

ны теоретическая кривая зависимости ($T_{\text{пл}}^{\circ} - T_{\text{пл}}$) от концентрации N_c сшивок, рассчитанная по формуле (3) (напомним, что принято $T_{\text{пл}}=T_{\text{к}}$), и соответствующие экспериментальные данные для сшитого ПЭ [1]. Теоретическая кривая построена в предположении: $T_{\text{пл}}^{\circ}=414,6$ К; $\Delta h=-2,8 \cdot 10^9$ эрг/см³; $\sigma_t^{\circ}=30$ эрг/см²; $qa=20$ А. Как видно, наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mandelkern L., Roberts D. E., Halpin J. C., Price F. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 46.
2. Roberts D. E., Mandelkern L. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 1091.
3. Эфрос А. А. Физика и геометрия беспорядка. М., 1982.
4. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966.
5. Bladovskaja S. G., Baranov V. G. // Acta Polymerica. 1983. V. 34. P. 385.

Ленинградское высшее училище
железнодорожных войск и военных
сообщений им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию
1.II.1988

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

УДК 541.64:547.1'128

ОСОБЕННОСТИ СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНОМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Копылов В. М., Приходько П. Л., Киреев В. В.,
Глазунова Н. Г., Хазанов И. И.

Реакции органосилоксанов с органоалкоксисиланами различной функциональности и тетраалкоксисиланами, катализируемые нуклеофильными или электрофильными реагентами и протекающие с перераспределением аллоксигрупп и силоксанных связей, представляют интерес для направленного синтеза различных мономерных и олигомерных соединений [1–4]. Эти реакции дают возможность менять в широких пределах состав продуктов в зависимости от функциональности органоалкоксисилана, природы заместителей у атома кремния, соотношения реагентов, катализатора и условий проведения реакции. Так, соолигомеризацией органоцикло-силиксанов (ОЦС) с диорганодиалкоксисиланами получены органосилоксанные олигомеры с концевыми аллоксигруппами [2]. В присутствии этилата калия метилтриметоксисилан взаимодействует с гексаметилциклотрисилоксаном (D_3) с высокой скоростью с образованием олигомерных продуктов теломеризации типа $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{OMe}$, а также продуктов их дальнейших превращений — диметилдиметоксисилана и линейных силоксанов с концевыми метоксигруппами [3]. Мономерные органоэтоксисиланы с различным числом этоксигрупп получены взаимодействием тетраэтоксисилана (ТЭОС) с органосилоксантами в присутствии нуклеофильных катализаторов [4].

В связи с доступностью, высокой реакционной способностью ТЭОС его взаимодействие с ОЦС представляет интерес для получения полифункциональных олигомерных органоалкоксисилоксанов. Однако при большом разнообразии возможных направлений реакции требуется тщательное изучение влияния различных факторов на направление процесса.

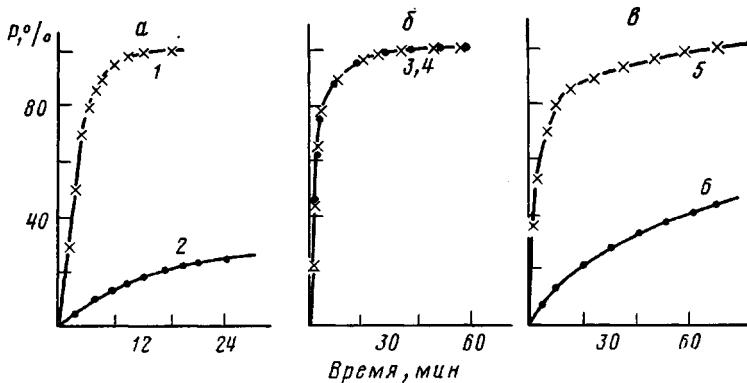


Рис. 1. Зависимости конверсии D_3 (1), D_4 (3, 6) и ТЭОС (2, 4, 5) при соолигомеризации D_3 (а) и D_4 (б, в) с ТЭОС, катализируемой ТМАС (а, б) и КОН (в). Здесь же на рис. 2: а: $[D_3]_0 = [TEOC]_0 = 0,6$, $[TMAC]_0 = 0,0017$ моль/л, 40° ; б: $[D_4]_0 = 1,8$, $[TEOC]_0 = 1,2$, $[TMAC]_0 = 0,0017$ моль/л, 80° ; в: $[D_4]_0 = 1,2$, $[TEOC]_0 = 2,2$, $[KOH]_0 = 0,1$ моль/л, 140°

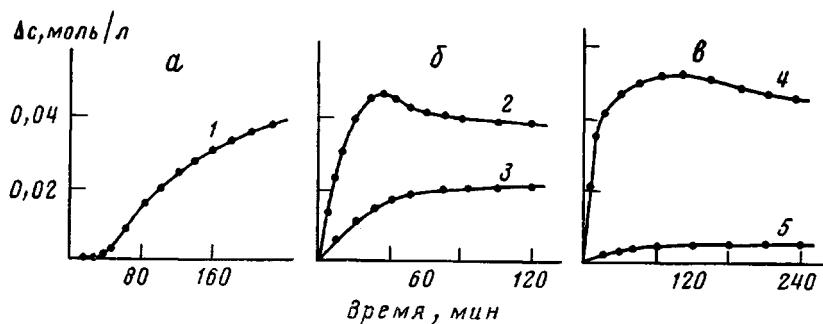


Рис. 2. Зависимости выхода ДМДС (1, 2, 4) и ТМДДС (3, 5) при соолигомеризации D_3 (а) и D_4 (б, в) с ТЭОС, катализируемой ТМАС (а, б) и КОН (в)

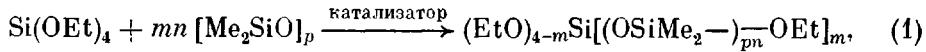
Настоящая работа посвящена изучению особенностей соолигомеризации ТЭОС с D_3 и октаметилциклотетрасилоксаном (D_4), катализируемой нуклеофильными реагентами, в качестве которых были использованы полидиметилсилоксан- α, ω -диолят тетраметиламмония (ТМАС), гидроокись калия и тетраметиламмония (ТМАГ).

Реакции соолигомеризации проводили с использованием в качестве растворителя ионана. Использовали хроматографически чистые ионан, ТЭОС и ОЦС, абсолютированные кипячением и перегонкой над гидридом кальция. Катализаторами служили 3%-ный раствор $Me_4NO(SiMe_2O)_4NMe_4$ (ТМАС) в толуоле, 30%-ный раствор Me_4NOH в этиловом спирте, порошкообразный КОН квалификации ч.д.а. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ по изменению состава реакционной смеси во времени. Катализатор вводили в реакционную смесь после ее термостатирования при заданной температуре. Реакцию проводили в атмосфере осущененного и очищенного от CO_2 инертного газа. Катализатор в отобранных пробах нейтрализовали 1%-ным раствором уксусной кислоты в толуоле.

При взаимодействии D_3 с эквимольными количествами ТЭОС в присутствии ТМАС ($[D_3]_0 = [TEOC]_0 = 0,6$; $[TMAC]_0 = 0,0017$ моль/л) в интервале температур $20-40^\circ$ D_3 расходуется значительно быстрее, чем ТЭОС. Так, если D_3 расходуется в течение 15 мин (при 20°) полностью, то ТЭОС за это же время убывает на 25% (рис. 1, а).

Более высокие скорости расхода D_3 возможны за счет теломеризации, включающей взаимодействие по нескольким этоксигруппам ТЭОС и на-

рашивание диметилсилоксановой цепи



где $p=3, 4$; $m=1-4$.

Расход D_3 имеет первый порядок по текущей концентрации D_3

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

и для ТЭОС второй суммарный порядок по текущим концентрациям D_3 и ТЭОС

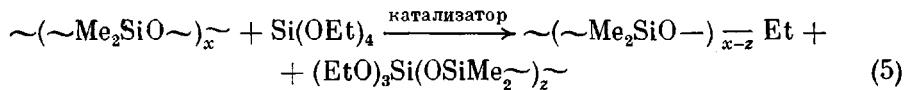
$$W_{\text{ТЭОС}} = -k_{\text{ТЭОС}}^I [D_3][\text{ТЭОС}] \quad (3)$$

Значения эффективных констант $k_{D_3}^I$ и $k_{\text{ТЭОС}}^I$ приведены в таблице. Полученные зависимости подтверждают предположение о расходовании D_3 и ТЭОС по уравнению (1), согласно которому скорость расходования D_3 зависит только от текущей концентрации D_3 . При выдерживании реакционной смеси в заданных условиях после израсходования D_3 наблюдается образование до 0,067 моля диметилдиэтилсилана (ДМДС) на 1 моль взятого ТЭОС (рис. 2, а). Образование ДМДС и одновременное незначительное уменьшение концентрации ТЭОС свидетельствуют о взаимодействии ТЭОС с продуктами теломеризации по концевой этоксидиметилсилоксигруппе. Однако низкое содержание ДМДС и незначительное изменение концентрации ТЭОС позволяет сделать вывод о том, что влияние этой реакции на состав продуктов мало. Основными продуктами являются тетрафункциональные соединения, образующиеся по уравнению (1).

При 100° D_3 даже при концентрации, вдвое большей, чем ТЭОС ($[D_3]_0 = 1,2$; $[\text{ТЭОС}]_0 = 0,6$; $[\text{TMAC}]_0 = 0,0017$ моль/л), вступает в реакцию в течение 1–2 мин, ТЭОС расходуется медленнее, и скорость реакции не зависит от текущей концентрации D_3 , так как ТЭОС расходуется и после исчезновения D_3 . В этом случае скорость расходования D_3 описывается ранее полученным уравнением (2). Для ТЭОС изменяется порядок реакции по сравнению с процессом при температурах $20-40^\circ$. Скорость реакции описывается уравнением первого порядка по текущей концентрации ТЭОС

$$W_{\text{ТЭОС}} = -k_{\text{ТЭОС}}^{II} [\text{ТЭОС}] \quad (4)$$

Это позволяет предположить, что в данном случае ТЭОС активно расходуется не только за счет взаимодействия с D_3 , но и с линейными силоксановыми фрагментами продуктов, образующихся по уравнению (1)



**Константы скоростей расходования D_3 и ТЭОС при их соолигомеризации, катализируемой ТМАС
($[D_3]_0 = 0,6$ моль/л; $[\text{ТЭОС}]_0 = 0,6$ моль/л; $[\text{TMAC}]_0 = 0,017$ моль/л)**

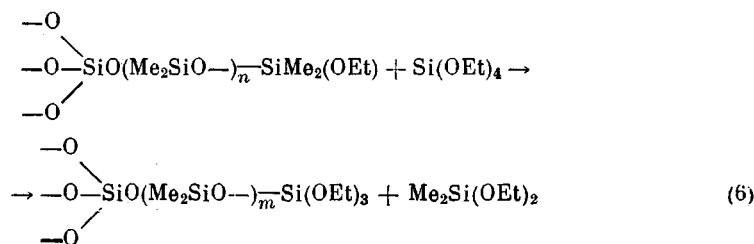
T°	$k_{D_3}^I \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{ТЭОС}}^I \cdot 10^4, \text{ л/моль}\cdot\text{с}$	$[\text{ДМДС}], \text{ моль/л}$
21	5,6	2,0	0,020
28	13,4	4,4	0,025
30	17,5	5,3	0,027
40	56,7	12,7	0,040

Примечание. $A_0 = 2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ для D_3 и $2,3 \cdot 10^9 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ для ТЭОС, $E_a = 93 \pm 3$ кДж/моль для D_3 и 73 ± 6 кДж/моль для ТЭОС.

В отличие от D_3 , при взаимодействии D_4 с ТЭОС, катализируемым ТМАС или ТМАГ ($[D_4]_0=1,8$; $[ТЭОС]_0=1,2$; $[ТМАС]_0=0,0017$ или $[ТМАГ]_0=0,0034$ моль/л), при 80° сореагенты расходуются практически полностью и одновременно (рис. 1, б). Скорости расходования D_4 и ТЭОС описываются уравнениями первого порядка (2) и (4) соответственно. Из этого следует, что при взаимодействии D_4 с ТЭОС расходование реагентов происходит за счет реакций, описываемых уравнениями (1) и (5). Близкие значения эффективных констант скорости расходования D_4 и ТЭОС показывают, что реакционная способность связи Si—O в силоксанах и ТЭОС близка.

Сопоставление процессов полимеризации D_3 и D_4 и соолигомеризации их с ТЭОС, катализируемых ТМАС, показывает, что в присутствии ТЭОС каталитическая активность ТМАС по отношению к D_3 уменьшается, а по отношению к D_4 возрастает. Так, если при полимеризации D_3 при 40° ($[D_3]_0=0,6$; $[TMAC]_0=0,0017$ моль/л) значение эффективной константы $k_{D_3}=10,9 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, то в присутствии 0,6 моль/л ТЭОС она уменьшается до $5,6 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$. При полимеризации D_4 при 80° ($[D_4]_0=1,8$; $[TMAC]_0=0,0017$ моль/л) значение $k_{D_4}=4,72 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$, а при введении 1,2 моль/л ТЭОС оно возрастает до $68,5 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$.

При взаимодействии ТЭОС с D_3 в присутствии ТМАС и с D_4 в присутствии ТМАС или ТМАГ при $80-100^\circ$ наблюдается образование значительных количеств ДМДС и тетраметилдиэтилсиликсана (ТМДДС) за счет перераспределения этоксигрупп и силоксановых связей в продуктах теломеризации (образующихся по уравнению (1)) или их взаимодействия с ТЭОС по уравнению (5). Так, в реакции D_4 с ТЭОС содержание ДМДС составляет 0,45 моль/л, ТМДДС – 0,27 моль/л при 100° , 0,4 и 0,18 моль/л при 90° , 0,26 и 0,18 моль/л при 80° соответственно, что эквивалентно участию 30, 26 и 20% этоксигрупп, вводимых с ТЭОС ($[TEOC]_0 = 1,2$; $[D_4]_0 = 1,8$; $[TMAC]_0 = 0,0017$ моль/л). В ходе реакции содержание ТМДДС постепенно возрастает, а ДМДС проходит через максимум: 0,53 моль/л при 100° , 0,45 моль/л при 90° и 0,32 моль/л при 80° (рис. 2, б). Более высокие скорости возрастания содержания ДМДС, чем ТМДДС, и прохождение его концентрации через максимум позволяет предположить, что ДМДС образуется преимущественно за счет взаимодействия ТЭОС с концевой этоксидиметилсиликсигруппой продуктов теломеризации



Это приводит к тому, что в ходе реакции возможно образование ДМДС в количестве, большем равновесного. За счет последующих реакций перераспределения этоксигрупп и силоксановых связей с участием ДМДС происходит уменьшение его концентрации после прохождения через максимум до равновесной. На основании полученных результатов видно, что при взаимодействии ТЭОС с D_3 и D_4 в присутствии ТМАС или ТМАГ функциональность (содержание активных этоксигрупп) продуктов реакции может изменяться от 2 до 6 и более при средней функциональности 4.

При взаимодействии D_4 с ТЭОС в присутствии КОН ($[КОН]_0=0,1$; $[D_4]_0=1,8$; $[ТЭОС]_0=1,2$ моль/л) расходование реагентов наблюдается с заметной скоростью при 140° и выше. ТЭОС вступает в реакцию значительно быстрее, чем D_4 (рис. 1, в). Когда ТЭОС практически полностью вступает в реакцию, D_4 расходуется лишь на 30% (140°). Однако рас-

ходование D_4 продолжается и после исчезновения ТЭОС до полного исчерпания. Быстрое расходование ТЭОС при незначительном расходовании D_4 свидетельствует о том, что скорость теломеризации по уравнению (1) значительно ниже, чем перераспределения этоксигрупп и силоксановых связей за счет взаимодействия продуктов теломеризации с ТЭОС по уравнениям (5) и (6). Глубина конверсии по D_4 возрастает до 70% к моменту полного исчерпания ТЭОС при увеличении концентрации ТЭОС от 1,2 до 2,2 моль/л и уменьшении концентрации D_4 от 1,8 до 1,2 моль/л.

В реакциях, катализируемых KOH, также наблюдается образование ДМДС и ТМДДС, которые составляют 0,35 (максимум 0,40) и 0,12 моль/л при $[D_4]_0 = 1,8$ моль/л и $[TЭОС]_0 = 1,2$ моль/л, а также 0,9 (максимум 1,0) и 0,14 моль/л при $[D_4]_0 = 1,2$ моль/л и $[TЭОС]_0 = 2,2$ моль/л соответственно (рис. 2, в). В точках максимума содержания ДМДС расход D_4 составляет 0,6 моль/л и ТЭОС – 2,1 моль/л для второго случая (рис. 1, в и 2, в). Расход этоксигрупп, вводимых с ТЭОС, на образование ДМДС и ТМДДС составляет 26% от общего количества. Сопоставление расхода D_4 с количеством диметилсилоксигрупп, пошедших на образование ДМДС и ТМДДС, показывает, что на начальном этапе реакции идет глубокая деструкция продуктов теломеризации с преимущественным образованием ДМДС и ТМДДС. Это подтверждается образованием гексаэтоксидисилоксана в результате предельной деструкции продуктов теломеризации.

При длительном проведении реакции, когда практически полностью исчертывается D_4 , наблюдается уменьшение содержания ДМДС и ТМДДС до равновесного. При этом оно приближается к содержанию этих продуктов в реакциях, катализируемых ТМАС или ТМАГ.

Наблюдаемые особенности взаимодействия D_4 с ТЭОС в присутствии KOH согласуются с данными работы [5], согласно которым в реакции ТЭОС с D_4 в присутствии KOH (при отгонке образующихся ДМДС и ТМДДС) может происходить образование двуокиси кремния, что является предельным случаем использования этоксигрупп ТЭОС на образование этих продуктов.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что для рассмотренных реакций диметилциклоксилоксанов с ТЭОС можно выделить три типа процессов – теломеризацию, идущую на начальных стадиях, взаимодействие ТЭОС с продуктами теломеризации и перераспределение этоксигрупп и силоксановых связей в продуктах, образующихся за счет двух первых типов процессов. Вклад этих процессов может изменяться за счет изменения активности диметилциклоксилоксана, активности катализатора, температуры и продолжительности проведения реакции. Так, при использовании высокоактивного D_3 и в качестве катализатора ТМАС при температурах 20–40° преимущественным является процесс теломеризации. При соолигомеризации D_4 с ТЭОС в присутствии KOH при 140° и выше на начальной стадии реакции преобладают процессы расщепления продуктов теломеризации тетраэтоксисиланом. При соолигомеризации ТЭОС с D_3 и D_4 в присутствии ТМАС или ТМАГ при температурах 80–100° все рассматриваемые процессы идут с высокими скоростями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск, 1976. С. 413.
2. Bailey D. L. Пат. 2909549 США // РЖХим. 1962. № 5. 5П162.
3. Саблина Г. Ф., Завин Б. Г. // VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремний-органических соединений. Рига, 1986. С. 33.
4. Воронков М. Г. Гетеролитические реакции расщепления силоксановой связи. М., 1961. С. 48.
5. Воронков М. Г. // Журн. общей химии. 1959. Т. 29. № 3. С. 907.