

УДК 541.64:547.1'128

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА
 α, ω -бис-(тетраметиламмоний)
 ОЛИГОДИМИЛСИЛОКСАНОЛЯТОМ В ПРИСУТСТВИИ
 ТРИМЕТИЛСИЛАНОЛА**

Копылов В. М., Приходько Н. Л., Ковязин В. А.

Изучена роль триметилсиланола (TMC) в полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (D_3) под действием α, ω -бис-(тетраметиламмоний)олигодиметилсилоксанолята. В присутствии TMC за счет сольватации силанольных групп силанольным происходит образование комплексов, для которых характерно более низкое значение энергии активации E_a полимеризации D_3 , чем для α, ω -бис-(тетраметиламмоний)олигодиметилсилоксанолята. Наряду с сополимеризацией с D_3 TMC участвует в гомоконденсации и соконденсации с образующимися силоксанолами, которые идут значительно медленнее, чем сополимеризация. Гомо- и соконденсация наблюдаются только в тех случаях, когда $[TMC]_0 > [D_3]_0$, причем соконденсация преобладает при высоких значениях конверсии по D_3 . При $[TMC]_0 \leq [D_3]_0$ начальные скорости расходования TMC и D_3 равны.

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (D_3) инициированной α, ω -бис-(тетраметиламмоний)олигодиметилсилоксанолятом (TMAC) в присутствии триметилсиланола (TMC) [1–3].

Ранее [3] было показано, что TMC принимает участие в сополимеризации с D_3 за счет протон-cationного обмена между протоном TMC и концевой тетраорганоаммониевой группой инициатора с образованием триметилсиланолята тетраметиламмония, который и взаимодействует с D_3 . Уравнение скорости расходования D_3 как в реакции, инициированной TMAC, так и в реакции, инициированной TMAC в присутствии TMC, остается без изменений и имеет следующий вид: $w_{D_3} = -k_{D_3}[D_3]$. Однако значение k_{D_3} уменьшается при введении в реакционную смесь TMC. На основании этого было сделано предположение, что инициатор участвует в реакции в виде комплексов с гидроксилодержащими соединениями, состав и реакционная способность которых определяются начальной концентрацией TMC. Суммарная концентрация всех возможных комплексных форм инициатора может быть представлена следующим образом:

$$\begin{aligned} [TMAC]_0 &= [TMAC] + [TMAC][\sim SiOH] + \dots + [TMAC] \cdot n \cdot [\sim SiOH] = \\ &= [TMAC] + K_p [TMAC][\sim SiOH] + \dots + K_{p_1} \dots K_{p_n} [TMAC][\sim SiOH]^n = \\ &= [TMAC] \{1 + K_{p_1}[\sim SiOH] + \dots + K_{p_1} \dots K_{p_n}[\sim SiOH]^n\}, \end{aligned}$$

где K_p , K_{p_1} , ..., K_{p_n} – константы равновесия отдельных стадий образования комплексов; $[\sim SiOH]$ – концентрация силанольных групп в растворе. Значение $[TMAC]_0$ соответствует сумме силанольной и силоксанольных форм, так как ранее [3] на основании экспериментальных данных был сделан вывод о том, что активность этих форм и их комплексообразующая способность практически одинаковы. Суммарная скорость полимеризации D_3 будет выражаться следующей формулой:

$$w_{D_3} = -[D_3][TMAC] \{k_0 + k_1 K_{p_1}[\sim SiOH] + \dots + k_n K_{p_1} \dots K_{p_n}[\sim SiOH]^n\},$$

где k_0 , k_1 , ..., k_n – константы скоростей полимеризации для соответствующих комплексных форм инициатора. При среднем числе лигандов в комплексе Z уравнение скорости расходования D_3 можно выразить через начальные концентрации инициатора и силанольных групп

$$\begin{aligned} -\frac{d[D_3]}{dt} &= [D_3] \cdot [TMAC]_0 \times \\ &\times \frac{\{k_0 + k_1 K_{p_1}([TMC]_0 - Z[TMAC]_0) + \dots + k_n K_{p_1} \dots K_{p_n}([TMC]_0 - Z[TMAC]_0)^n\}}{1 + K_{p_1}([TMC]_0 - Z[TMAC]_0) + \dots + K_{p_1} \dots K_{p_n}([TMC]_0 - Z[TMAC]_0)}, \end{aligned}$$

где

$$k_{D_3} = [TMAC]_0 \times \frac{\{k_0 + k_1 K_{p1} ([TMC]_0 - Z[TMAC]_0) + \dots + k_n K_{pn} \dots K_{pn} ([TMC]_0 - Z[TMAC]_0)^n\}}{1 + K_{p1} ([TMC]_0 - Z[TMAC]_0) + \dots + K_{pn} \dots K_{pn} ([TMC]_0 - Z[TMAC]_0)^n} = k_{D_3}' [TMAC]_0$$

Из анализа этого уравнения следует, что в области малых значений $[TMC]_0$ с изменением соотношения $[TMC]_0 : [TMAC]_0$ должно происходить существенное изменение состава комплекса и значений наблюдаемой энергии активации (как при изменении $[TMC]_0$, так и $[TMAC]_0$).

Ранее было также показано, что при полимеризации D_3 в присутствии TMC реакция гомоконденсации TMC практически не идет. Однако при рассмотрении предполагаемого механизма сополимеризации TMC с D_3 не учитывали возможность вступления TMC в соконденсацию с концевыми силанольными группами, образующимися в результате сополимеризации.

В настоящей работе изучали взаимосвязь k_{D_3} и E_a с начальными концентрациями TMC и TMAC, а также выясняли роль соконденсации TMC с концевыми силоксанольными группами олигомеров, образующихся в ходе полимеризации D_3 , инициированной TMAC в присутствии TMC.

Полимеризацию проводили в толуольном растворе при 22–50°. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ по изменению содержания реагентов в реакционной смеси. Концентрация D_3 во всех случаях была 1,5 моль/л.

Изучение кинетики реакции при изменениях $[TMAC]_0$ от 0,001 до 0,005 моль/л, а $[TMC]_0$ от 0 до 1,5 моль/л показало, что при постоянных значениях $[TMC]_0$ в пределе до 0,2 моль/л зависимость k_{D_3} от $[TMAC]_0$ имеет нелинейный характер, что согласуется с предполагаемым изменением состава инициирующих комплексов (рис. 1, а). В отсутствие TMC или при $[TMC]_0 > 0,2$ моль/л наблюдается линейная зависимость k_{D_3} от $[TMAC]_0$, из чего следует, что в данных случаях состав инициирующего комплекса изменяется незначительно. В то же время на всем участке изменений концентраций инициатора или постоянном соотношении $[TMC]_0 : [TMAC]_0 = \alpha$ наблюдается линейная зависимость k_{D_3} от $[TMAC]_0$, что указывает на сохранение состава комплексов в этом случае и на большое значение константы равновесия реакции образования комплекса инициатор — гидроксилсодержащее соединение (рис. 1, б).

Полученная зависимость аналогична наблюдаемой при полимеризации 1,3,5- trimetil-1,3,5-tris-(3,3,3-трифторметил)-циклотрисилоксана, инициированной α,ω -дикалийолигометил-(3,3,3-трифторметил) силоксанолятом в присутствии ДМФ линейной зависимости константы скорости полимеризации цикла от концентрации инициатора при постоянных соотношениях [активатор] : [инициатор] [4]. Это также подтверждает предположение о комплексной природе воздействия силанола на инициатор.

Сольватация силанолятных групп силанольными наряду с изменением каталитической активности приводит к существенному изменению наблюдаемой энергии активации E_a и предэкспоненты A_0 в уравнении Аррениуса, а также термодинамических параметров переходного состояния ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger в уравнении Эйринга. Так, с увеличением α происходит уменьшение E_a от 124 до 40 кДж/моль и A_0 от $1,5 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^3$ с⁻¹ (при 40°). В области постоянных малых значений $[TMC]_0$ (до 0,2 моль/л) величина E_a также изменяется с изменением $[TMAC]_0$ (таблица). Однако E_a не зависит от $[TMAC]_0$ при постоянных значениях α (рис. 2). Было найдено, что значения A_0 уменьшаются пропорционально уменьшению E_a (рис. 3); это указывает на общий характер причин, приводящих к изменению E_a и A_0 .

Значения ΔH^\ddagger уменьшаются от 121 до 37 кДж/моль и ΔS^\ddagger от 102 до –121 Дж/град·моль (при 40°) с увеличением α . В то же время с увеличением α величины ΔG^\ddagger возрастают, что указывает на повышение потенциального барьера для образования переходного состояния и на снижение каталитической активности катализатора. Увеличение значения ΔG^\ddagger обусловлено преобладанием возрастания энтропийного вклада над уменьшением ΔH^\ddagger .

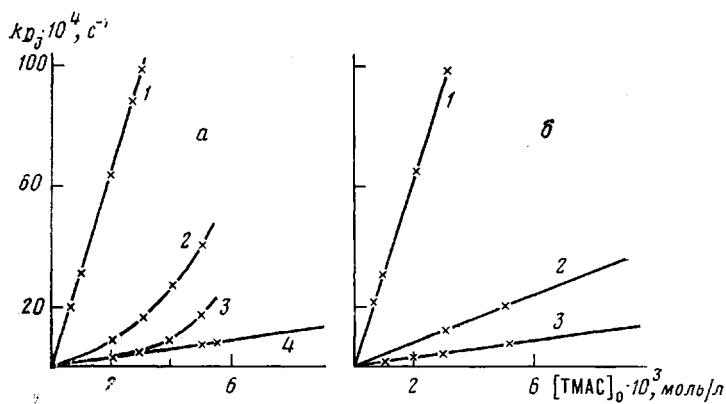


Рис. 1. Зависимость изменения k_{D_3} от $[TMAC]_0$ при $[TMC]_0=0$ (1); 0,025 (2); 0,1 (3); 0,5 моль/л (4) (а) и $\alpha=0$ (1); 8 (2); 166,7 (3) (б)

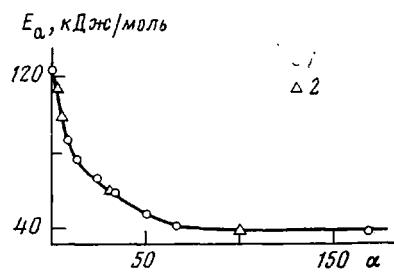


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость E_a от α . $[TMAC]_0=0,003$ (1) и 0,005 моль/л (2)

Рис. 3. Зависимость $\lg A_0$ от E_a

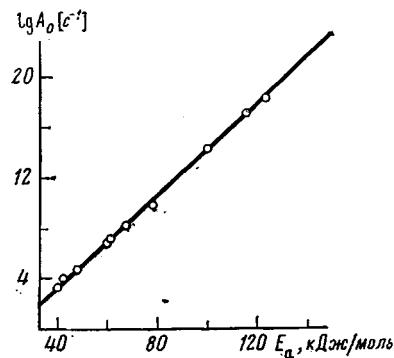


Рис. 3

Значительное понижение ΔH^\ddagger можно объяснить тем, что при сольватации силанолятных групп силанольными за счет больших размеров катиона, высокой ионности связи кислород — тетраорганоаммониевый катион в тетраорганоаммониевой силанолятной группе и способности силанолов сольватировать катион за счет электронодонорных свойств атома кислорода и анион за счет водородных связей процесс проходит с разрывом или разделением ионной пары. Это приводит к уменьшению энергии, затрачиваемой на разделение зарядов в промежуточном комплексе, что находится в соответствии с изменением величины ΔS^\ddagger , которое указывает на усложнение строения инициирующей частицы при образовании комплексов силанолятов с силанолами и на возрастание стерических трудностей при образовании переходного состояния.

Так как на наблюдаемые значения E_a , A_0 , ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger влияют самоассоциация инициатора и его ассоциация с силанолами, то эти величины не являются абсолютными для переходного состояния и поэтому они могут быть использованы только для расчета экспериментальных констант скоростей, а тенденция их изменения может служить для приблизительной оценки изменения характера процесса.

Влияние соконденсации ТМС с диметилсилоксанолами, образующимися при сополимеризации D_3 с ТМС, изучали при 40° в реакции, когда исходная концентрация ТМС (1,6 моль/л) значительно превосходила исходную концентрацию D_3 (0,5 моль/л). Из рис. 4 видно, что в ходе реакции наблюдается образование гексаметилдисилоксана (M_2). В начале реакции ТМС преимущественно расходуется на сополимеризацию с D_3 (за вычетом расхода ТМС на гомоконденсацию), так как кривая 4, показывающая разность между общей конверсией ТМС (кривая 1) и конвер-

**Кинетические и термодинамические параметры реакции полимеризации D_3 ,
инициированной ТМАС в присутствии ТМС**

$[TMCl]_0$, моль л	T°	$k_{D_3} \cdot 10^4$, с ⁻¹	k'_{D_3} , л моль ⁻¹ ·с	α	E_a , кДж/моль	A_0 , с ⁻¹	ΔH^\neq , кДж моль	ΔS^\neq , Дж град·моль	ΔG^\neq , кДж моль
[TMAc]₀=0,003 моль/л									
0	40	98,5	3,29	0		$1,7 \cdot 10^{18}$	121,0	102	89
0	30	20,9	0,69	0	124	—	—	—	—
0	25	9,5	0,32	0		—	—	—	—
0	22	5,1	0,17	0		—	—	—	—
0,025	50	35,7	1,19	8,3		—	—	—	—
0,025	40	11,7	0,39	8,3	88	$4,0 \cdot 10^{14}$	85,0	-31	94
0,025	30	4,2	0,14	8,3		—	—	—	—
0,040	50	24,0	0,80	13,3		—	—	—	—
0,040	40	8,7	0,29	13,3	78	$7,0 \cdot 10^9$	75,0	-62	95
0,040	30	3,6	0,12	13,3		—	—	—	—
0,072	50	16,5	0,55	24,0		—	—	—	—
0,072	40	6,8	0,23	24,0	67	$1,2 \cdot 10^8$	65,0	-99	96
0,072	30	3,0	0,10	24,0		—	—	—	—
0,100	50	13,0	0,43	33,3		—	—	—	—
0,100	40	5,9	0,29	33,3	50	$5,0 \cdot 10^6$	57	-124	96
0,100	30	2,9	0,10	33,3		—	—	—	—
0,150	50	9,0	0,30	50,0		—	—	—	—
0,150	40	4,8	0,16	50,0	48	$4,0 \cdot 10^4$	45	-164	97
0,150	30	2,8	0,09	50,0		—	—	—	—
0,200	50	8,2	0,27	66,7		—	—	—	—
0,200	40	4,7	0,16	66,7	42	$1,0 \cdot 10^4$	39	-182	97
0,200	30	2,8	0,09	66,7		—	—	—	—
0,500	50	7,5	0,25	168,0		—	—	—	—
0,500	40	4,7	0,16	168,0	40	$2,0 \cdot 10^3$	37	-191	97
0,500	30	2,8	0,09	168,0		—	—	—	—
1,500	50	7,5	0,25	500,0		—	—	—	—
1,500	40	4,7	0,16	500,0	40	$2,0 \cdot 10^3$	37	-191	97
1,500	30	2,8	0,09	500,0		—	—	—	—
[TMAc]₀=0,005 моль/л									
0,010	40	114,0	2,28	2,0	115	$1,7 \cdot 10^{17}$	113,4	90,0	88
0,010	30	27,5	0,55	2,0		—	—	—	—
0,010	22	7,9	0,16	2,0		—	—	—	—
0,025	50	138,0	2,76	5,0		—	—	—	—
0,025	40	41,0	0,82	5,0	101	$2,2 \cdot 10^{14}$	98	23	91
0,025	30	12,0	0,24	5,0		—	—	—	—
0,150	50	20,0	0,40	30,0		—	—	—	—
0,150	40	9,5	0,19	30,0	61	$1,2 \cdot 10^7$	58	-118	95
0,150	30	4,7	0,09	30,0		—	—	—	—
0,500	50	12,4	0,24	100,0		—	—	—	—
0,500	40	7,8	0,16	100,0	40	$3,0 \cdot 10^3$	37	-187	95
0,500	30	4,7	0,09	100,0		—	—	—	—

сий ТМС в M_2 (кривая 3), на начальном участке приближается к кривой 2, соответствующей конверсии D_3 . Расходование ТМС без образования M_2 при высокой конверсии D_3 можно объяснить протеканием соконденсации ТМС с силоксанолами. На этой стадии расход ТМС составляет 0,42 моль/л, что соответствует 84%-ной конверсии от возможного количества силоксанольных групп, которые могут образоваться. В соответствии с изложенным расходование ТМС осуществляется за счет сополиме-

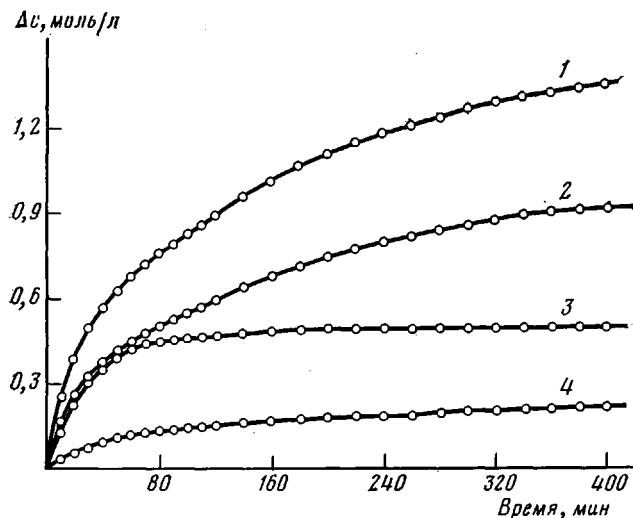


Рис. 4. Зависимость изменения концентраций компонентов во времени при 40° и $[TMC]_0=16$, $[TMAC]_0=0,003$, $[D_3]=0,5$ моль/л: 1 – расходование ТМС; 2 – расходование ТМС без превращения в M_2 ; 3 – расходование D_3 ; 4 – превращение ТМС в M_2

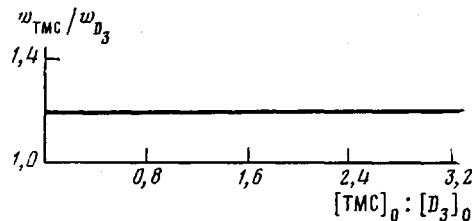
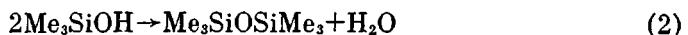


Рис. 5. Зависимость отношения начальных скоростей расходования ТМС и D_3 от соотношения $[TMC]_0 : [D_3]_0$

ризации (1), гомоконденсации (2) и соконденсации с диметилсилоxанолами, образующимися в ходе реакции сополимеризации (3)



На основании результатов, полученных ранее [3] и изложенных выше, следует, что гомоконденсация и соконденсация идут значительно медленнее, чем сополимеризация. Гомоконденсация имеет место, если $[TMC]_0 > [D_3]_0$, а соконденсация наблюдается при этом же условии, но в случае высоких конверсий по D_3 , когда образуются значительные количества диметилсилоxанолов. Преимущественное протекание сополимеризации подтверждается равенством начальных скоростей расходования D_3 и ТМС при различных $[D_3]_0$ и $[TMC]_0$ (после поправки на скорость гомоконденсации в тех случаях, когда $[TMC]_0 > [D_3]_0$) независимо от соотношения $[TMC]_0 : [D_3]_0$ (рис. 5).

Таким образом, полученные данные указывают на то, что сополимеризация D_3 с ТМС в наименьшей степени осложняется гомоконденсацией и соконденсацией в начале реакции и при $[TMC]_0 < [D_3]_0$.

В работе использовали D_3 хроматографически чистый и осушенный кипячением и последующей ректификацией над C_6H_6 . Толуол абсолютизировали кипячением над металлическим натрием. ТМС получали по известной методике [5] и осушали над прокаленным сульфатом натрия. ТМАС синтезировали по известной методике [6]. Растворы готовили в мерной колбе и термостатировали при 20°.

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (колонка 3000×4 мм, неподвижная фаза 10% SE-30 на хромосорбе W). Реакции вели в термостате, который поддерживал температуру с точностью $\pm 0,1^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андреанов К. А., Хананашвили Л. М., Копылов В. М., Приходько П. Л., Терниковский В. А.* В кн.: Тезисы докладов на I Всесоюзном симпозиуме по строению и реакционной способности кремнийорганических соединений. Иркутск, 1977, с. 264.
2. *Приходько П. Л., Ковязин В. А., Копылов В. М.* В кн.: Тезисы докладов на V Всесоюзной конференции по химии и применению кремнийорганических соединений. М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 242.
3. *Копылов В. М., Жинкин Д. Я., Приходько П. Л., Гасанов А. М., Ковязин В. А.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 651.
4. *Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Федосеева Н. Н.* Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 3, с. 647.
5. *Андреанов К. А.* Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968, с. 210.
6. *Андреанов К. А., Ногайдели А. И., Хубулава Э. И., Копылов В. М., Хананашвили Л. М., Колчина А. Г., Сычева Н. Г.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2619.

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

Поступила в редакцию
15.V.1981

POLYMERIZATION OF HEXAMETHYLCYCLOTRISSILOXANE BY α, ω -bis-(TETRAMETHYLAMMONIUM) OLIGODIMETHYLSILOXANOLATE IN THE PRESENCE OF TRIMETHYLSILANOL

Kopylov V. M., Prikhod'ko P. L., Kovayzin V. A.

Summary

The role of trimethylsilanol (TMS) in the polymerization of hexamethylcyclotri-siloxane (D_3) under the action of α, ω -bis-(tetramethylammonium) oligodimethylsilo-xanolate (TMAS) has been studied. In the presence of TMS as a result of solvation of silanolate groups by silanol ones the formation of complexes proceeds characterized by lower value of the energy of activation of polymerization of D_3 comparing with TMAS. Besides the copolymerization with D_3 TMS takes part in homocondensation and cocondensation with formed siloxanols proceeding much slower than copolymeriza-tion. Homo- and cocondensation are observed only at $[TMS]_0 > [D_3]_0$, cocondensation predominates at high values of conversion towards D_3 . At $[TMS]_0 \leq [D_3]_0$ the initial rates of consumption of TMS and D_3 are equal.