

Академик К. А. АНДРИАНОВ, А. А. ЖДАНОВ,
Б. Г. ЗАВИН, А. М. ЕВДОКИМОВ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ

Известно, что эффективными инициаторами полимеризации органоциклоксилоксанов (ОЦС) являются апротонные кислоты, как, например, галогениды бора, алюминия, титана и некоторых других элементов. Однако до последнего времени в литературе отсутствуют сведения о полимеризации ОЦС с использованием в роли инициаторов такого широкого класса соединений, как основания Льюиса, хотя в отдельных патентах описывается использование аминов в качестве агентов, вызывающих перестройку органоциклоксилоксановых цепей в лестничных полиарилсилсесквиоксанах (¹, ²).

Для нас представляло интерес рассмотреть вопрос о взаимодействии аминов с ОЦС и попытаться развить качественные представления о природе этих взаимодействий. С этой целью была изучена полимеризация цис-триметилтрифенилциклотрисилоксана и гексаметилциклотрисилоксана, инициированная вторичными и третичными аминами — диэтиламином, триэтиламином, морфолином, пиперидином, их водными растворами, а также аминами со следами воды. Было обнаружено, что при нагревании указанных систем в течение 5—10 час. при температурах +130°С и выше происходит полимеризация циклов, сопровождающаяся образованием полимеров с удельной вязкостью до 0,36 дл/г. Продукты полимеризации идентифицировались по и.-к. спектрам и спектрам я.м.р. Результаты опытов приведены в табл. 1. Степень превращения ОЦС в полимеры устанавливалась по спектрам я.м.р. для триметилтрифенилциклотрисилоксана и весовым методом для гексаметилциклотрисилоксана.

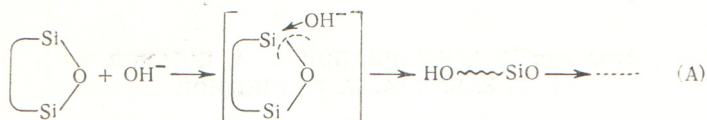
Таблица 1

Амин	ОЦС:амин (мол.)	Т-ра опы- та, °С	Продол., час.	Конверсия ОЦС, %	Вязкость, дл/г
Полимеризация цис-триметилтрифенилциклотрисилоксана					
I. Морфолин	0,80	160	5,0	97,0	0,42
II. Пиперидин	0,80	160	5,0	99,0	0,31
III. Триэтиламин	0,80	160	5,0	57,0	0,36
IV. Диэтиламин	1,00	130	8,0	65,0	0,28
V. Диэтиламин (следы H ₂ O)	0,85	130	8,0	100	0,22
VI. Диэтиламин + H ₂ O	0,60	130	8,0	100	0,12
Полимеризация гексаметилциклотрисилоксана					
VII. Морфолин	12,0	160	10,0	71,5	0,06
VIII. Пиперидин	7,0	160	10,0	93,5	0,08
IX. Триэтиламин	6,0	160	10,0	12,6	0,03
X. Диэтиламин	3,5	160	10,0	18,8	0,03
XI. Диэтиламин (следы H ₂ O)	5,7	160	5,0	17,5	0,03
XII. Диэтиламин + H ₂ O	16,5	160	5,0	93,9	0,05

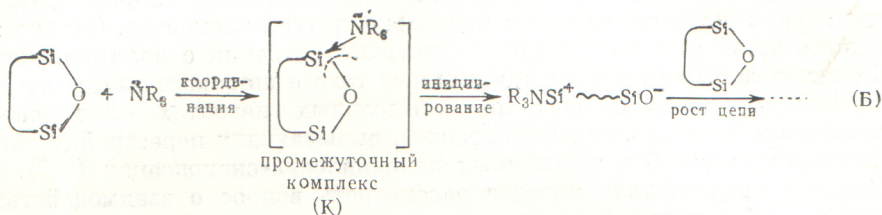
Примечания. 1. Конверсия ОЦС приведена для I — VI по данным я. м. р., для VII — XII определена весовым методом. 2. Вязкость дана для 1% раствора в толуоле.

В качестве примера на рис. 1 приведены спектры я.м.р. H^1 исходного соединения (опыт IV), пробы, взятой в конце опыта, и пересаженного полимера.

Возможный механизм полимеризации ОЦС в присутствии аминов, по нашему представлению, состоит в следующем. Как известно, начальной стадией анионной полимеризации ОЦС является координация аниона OH^- с электроположительным атомом кремния в цикле по схеме (А) (3):



В случае аминов возможна аналогичная координация атома азота, обладающего неподеленной парой электронов, с атомом кремния, акцепторные свойства которого обусловлены наличием свободных орбиталей. Эта координация и процесс последующего роста цепи представлены схемой (Б):



Вследствие перераспределения электронной плотности в образующемся лабильном комплексе (К) происходит его дальнейший распад, в результате которого формируется биполярный цвиттер-ион, продолжающий рост реакционной цепи в соответствии со схемой (Б). В пользу этого предположения свидетельствуют данные по изменению спектральных параметров в системе триметилтрифенилциклотрисилоксандиэтиламин. Из рис. 2 можно видеть, что увеличение концентрации триметилтрифенилциклотрисилоксана в диэтиламине приводит к значительному сдвигу сигнала протонов аминогруппы в слабые поля, в то время как разбавление диэтиламина инертным растворителем (CCl_4 (5) или бензолом) ведет к сдвигу в противоположную сторону, который обусловлен разрушением водородных связей в исходном амине. В растворе триметилтрифенилциклотрисилоксана (концентрация 9 мол. %) в диэтиламине имеет место также температурная зависимость химического сдвига сигнала $>NH$ -группы, изменение которого составляет $\sim 0,4$ м.д. в сторону слабых полей при понижении температуры от $+50$ до -50° .

Таким образом, можно полагать, что между триметилтрифенилциклотрисилоксаном и диэтиламином существуют специфические взаимодействия, которые могут вести к образованию комплекса К с переносом заряда по схеме (Б). Вместе с тем возможно, что наряду с образованием комплекса типа К значительный вклад в химический сдвиг могут вносить и другие процессы, как, например, образование дополнительной водородной связи между фенильными ядрами или атомами кислорода и протоном аминогруппы.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, наличие воды в системах ОЦС с диэтиламином существенно сказывается на скорости полимеризации и выходе полимерного продукта. Добавление воды сопровождается также характерными изменениями химического сдвига и формы сигнала протонов группы $>NH$ (рис. 3), свидетельствующими о наличии ассоциации молекул воды и диэтиламина. Эти данные показывают, что молекулы воды играют важную роль в процессах полимеризации в системах V, VI, XI, XII (табл. 1). Очевидно, что для систем, содержащих воду,

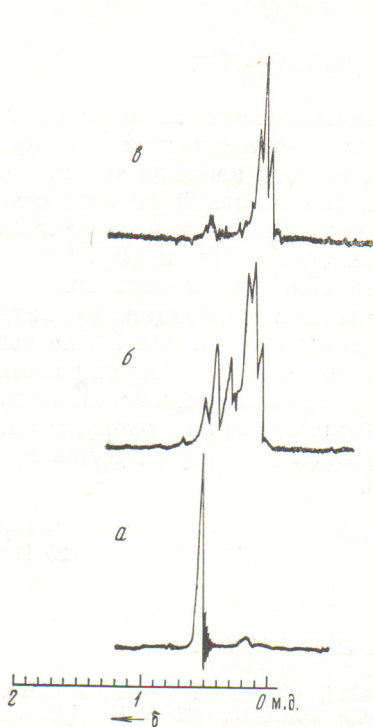


Рис. 1. Спектры я.м.р. H^1 реакционной системы триметилтрифенилциклотрисилоксан — диэтиламин: *а* — исходный продукт; *б* — проба, взятая в конце опыта; *в* — пересаживаемый полимер

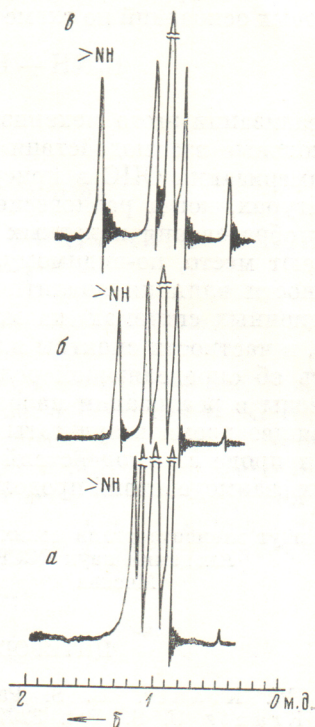


Рис. 2. Зависимость химического сдвига $>NH$ -группы от концентрации триметилтрифенилциклотрисилоксана в диэтиламине: *а* — 2,2 мол.%; *б* — 4,5 мол.%; *в* — 9,1 мол.%

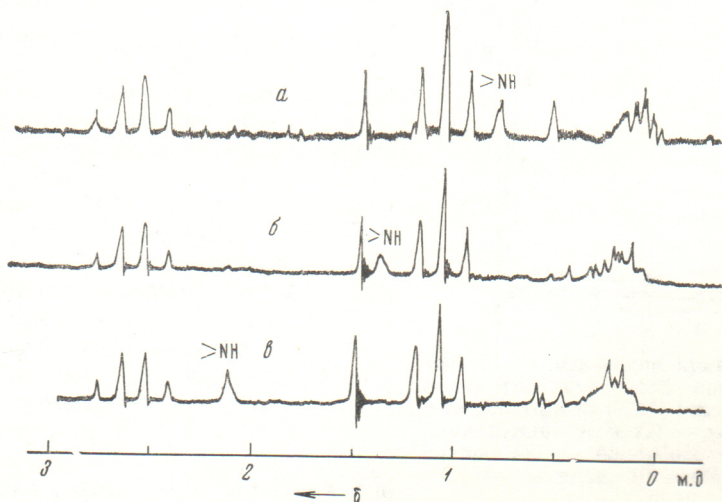
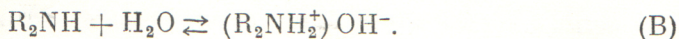


Рис. 3. Спектры я.м.р. реакционных систем (5% раствор в CCl_4): *а* — триметилтрифенилциклотрисилоксан — диэтиламин, *б* — триметилтрифенилциклотрисилоксан со следами воды, *в* — триметилтрифенилциклотрисилоксан — водный раствор (2—1 мол.) диэтиламина. Внутренний эталон — циклогексан

возможна полимеризация по другому механизму (⁴) за счет образования аммониевых оснований по схеме С:



В реализации этого механизма, вероятнее всего, главную роль играют ион-дипольные взаимодействия чисто электростатической природы. Однако полимеризация ОЦС в присутствии аминов наблюдается при высоких температурах, когда равновесие (В) в значительной степени сдвинуто в сторону образования исходных соединений. Поэтому в указанных системах имеют место, по-видимому, оба механизма (Б) и (В). Что касается возможности влияния аналитически не обнаруживаемых примесей воды в реакционных системах на механизмы полимеризации, то полученные данные, в частности спектры я.м.р. системы IV (см. рис. 3), не позволяют говорить об определяющей роли аналитически не обнаруживаемых примесей воды в реализации начальных стадий полимеризации. Полученные в настоящее время результаты не позволяют сделать окончательного вывода о природе взаимодействий между ОЦС и аминами. Детальное изучение этих взаимодействий продолжается.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. W. Krantz, U. S. Pat., 3294717, 1966; РЖХим., 17С351П (1968).
² K. W. Krantz, U. S. Pat. 3294738, 1966; РЖХим., 22С426П (1968). ³ К. А. Андрианов, В кн. Методы элементоорганической химии. Кремний, «Наука», 1968.
⁴ A. R. Gibbert, S. W. Kantor, J. Polym. Sci., 40, 35 (1959). ⁵ Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия я.м.р. высокого разрешения, 11, М., 1969.