеризации соответствует разнице между общей скоростью расщедования  $D_3$  и скоростью расщедования ТМС.

$$W_{\text{со}} = -k_s[D_3][B] = W_{\text{ТМС}} = -k_{\text{ТМС}}[\text{ТМС}] \quad (7)$$

$$W_{\text{гомо}} = -k_s[D_3][A] = W_{D_3} - W_{\text{ТМС}} = -k_{D_3}[D_3] + k_{\text{ТМС}}[\text{ТМС}] \quad (8)$$

На рис. 4 представлены зависимости изменения скоростей расщедования  $D_3$  (кривая 1), ТМС (кривая 2) и  $D_3$  в реакции гомополимеризации (кривая 3) от времени, рассчитанные для опыта 16 (таблица). Из рис. 4 видно, что скорость реакции гомополимеризации проходит через максимум. Это обусловлено двумя факторами: с одной стороны, происходит увеличение концентрации диметилсилоксанола, а следовательно, возрастает концентрация комплекса А, с другой — уменьшение концентрации  $D_3$ . Так как с увеличением концентрации комплекса А скорость должна возрастать, а с уменьшением концентрации  $D_3$  — уменьшаться, то наложение этих двух факторов и приводит к наблюдаемому виду зависимости скорости гомополимеризации от времени. Из уравнений (7) и (8) видно, что отношение скоростей гомо- и сополимеризации равно отношению концентраций комплексов А и В

$$\frac{W_{\text{гомо}}}{W_{\text{со}}} = \frac{W_{D_3} - W_{\text{ТМС}}}{W_{\text{ТМС}}} = \frac{-k_s[D_3][A]}{-k_s[D_3][B]} = l$$

$$[A] = \frac{l}{1+l}[I]_0; \quad [B] = \frac{1}{1+l}[I]_0$$

Так как отношение скоростей гомо- к сополимеризации находится из рис. 4 (кривые 2 и 3), то можно определить концентрации комплексов А и В. На рисунке приведены зависимости изменения концентрации комплекса А (кривая 4) и В (кривая 5) от времени. Из этих кривых видно, что в начале реакции присутствует в основном комплекс В, а в кон-

Так как комплексная форма инициатора менее реакционноспособна, чем исходная, то с увеличением в реакционной смеси концентрации гидроксилсодержащих соединений  $c_{OH}$  (равной  $[TMC]_0$ ) концентрации комплексов и число лигандов в комплексе возрастают до максимального и наблюдается уменьшение констант  $k_{D_3}$  и  $k_{TMC}$ . Для определения влияния  $c_{OH}$  на скорость расходования  $D_3$  и TMC была изучена кинетика сополимеризации при изменении концентрации TMC от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $1,5$  моль/л и концентрации инициатора  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Значения констант скоростей расходования  $D_3$  и TMC при данных условиях приведены в таблице. На рис. 3, б представлены зависимости  $k_{D_3}$  и  $k_{TMC}$  от  $c_{OH}$ . Из рисунка видно, что на кривой зависимости  $k_{D_3}$  от  $c_{OH}$  (кривая 1) можно выделить участок резкого уменьшения константы скорости при небольшом изменении начальной

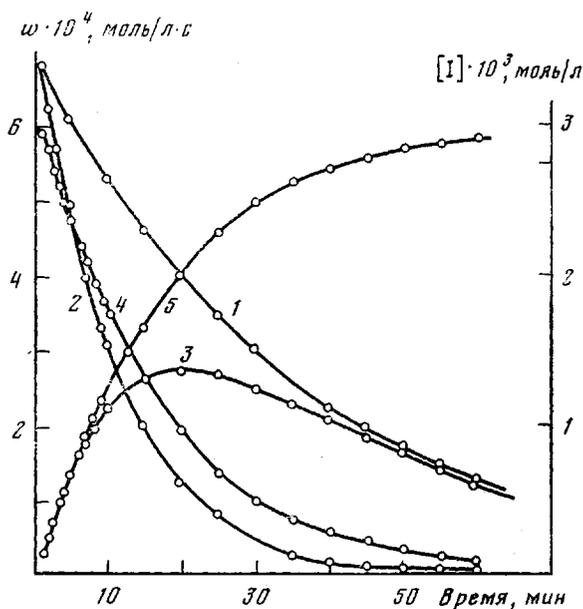


Рис. 4. Изменение во времени скорости расходования  $D_3$  (1) и TMC (2), скорости гомополимеризации  $D_3$  (3), концентрации инициатора в форме комплекса В (4) и А (5)

концентрации TMC, соответствующий изменению исходной концентрации TMC от  $0,003$  до  $0,019$  моль/л, и участок, где константа сохраняет постоянное минимальное значение при изменении начальной концентрации TMC от  $0,15$  до  $1,5$  моль/л.

Константа  $k_{TMC}$  также уменьшается с увеличением  $c_{OH}$  (рис. 3, б, кривая 2), но несколько медленнее, чем константа скорости расходования  $D_3$ . Это обусловлено, по-видимому, различной чувствительностью  $D_3$  и TMC к составу комплекса.

Участие в процессах полимеризации и сополимеризации инициатора в комплексной форме делает невозможной реакцию расщепления связи Si—O по механизму  $S_{N_2}Si$  через образование промежуточного четырехчленного комплекса. В этом случае, по нашему мнению, реакция идет по механизму  $S_{N_2}Si$  за счет атаки сольватированной нуклеофильной частицей (триметилсилокси- или диметилсилокси-анионом) атома кремния в  $D_3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Lee, O. K. Johannson, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 729, 1976.
2. C. L. Lee, O. K. Johannson, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 743, 1976.
3. К. А. Андрианов, В. М. Копылов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашвили, Высокомолек. соед., A18, 1714, 1976.
4. B. Suryanarayana, B. W. Pease, K. G. Maughan, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 1089, 1974.
5. B. Suryanarayana, B. W. Pease, K. G. Maughan, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 1109, 1974.
6. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, П. Л. Приходько, В. А. Темниковский, Тезисы доклада I Всесоюзного симпозиума «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений», Иркутск, 1977, стр. 264.
7. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Э. И. Хубулава, В. М. Копылов, Л. М. Хананашвили, Н. Н. Бравина, В. А. Темниковский, Докл. АН СССР, 222, 1339, 1975.
8. К. А. Андрианов, А. И. Чернышев, В. А. Темниковский, В. В. Ястребов, В. М. Копылов, Теорет. и эксперим. химия, 11, 678, 1975.
9. К. А. Андрианов, А. И. Чернышев, В. М. Копылов, П. Л. Приходько, С. Е. Есипов, Ж. общ. химии, 50, 1044, 1980.
10. К. А. Андрианов, П. Л. Приходько, В. М. Копылов, А. М. Гасанов, Л. М. Хананашвили, Ж. общ. химии, 49, 126, 1979.

---

### STUDY OF THE POLYMERIZATION OF HEXAMETHYLCYCLOTRISILOXANE IN THE PRESENCE OF TRIMETHYLSILANOL

*Kopylov V. M., Zhinkin D. Ya., Prikhod'ko P. L.,  
Gasanov A. M., Kovyazin V. A.*

#### Summary

The polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane ( $D_3$ ) in the presence of trimethylsilanol (TMS) initiated by  $\alpha,\omega$ -bis-(tetramethylammonium)dimethylsiloxanolate has been studied. The equation for the consumption rate has a first order towards each reactant and initiator. It is concluded from experimental data that the initiator in reaction system exists in the form of the complex with TMS and siloxanols formed during the reaction. As a result of proton-cation exchange inside the complex the initiating system has two forms — trimethylsilanolate and dimethylsiloxanolate. The interaction of these forms of the complex with  $D_3$  results in two competing reactions: copolymerization of  $D_3$  with TMS and homopolymerization of  $D_3$ .