

Полученные данные по термодеструкции линейного поли-N-метилэтиленимина отличаются от известных [9] отсутствием деполимеризации полимера, что связано, по-видимому, с различными методами синтеза исследуемых полимеров: прямой полимеризацией N-метилэтиленимина в данной работе и метилированием линейного полиэтиленимина в работе [9].

Синтез поли-N-метилэтиленимина и условия ГЖХ-анализа продуктов термодеструкции на приборе ЛХМ-8МД описаны в работе [5]. Димер получали из N-метилэтиленимина и эфирата трехфтористого бора, взятых в соотношении 2:1, в ТГФ при использовании высоковакуумной техники заполнения ампул. Он представляет собой бесцветный аморфный продукт (т. пл. 17°). Найдено %: С 40,62; Н 8,54; N 15,50. $C_6H_{11}N_2BF_3$. Вычислено, %: С 39,57; Н 7,76; N 15,39. Термодеструкцию полимера проводили в откакумированных ампулах при 300° в течение 1 ч. Спектры ПМР регистрировали для растворов веществ в $CDCl_3$ на приборе ДА-601L (внутренний эталон тетраметилсилан). T_c определяли на приборе УИП-70. Термогравиметрические кривые снимали на электронных термовесах фирмы «Сетарам» в атмосфере гелия. Дифрактометрические кривые записаны на дифрактометре ДРОН-2. ММ определяли эбуллиоскопически и методом Арчибальда на ультрацентрифуге в метилэтилкетоне и абсолютном этаноле. Масс-спектры получали на приборе MS-30 («Кратос», Англия) с системой обработки данных DS-50 при ионизирующем напряжении 70 В в интервале температур системы прямого ввода пробы 50–400°.

Авторы благодарят Ю. С. Некрасова за участие в обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жук Д. С. В кн.: Полимерные амины: синтез мономеров, полимеризация и пути использования в народном хозяйстве. М.: ИНХС АН СССР, 1981.
2. Okanate Y., Kunitake T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 8, p. 1865.
3. Pshezhetskii V. S., Murtazaeva G. A., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 7, p. 581.
4. Saegusa T., Kobayashi S., Yamada A., Kashinura S. Polymer J., 1979, v. 11, № 1, p. 1.
5. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Городецкая Е. Ю., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 235.
6. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 230.
7. Мадорский С. Л. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 14.
8. Cornu A., Massot R. First supplement to compilation of mass spectral data. G. V.: Heyden and Son Limited, 1967, part A, p. 13.
9. Неделько В. В., Корсунский Б. Л., Дубовицкий Ф. И., Ананьина О. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1599.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
27.III.1983

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

УДК 541.64:247.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ФТОРИДОВ

Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Жданов А. А.

Известно, что ионные фториды проявляют высокую каталитическую активность, подобно типичным нуклеофильным катализаторам в реакциях кремнийорганических соединений: восстановления [1], дегидроконденсации [2] и гидролиза [3]. Показано также, что ионные фториды катализируют полимеризацию органоциклоксилоксанов [4].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей реакции полимеризации органоциклоксилоксанов в присутствии ионных фторидов.

Изучение каталитической активности ионных фторидов по отношению к различным органоциклоксиланам показало, что она сохраняется такой же, как и для других типов нуклеофильных катализаторов, и уменьшается в ряду $[\text{MePhSiO}]_3(\text{A}_3) > [\text{Me}_3\text{SiO}]_3(\text{D}_3) > [\text{Me}_2\text{SiO}]_4(\text{D}_4)$ при уменьшении относительной активности самих фторидов в ряду $\text{Me}_4\text{NF} \approx \text{Bu}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CsF} > \text{KF}$.

Так, если D_4 не полимеризуется в блоке в присутствии KF и CsF вплоть до 140° , то полимеризация A_3 в присутствии 0,05% KF наблюдается при 100° (конверсия через 60 ч составила 45%, $[\eta] = 0,18$ дл/г), а в

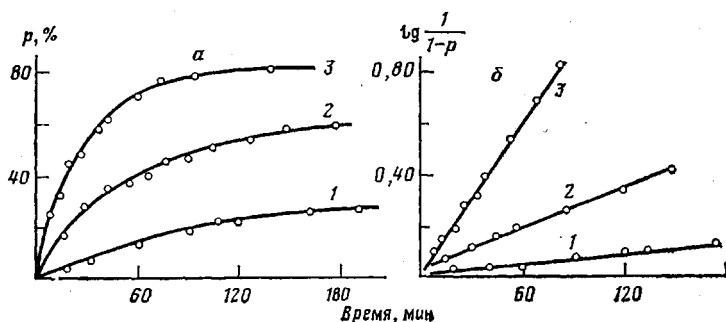


Рис. 1

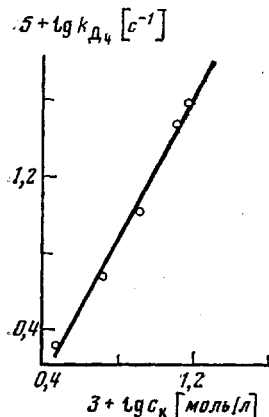


Рис. 2

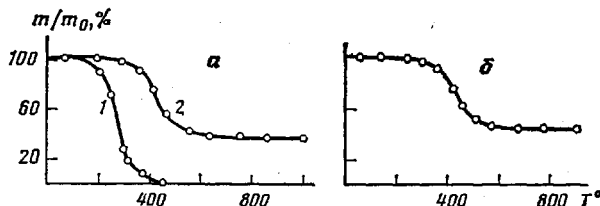


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость конверсии (а) и $\lg [1/(1-p)]$ (б) от времени при полимеризации D_4 , катализируемой 0,003 (1), 0,009 (2), 0,015% (3) Me_4NF

Рис. 2. Зависимость $\lg k_{\text{D}_4}$ от $\lg [\text{Me}_4\text{NF}]$ при полимеризации D_4 , катализируемой Me_4NF

Рис. 3. Изменение массы при ТГА полиметилфенилсилоксана, полученного полимеризацией A_3 в присутствии CsF (1 – не дезактивированного, 2 – дезактивированного триметилхлорсиланом) (а) и полидиметилсилоксана, полученного полимеризацией D_4 в присутствии Me_4NF и прогретого при $150^\circ/133$ Па в течение 6 ч (б)

присутствии 0,05 CsF при 50° (конверсия через 60 ч составила 73%, $[\eta] = 1,0$ дл/г). Полимеризация D_4 в присутствии 0,005% Me_4NF или $\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проходит за 3 ч при 100° (конверсия D_4 в полимер 84 и 82%, $[\eta]$ для пересажденных полимеров 1,25 и 1,21 дл/г соответственно). D_3 полимеризуется при этой же температуре в присутствии 0,005% Me_4NF за 30 мин, а A_3 за 3 мин (выход полимеров 96 и 83%, $[\eta]$ для пересажденных полимеров 0,92 и 0,85 дл/г соответственно).

Различия в реакционной способности органоциклоксиланов отчетливо проявляются также при сополимеризации D_4 и A_3 , взятых в мольном соотношении 1 : 1,33 в присутствии 0,005% Me_4NF при 100° . В начале реакции происходит полимеризация A_3 с образованием полиметилфенилси-

локсанового полимера и с выделением из реакционной смеси D_4 . Однако при дальнейшем проведении реакции D_4 вступает в реакцию и реакционная смесь становится однородной (выход полимерных продуктов после переосаждения 73% и $[\eta]$ для переосажденного полимера 2,7 дл/г). Образование однородного прозрачного полимера можно объяснить образованием сополимера, так как известно, что полидиметилсилоксан и полиметилфенилсилоксан не совмещаются друг с другом. Изучение состава фракций продуктов сополимеризации, выделенных дробным осаждением метанолом из толуольного раствора, методом ПМР-спектроскопии по соотношению интегральных интенсивностей протонов метильных и фенильных групп показало, что соотношение $N_{Me} : N_{Ph} = 1 : 1,7 \pm 0,1$, что соответствует соотношению звеньев $Me_2SiO : MePhSiO = 1 : 0,9 \pm 0,1$ и в пределах ошибки определения согласуется с исходным соотношением звеньев. Это указывает на образование статистического сополимера.

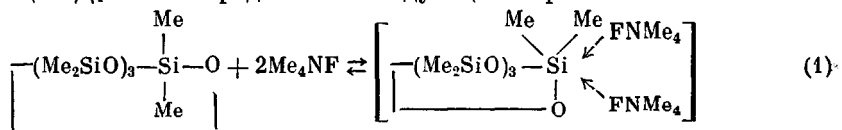
Активность фторидов значительно возрастает в присутствии ДМФ. Так, KF (1%) и CsF (1%) вызывают полимеризацию D_4 , растворенного в ДМФ (50%-ный раствор) при 100° (через 3 ч конверсия цикла в полимер составила 64 и 60%, а $[\eta]$ для переосажденных полимеров 0,82 и 0,63 дл/г соответственно). При использовании в качестве катализатора 0,3%-ного раствора Me_4NF (0,005% в пересчете на Me_4NF) в ДМФ при 100° реакция полимеризации до равновесного состояния проходит за 20 мин.

Более высокая каталитическая активность тетраалкиламмонийфторидов по сравнению со фторидами щелочных металлов обусловлена, по-видимому, их более высокой нуклеофильностью и растворимостью в реакционной среде.

Для выявления закономерностей реакции изучали кинетику полимеризации D_4 в блоке в присутствии различных количеств Me_4NF при 80° по изменению текущей концентрации D_4 (рис. 1, а). Me_4NF использовали в виде 0,3%-ного раствора в ДМФ. Реакции проводили таким образом, чтобы концентрация ДМФ оставалась постоянной и составляла 4,7% (соответствует максимальному количеству ДМФ, вводимому с катализатором) от массы D_4 .

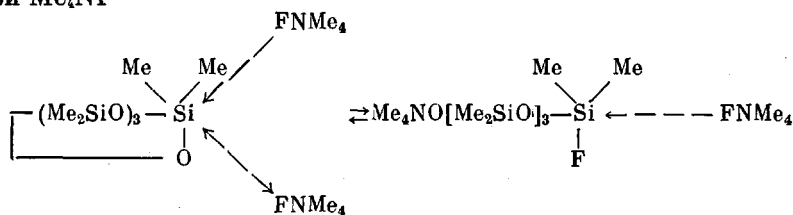
Из полученных результатов следует, что реакция имеет первый порядок по текущей концентрации D_4 (рис. 1, б) и второй по начальной концентрации катализатора (рис. 2). Уравнение скорости реакции имеет следующий вид $w = -k_d [D_4] \cdot [Me_4NF]^2$. Следует отметить, что в присутствии обычных нуклеофильных катализаторов порядок по катализатору не превышает единицы [5].

С нашей точки зрения, второй порядок по катализатору связан с образованием промежуточного комплекса с шестикоординационным атомом кремния, в котором принимают участие две молекулы катализатора. Это согласуется с кинетическими данными, полученными при изучении реакции дегидроконденсации органогидридсиланов со спиртами в присутствии Me_4NF [2], и с данными по взаимодействию кремнийорганических соединений с ионными фторидами и HF [6, 7], из которых следует, что образование соединений с шестикоординационным атомом кремния характерно для кремнийорганических соединений, и они обладают повышенной реакционной способностью по связи кремния с другими заместителями (в рассмотренных случаях по связям Si—C и Si—H). Начальную стадию реакции полимеризации D_4 можно представить следующим образом:



Далее происходит раскрытие цикла, входящего в комплекс, с образованием линейной молекулы, на одном конце которой находится силоксанолатная группа, а на другом — диметилфторсилоксигруппа в комплексе с мо-

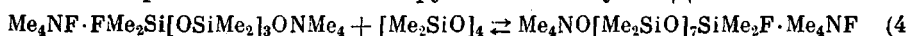
лекулой Me_4NF



Рост цепи, возможно, происходит за счет взаимодействия концевых групп, принадлежащих разным молекулам, что приводит к образованию связи $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ и выделению двух молекул катализатора



Параллельно с этим рост цепи возможен за счет взаимодействия силоксанолятной тетраметиламмониевой группы с молекулой D_4



Из данных ГЖХ низкомолекулярных продуктов полимеризации D_4 и A_3 следует, что наряду с реакцией полимеризации идут также процессы деполимеризации. Так, в продуктах полимеризации D_4 были обнаружены D_5 и D_6 , а в продуктах полимеризации A_3 — восьмичленные метилфенилциклосилоксаны.

Исследование полимеров, полученных полимеризацией органоциклосилоксанов в присутствии ионных фторидов, методом ТГА на воздухе показало, что в условиях термического воздействия характер процессов, протекающих в полимере, в значительной степени определяется природой катиона.

Фториды щелочных металлов (KF и CsF), присутствующие в полимере, при термическом воздействии на него катализируют процесс деполимеризации, снижая термическую стабильность полиорганосилоксанов. Деполимеризация идет, по-видимому, и за счет силоксанолятов, образующихся в процессе полимеризации (в соответствии со схемой реакции). Так, полиметилфенилсилоксан, полученный в присутствии CsF и отделенный от непрореагировавшего катализатора фильтрованием, подвергается полной деструкции при $280\text{--}300^\circ$ (рис. 3, а, кривая 1). Обработка этого полимера триметилхлорсиланом и последующее удаление избытка триметилхлорсилана приводит к увеличению термостабильности полимера (рис. 3, а кривая 2).

Для полидиметилсилоксана, полученного полимеризацией Me_4NF и прогретого в вакууме при 150° в течение 6 ч, начало потери в весе наблюдается при 350° ($\approx 3\%$) и конечные потери веса не превышают 62% (рис. 3, б). Аналогичную термоокислительную стабильность проявляет полидиметилсилоксан, полученный полимеризацией D_4 в присутствии $\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это указывает на низкую активность катализатора и концевых групп в процессе термоокислительной деструкции и связано с их распадом в процессе термообработки. Согласно лит. данным [8], Me_4NF и $\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являются термолабильными соединениями и разлагаются с образованием триметиламина и фтористого метила или гидрофторида трибутиламина и бутилена соответственно. Термический распад тетраорганоаммониевых групп, образовавшихся при реакции тетраорганоаммонийфторидов с органоциклосилоксанами, протекает в условиях термообработки в соответствии с данными работы [9]. Таким образом, проведенные исследования показывают, что ионные фториды являются эффективными нуклеофильными катализаторами полимеризации органоциклосилоксанов, и изучение их каталитической активности в этой реакции может представлять теоретический и практический интерес.

D_3 и D_4 очищали перегонкой на ректификационной колонке над CaH_2 . A_3 (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) очищали перегонкой и последующей перекристаллизацией из сухого гексана.

Кинетику полимеризации D_4 изучали методом отбора проб. Отобранные пробы растворяли в толуоле, содержащем 0,05% $(CH_3)_3SiCl$, и определяли содержание D_4 на хроматографе ЛХМ-3МД, колонка 2×004 м, твердая фаза — хромосорб W, жидкая фаза — SE-30 (10%), газ-носитель — гелий. Температура колонки 120° , скорость газа 3600 мл/ч.

Приведены вязкости 1%-ных растворов в толуоле при 20° .

ЛИТЕРАТУРА

1. Тартаковская Л. М., Макаров И. Г., Казакова В. М., Копылов В. М., Жданов А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 12, с. 2818.
2. Андрианов К. А., Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Семенцова Ж. Н. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, № 1, с. 112.
3. Corey E. J., Snider B. V. J. Amer. Chem. Soc., 1972, № 17, p. 6190.
4. Андрианов К. А., Тартаковская Л. М., Копылов В. М. А. с. 465931 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1980, № 16, с. 306.
5. Южелевский Ю. А., Казан Е. Г., Тимофеева Н. П., Далецкая Т. Л., Клебанский А. Л. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 183.
6. Muller R., Dathe Ch. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1965, B. 341, № 1, S. 41.
7. Muller R., Dathe Ch. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1965, B. 341, № 1, S. 49.
8. Gennik I., Harmon K. M., Hartwig J. Inorg. Chem., 1977, v. 16, № 9, p. 2241.
9. Андрианов К. А., Ногайдели А. И., Хубулава Э. И., Копылов В. М., Хананашвили Л. М., Колчина А. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2619.

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

Поступила в редакцию
26.IV.1983

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