

УДК 541.64:547.1'128

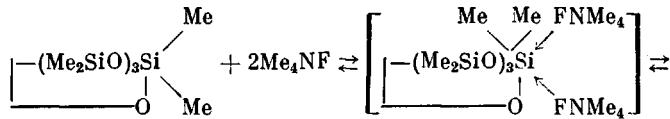
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА
ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЙФТОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ
ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Приходько П. Л., Копылов В. М., Тартаковская Л. М.,
Жданов А. А.*

При полимеризации гексаметилциклотрисилоксана, катализируемой тетраметиламмонийфторидом, в присутствии триметилсиланола и воды реакция имеет первый порядок по гексаметилциклотрисилоксану. Значение константы скорости в зависимости от мольного соотношения гидроксилсодержащего соединения и катализатора проходит через максимум. Предполагается, что такой характер зависимости обусловлен влиянием процессов сольватации на активность тетраметиламмонийфторида и образующихся в ходе реакции силоксанолятных тетраметиламмониевых групп, а также на соотношение этих компонентов в реакционной среде. Показано, что триметилсилонал принимает активное участие в реакции, вступая во взаимодействие с гексаметилциклотрисилоксаном и продуктами его полимеризации.

Исследование анионной полимеризации органоциклоксилоксанов показало, что особая роль в этой реакции принадлежит гидроксилсодержащим соединениям (воде, силанолам, спиртам). В присутствии таких соединений наблюдается уменьшение ММ образующегося полимера, изменение природы концевых групп и кинетики реакции [1–4]. Характер влияния гидроксилсодержащих соединений на кинетику реакции зависит от их концентрации и типа используемого катализатора. Так, при полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (D_3) в присутствии триметилсиланола (TMC) [2] и 2,4,6-триметил-2,4,6-трифенилциклоксилоксана (A_3) в присутствии воды [3], катализируемой полидиметилсиликсанолятами тетраметиламмония (TMAC), уменьшается скорость реакции, а при полимеризации A_3 пиперидином в присутствии воды [4] она возрастает. Указанные различия обусловлены особенностями взаимодействия каждого из катализаторов с гидроксилсодержащими соединениями.

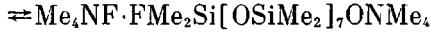
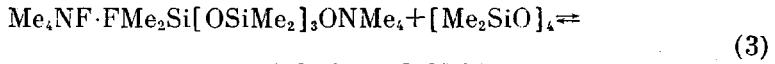
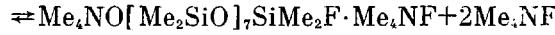
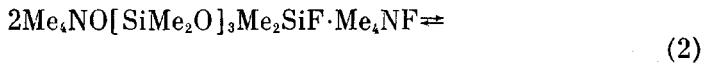
Поэтому представляло интерес выявить характер влияния гидроксилсодержащих соединений на кинетику полимеризации органоциклоксилоксанов, катализируемую тетраметиламмонийфторидом (TMAF), для которого механизм каталитического действия существенно отличается от рассмотренных выше катализаторов. Ранее [5] в результате изучения реакции полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (D_4), катализируемой TMAF (использованного в виде 0,3%-ного раствора в ДМФ), было найдено уравнение скорости реакции ($w = -k_{D_4} [D_4] \cdot [TMAF]_0^2$) и предложена схема реакции. В соответствии со схемой на начальной стадии реакции происходит образование промежуточного шестикоординационного комплекса за счет взаимодействия двух молекул TMAF с одним из атомов кремния D_4 , распадающегося с расщеплением связи Si—O в цикле и образованием линейной молекулы, на одном конце которой находится тетраметиламмонийсиликсанолятная группа, а на другом диметилдифторосилоксигруппа в комплексе с молекулой TMAF





где $\text{Me}=\text{CH}_3$.

Дальнейший рост цепи может происходить за счет конденсации концевых силанолятных и фторсилильных групп в двух разных молекулах или за счет взаимодействия тетраметиламмонийдиметилсилоксанолятной группы с D_3



Для изучения влияния гидроксилсодержащих соединений был выбран D_3 , который позволяет проводить реакцию в мягких условиях, а в ка-

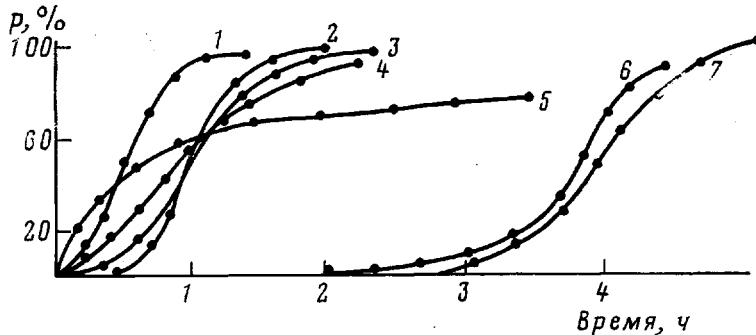
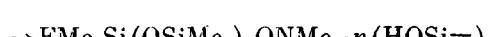
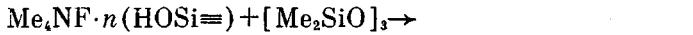
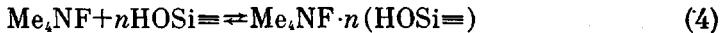


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при полимеризации D_3 , катализируемой ТМАФ. $[\text{TMC}]_0=0,051$ (1), 0,04 (2), 0,10 (3), 0,21 (4), 0,50 (5), 0,005 (6), 0 моль/л (7); $[\text{D}_3]=1,5$ моль/л; $[\text{TMAF}]_0=0,0042$ моль/л; 40 (1-6) и 60° (7)

честве гидроксилсодержащих соединений — ТМС и вода. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ по изменению содержания реагентов в реакционной смеси.

В отсутствие гидроксилсодержащих соединений полимеризация D_3 ($[\text{D}_3]=1,5$ моль/л, $[\text{TMAF}]_0=4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) начинается только при 60° и имеет индукционный период 3 ч. В присутствии ТМС полимеризация D_3 идет уже при 40°, при этом в начале реакции имеется индукционный период, продолжительность которого уменьшается с увеличением начальной концентрации ТМС (рис. 1). Отсутствие в продуктах реакции высших циклов свидетельствует о том, что в выбранных условиях реакция носит неравновесный характер. На кинетическом участке кривых реакция имеет первый порядок по текущей концентрации цикла ($w=-k_{d_3}/[\text{D}_3]$). Значения k_{d_3} проходят через максимум в зависимости от мольного соотношения $[\text{SiOH}]_0 : [\text{TMAF}]_0$, которое соответствует $[\text{TMC}]_0 : [\text{TMAF}]_0 = \alpha_{on}$. Так, при изменении значения α_{on} от 1,1 до 11 наблюдается увеличение значения k_{d_3} от $6,5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ до $9,0 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, а при дальнейшем увеличении значения α_{on} наблюдается снижение скорости реакции: $k_{d_3} = -3,7 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ при $\alpha_{on}=44$ (рис. 2).

Понижение температуры начала реакции и уменьшение индукционного периода с увеличением $[\text{TMC}]_0$ можно объяснить увеличением активности катализатора на начальной стадии за счет его сольватации. Начальную стадию реакции можно представить следующим образом:



где $\text{HOSi} \equiv -\text{Me}_3\text{SiOH}$ (в начале реакции) или $\sim \text{OSiMe}_2\text{OH}$ (в конце реакции).

Дальнейший рост цепи по аналогии с ранее предложенным механизмом полимеризации органоциклюсилоxсанов в присутствии ТМАФ возможен за счет конденсации сольватированных концевых тетраметиламмо-

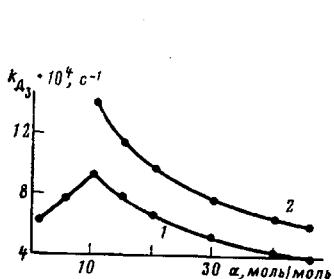


Рис. 2

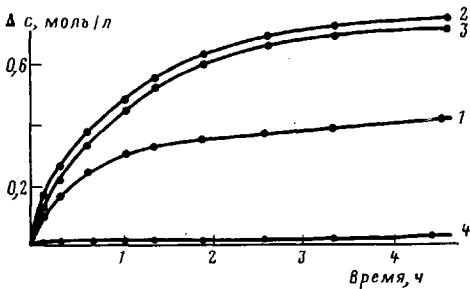
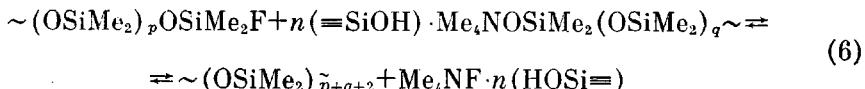


Рис. 3

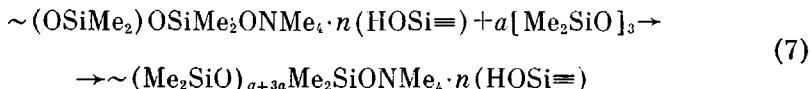
Рис. 2. Зависимость k_{D_3} от α при полимеризации D_3 , катализируемой ТМАФ (1) и ТМАС (2) в присутствии ТМС. $[D_3]_0=1,5$, [ТМАФ]₀=0,0042, [ТМАС]₀=0,0042 моль/л

Рис. 3. Изменение концентрации D_3 (1), ТМС (2), разности изменения концентрации ТМС и M_2 (3) и M_2 (4) при полимеризации D_3 , катализируемой ТМАФ в присутствии ТМС. $[D_3]_0=0,5$, [ТМС]₀=1,5, [ТМАФ]₀=0,0042 моль/л, 40°

нийдиметилсилоxсанолятных групп с диметилфторсилоxсигруппами, принадлежащими разным молекулам



или за счет взаимодействия концевой силанолятной группы с молекулами D_3



Так как активность тетраметиламмонийдиметилсилоxсанолятной группы во много раз выше активности ТМАФ (при 60° $k_{D_3}=3,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в случае ТМАФ и 0,25 с^{-1} в случае ТМАС при концентрации четвертичных аммониевых групп 0,0042 г-экв/л), можно предположить, что роль реакции (7) весьма велика.

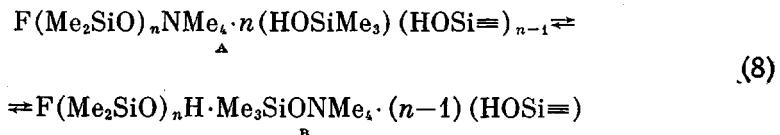
Экстремальный характер зависимости k_{D_3} от $\alpha_{\text{ОН}}$ можно объяснить тем, что сначала за счет сольватации увеличивается концентрация образующихся по реакции (5) активных силанолятных групп, а последующее уменьшение скорости реакции происходит за счет уменьшения активности силанолятных групп при увеличении степени сольватации их гидроксилсодержащими соединениями, как это было показано ранее при использовании ТМАС [2].

Определяющее влияние процесса сольватации силанолятных групп на активность катализатора при $\alpha_{\text{ОН}} \geq 11$ подтверждается также тем, что зависимость изменения k_{D_3} в интервале значений $\alpha_{\text{ОН}}=11-44$ носит аналогичный характер для ТМАФ и ТМАС (рис. 2). Однако значения k_{D_3} в присутствии ТМАФ в 1,5 раза ниже, чем в присутствии ТМАС. Это может быть обусловлено более низкой концентрацией силанолятных групп при использовании ТМАФ, так как за счет реакций (6) и (9) часть катализатора существует в виде ТМАФ, который проявляет более низкую активность по отношению к органоциклюсилоxсану.

ТМС принимает также активное участие в реакции взаимодействия с D_3 , что видно по уменьшению его концентрации в ходе реакции. Так, при реакции, когда $[D_3]_0$ больше [ТМС]₀ в 3 раза ($[D_3]_0=1,5$, [ТМС]₀=0,5, [ТМАФ]₀=0,0042 моль/л), реакция имеет первый порядок по текущей концентрации ТМС (рис. 3) и значение k_{TMCS} в 3 раза больше, чем k_{D_3} .

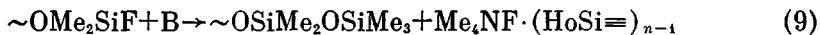
($k_{\text{TMC}} = 12,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_{D_3} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$), что указывает на одинаковые начальные скорости расходования D_3 и ТМС. Гексаметилдисилоксан (M_2) в продуктах реакции отсутствует. Это указывает на преимущественное протекание реакции взаимодействия D_3 с ТМС на начальной стадии реакции.

Участие ТМС в реакции точно так же, как и при полимеризации D_3 , катализируемой ТМАС [2], возможно за счет процессов протон-катионного обмена внутри комплекса А (образующегося по уравнению (5)) с образованием тетраметиламмонийтриметилсиланолятного комплекса В



и последующего вступления его в реакцию с D_3 .

При полимеризации D_3 , когда $[D_3]_0$ меньше $[\text{TMC}]_0$ в 3 раза ($[D_3]_0 = 0,5$, $[\text{TMC}]_0 = 1,5$, $[\text{TMAF}]_0 = 0,042 \text{ моль/л}$), начальная скорость расходования D_3 меньше начальной скорости расходования ТМС в 1,4 раза. В этом случае наблюдается также образование незначительных количеств M_2 . Поэтому отношение начальных скоростей определяли после вычитания расходования ТМС на образование M_2 . В связи с этим можно сделать вывод о том, что расходование ТМС в данном случае происходит не только за счет взаимодействия с D_3 , но и за счет взаимодействия с продуктами полимеризации D_3 . Так же как и в случае ТМАС, это возможно за счет протекания процессов конденсации внутри ассоциатов А и В при взаимодействии силанолятных и силанольных компонентов ассоциата. Следует отметить, что в случае ТМАС этот процесс протекает значительно медленнее, чем при использовании ТМАФ. Это обусловлено тем, что в отличие от ТМАС при катализе ТМАФ возможен еще один путь вступления ТМС в реакцию посредством соконденсации сольватированной молекулы $\text{Me}_3\text{SiONMe}_4$ в ассоциате В с диметилфторосилоксигруппой, образующейся по уравнению (5)



При полимеризации D_3 , катализируемой ТМАФ (в виде 0,3% -ного раствора в ДМФ) в присутствии воды реакция имеет первый порядок по текущей концентрации цикла, а зависимость k_{D_3} от соотношения $[\text{H}_2\text{O}]_0$: $[\text{TMAF}]_0 = \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ также носит экстремальный характер (рис. 4). Максимальное значение k_{D_3} наблюдается при $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 2,0$, что соответствует $\alpha_{\text{OH}} = 4$. Уменьшение значения α_{OH} в точке максимума от 11 до 4 при переходе от ТМС к H_2O можно объяснить влиянием ДМФ. Как и в случае ТМС, влияние воды связано с сольватацией катализатора, что согласуется с литературными [6], согласно которым тетраоргanoаммонийфториды в присутствии воды образуют чрезвычайно прочные гидраты, содержащие от 1 до 3 молекул воды. При этом сольватированные ионы F^- ведут себя как достаточно сильные нуклеофилы. Отмечается также, что в присутствии больших количеств воды активность F^- падает [7].

Активное участие воды в реакции подтверждается уменьшением молекулярной массы образующегося полимера. Так, при $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ и 10 и 85%-ной конверсии D_3 в полимер для образующихся полимеров $[\eta] = 0,34$ и $0,24 \text{ дL/g}$ соответственно (определенено в толуоле при 25°).

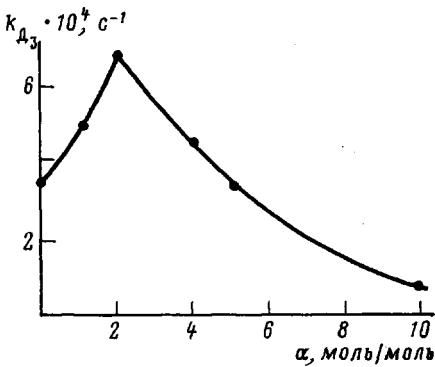


Рис. 4. Зависимость k_{D_3} от α при полимеризации D_3 , катализируемой ТМАФ в присутствии воды. $[D_3]_0 = 1,2$, $[\text{TMAF}] = 0,0003 \text{ моль/л}$, 50°

Таким образом, проведенное исследование показало, что в присутствии гидроксилсодержащих соединений изменение катализитической активности ТМАФ в реакции полимеризации существенно отличается от изменения катализитической активности ТМАС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Копылов В. М., Жинкин Д. Я., Приходько П. Л., Гасанов А. М., Ковязин В. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 651.
2. Копылов В. М., Приходько П. Л., Ковязин В. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1751.
3. Андрианов К. А., Копылов В. М., Темниковский В. А., Хананашили Л. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1714.
4. Андрианов К. А., Хубулава Э. И., Копылов В. М., Темниковский В. А., Ногайдели А. И., Хананашили Л. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 3, с. 614.
5. Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Жданов А. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 239.
6. Gennik I., Harmon K. M., Hartwig J. Inorgan. Chem., 1977, v. 6, № 9, p. 2241.
7. Рожков И. Н., Кнуниянц И. Л. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 3, с. 614.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
26.IV.1983

POLYMERIZATION OF HEXAMETHYLCYCLOTRISSILOXANE BY TRIMETHYLAMMONIUM FLUORIDE IN THE PRESENCE OF HYDROXYL-CONTAINING COMPOUNDS

Prikhod'ko P. L., Kopylov V. M., Tartakovskaya L. M., Zhdanov A. A.

Summary

The reaction of polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane (HMCTS) catalyzed by tetramethylammonium fluoride (TMAF) in the presence of trimethylsilanol (TMS) and water has the first order towards HMCTS. The value of the rate constant as a function of molar ratio of hydroxyl-containing compound and catalyst has the maximum. Such type of this dependence is assumed to be a result of the effect of solvation processes of activity of TMAF and siloxanolate tetramethylammonium groups being formed during reaction as well as on the ratio of these components in reaction medium. TMS is shown to take active participation in the process reacting with HMCTS and products of its polymerization.