

Академик К. А. АНДРИАНОВ, Ю. К. ГОДОВСКИЙ, А. А. ЖДАНОВ,
Г. Л. СЛОНИМСКИЙ, В. С. СВИСТУНОВ

О ПЕРЕХОДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

Проведенные исследования анионной полимеризации органоциклоксилоксанов калориметрическим методом ⁽¹⁾ и методом я.м.р. Н ⁽²⁾ показали, что на начальных стадиях полимеризации имеет место взаимодействие инициаторов анионного типа с органоциклоксилоксанами с образованием переходного комплекса. В связи с этим представлялось целесообразным детальное исследование тепловых эффектов начальных стадий взаимодействия органоциклоксилоксанов с инициаторами анионного типа калориметрическим методом с целью рассмотрения термодинамики этого взаимодействия.

Калориметрическое изучение кинетики и термодинамики полимеризации гексаметилциклотрисилоксана и изомеров триметилтрифенилциклотрисилоксана, иницируемой аммонийным инициатором, показало, что начальное взаимодействие инициатора с мономером сопровождается интенсивным выделением тепла. Анализ этого тепловыделения позволил установить, что оно обусловлено как тепловым эффектом взаимодействия мономера с инициатором, так и тепловым эффектом собственно полимеризации, вследствие высокой активности инициатора и большой реакционной способности использованных органоциклоксилоксанов. С целью разделения этих эффектов целесообразно было изучить взаимодействие мономеров, обладающих значительно меньшей реакционной способностью и в присутствии менее активного анионного инициатора. Ранее было показано, что реакционная способность гексафенилциклотрисилоксана в присутствии триметилсиланолята натрия ⁽²⁾ существенно меньше, чем у гексаметилциклотрисилоксана и изомеров триметилтрифенилциклотрисилоксана в присутствии аммонийного инициатора. В связи с этим они были использованы в данной работе как подходящие объекты для исследования. Аппаратура и методика исследования описаны ранее ⁽¹⁾.

Исследования проводились в толуольных растворах, поэтому можно было ожидать, что интегральный тепловой эффект взаимодействия триметилсиланолята натрия с гексафенилциклотрисилоксаном может быть обусловлен как собственно взаимодействием инициатора с мономером, так и теплотой разбавления инициатора и мономера. Поэтому вначале были определены соответствующие теплоты разбавления. Типичная термограмма, полученная при разбавлении раствора инициатора в толуоле, приведена на рис. 1, а. На основании этих опытов было установлено, что теплота разбавления используемой в исследовании концентрации инициатора составляет 150 кал/л, а теплота разбавления мономера в пределах ошибки опыта равна нулю (рис. 1, б).

На рис. 1, в приведена типичная термограмма, полученная при смешении раствора инициатора с раствором мономера. Тепловой эффект этого процесса составляет 325 кал/л, что значительно превышает теплоту смешения инициатора с растворителем. Поэтому разность между этими тепловыми эффектами можно отнести на счет собственно взаимодействия инициатора с мономером. При этом, однако, следовало оценить вклад в этот

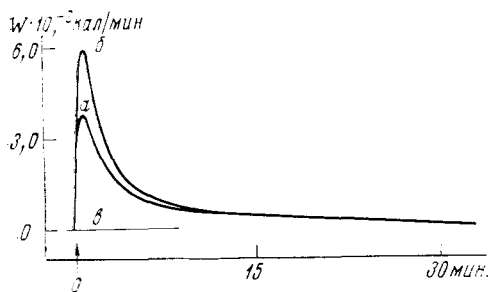


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы, полученные при смешении: *a* — раствора инициатора с растворителем; *b* — раствора мономера с растворителем; *в* — раствора инициатора с раствором мономера

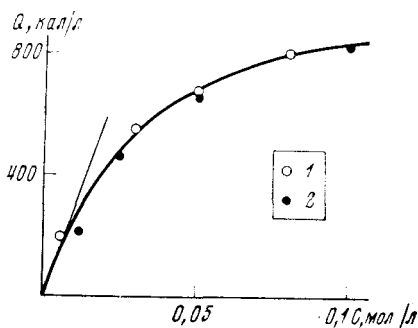
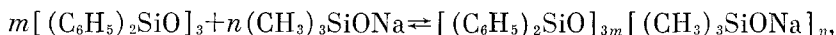


Рис. 2

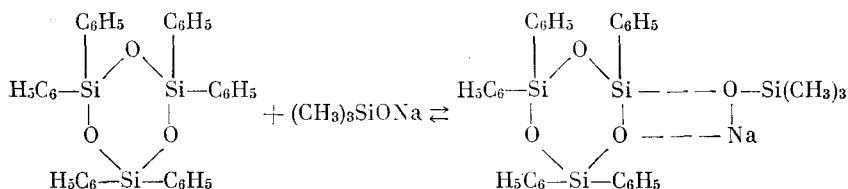
Рис. 2. Зависимость теплового эффекта взаимодействия раствора инициатора с раствором мономера от концентрации растворов: 1 — $C_{ин}=0,05$ мол/л, $C_{мон}$ — переменна; 2 — $C_{мон}=0,05$ мол/л, $C_{ин}$ — переменна

тепловой эффект теплоты полимеризации за время проведения опыта (см. рис. 1). Исследование реакции полимеризации в аналогичных условиях методом я.м.р. Н показало, что через 30 мин. реакции полимеризации не наблюдалось. Только через 1 час конверсия мономера в полимерные продукты составляла 5%.

В общем случае уравнение взаимодействия триметилсилопоята с гексафенилциклотрисилоксаном будет иметь следующий вид:



где m и n — стехиометрические коэффициенты. Эти коэффициенты определяли, изучая тепловые эффекты взаимодействия в присутствии избытка одного из реагентов (^{2, 4}). Соответствующие зависимости приведены на рис. 2. Соотношение коэффициентов m и n можно найти, определяя отношение наклонов касательных к соответствующим кривым. Как видно из рис. 2, наклоны касательных к начальным участкам обеих кривых равны. Этот результат свидетельствует о том, что реагенты в исследуемой области взаимодействуют в соотношении 1 : 1. Поэтому реакция взаимодействия может быть представлена следующей схемой:



а константа равновесия

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]},$$

где $[A]$ — концентрация инициатора, $[B]$ — концентрация мономера, $[AB]$ — концентрация комплекса.

Предполагая пропорциональность теплового эффекта концентрации комплекса, термодинамические и кинетические параметры взаимодействия могут быть определены из следующего соотношения

$$-[A]/\Delta Q = \frac{1}{K[B]\Delta H^0} + \frac{1}{\Delta H^0},$$

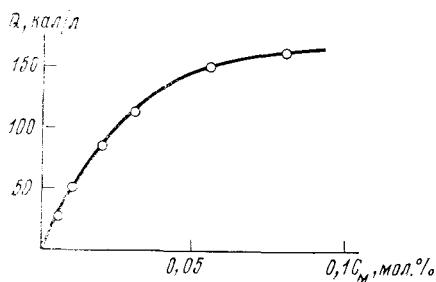


Рис. 3

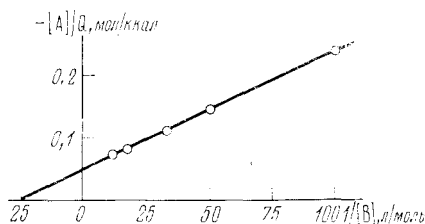


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость теплового эффекта от концентрации мономера при постоянной концентрации инициатора ($C_{ин} = 0.012$ мол/л)

Рис. 4. Зависимость $-[A]/Q$ от $1/[B]$

где ΔH^0 — теплота образования комплекса, K — константа равновесия комплекса.

Концентрационная зависимость теплового эффекта взаимодействия инициатора с мономером при постоянной концентрации инициатора представлена на рис. 3. Искомые параметры ΔH^0 и K_p определяли графически, как это показано на рис. 4. Полученные таким образом ΔH^0 и K_p равны 20 ккал/моль и 25 л/моль соответственно.

Аналогичное взаимодействие инициатора мы наблюдали как с гексафенилциклотрисилоксаном (ГФЦТС), так и с октаметилциклотетрасилоксаном (ОМЦТС) и с линейным полидиметилсилоксаном (ПМС):

Органосилоксан	ГФЦТС	ОМЦТС	ПМС, M_w 15000
Q , ккал/л	325	450	300

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют об образовании межмолекулярного комплекса при взаимодействии инициатора анионного типа с силоксановой связью как в органодиклосилоксанах, так и в линейных полиорганосилоксанах.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский и др., Высокомолек. соед., т. Б15, 837 (1973).
² К. А. Андрианов, Б. Д. Лаврухин и др., ДАН, т. 207, № 3 (1972). ³ R. Harwey, L. Manning, J. Am. Chem. Soc., v. 72, 4488 (1950). ⁴ E. Arhett, L. Joise et al., J. Am. Chem. Soc., v. 92, 2365 (1970).