

УДК 541.64

ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, Э. И. ХУБУЛАВА, В. М. КОПЫЛОВ,
В. А. ТЕМНИКОВСКИЙ, А. И. ПОГАЙДЕЛИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ

В работах (¹⁻⁵) показано, что амины — эффективные инициаторы реакции полимеризации напряженных шестичленных органоциклоксилоксанов. При этом в одних случаях отмечается, что реакция идет только в присутствии воды (¹⁻³), а в других, что реакция возможна и без воды (^{4, 5}).

В настоящей работе проведено исследование реакции полимеризации 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана (МФ)₃ в присутствии пиперидина (осушенного над гидридом кальция), а также смеси пиперидина с водой при мольном соотношении пиперидина и воды 1 : 1. Использовали свежеперегнанный и перекристаллизованный (МФ)₃. Реакции проводили в запаянных ампулах. Цель работы — определение порядка реакции по сухому пиперидину и пиперидину, содержащему воду; анализ механизма реакции и сопоставление результатов вычислений с экспериментальными данными. Реакцию полимеризации проводили при 130°С без растворителя. Контроль за ходом реакции осуществляли по изменению концентрации (МФ)₃ методом газожидкостной хроматографии и по изменению вязкости реакционной смеси в ходе полимеризации. Концентрации пиперидина и смеси пиперидина с водой приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

$C_{\text{пип. мол/л}}$ (масс.%)	$C_{\text{воды, мол/л}}$ (масс.%)	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$C_{\text{пип. мол/л}}$ (масс.%)	$C_{\text{воды, мол/л}}$ (масс.%)	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$
0,125 (1)	—	0,38	0,125 (1)	0,125 (0,225)	5,3
0,375 (3)	—	0,91	0,375 (3)	0,375 (0,675)	50
0,750 (6)	—	1,6	0,750 (6)	0,750 (1,35)	190

Анализ зависимости конверсии (МФ)₃ от времени при иницировании осушенным пиперидином и смесью пиперидина с водой (рис. 1) показал, что скорость реакции полимеризации подчиняется уравнению первого порядка. Значения констант скоростей приведены в табл. 1. Определение порядка реакции по инициатору (рис. 2) показало, что для осушенного пиперидина реакция имеет первый порядок, а в случае пиперидина с водой — второй. При использовании в качестве инициатора пиперидина, содержащего воду, концентрация воды входит в уравнение скорости реакции в первой степени. Для осушенного пиперидина уравнение скорости реакции полимеризации имеет вид:

$$C_{\text{цикла}}/d\tau = k C_{\text{цикла}} C_{\text{амин}}, \quad (1)$$

а в присутствии воды

$$C_{\text{цикла}}/d\tau = C_{\text{цикла}} C_{\text{амин}} C_{\text{воды}}. \quad (2)$$

Зависимость скорости реакции от концентрации воды подтверждает предположение об участии воды при полимеризации органоциклоксилоксанов аминами, содержащими воду. Реакцию полимеризации в присутствии

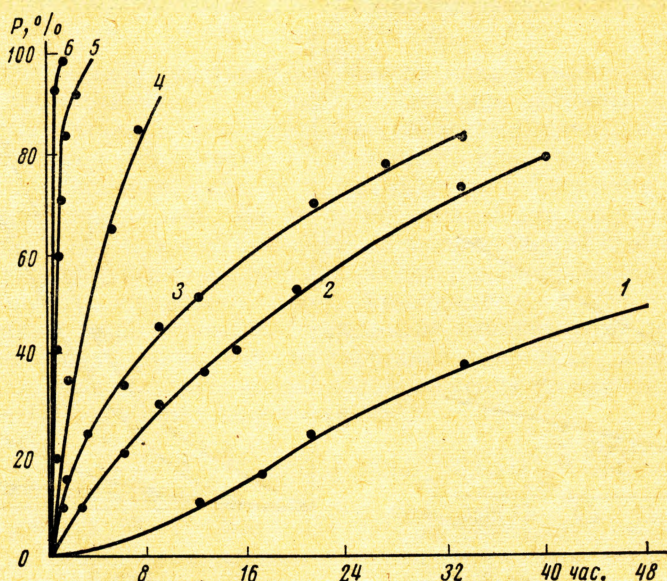
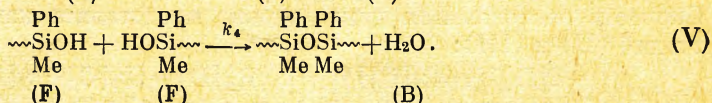
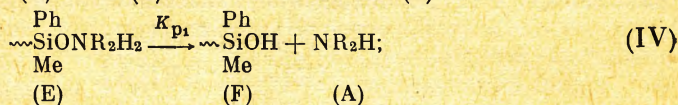
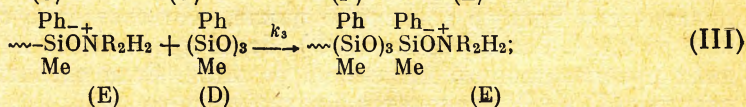
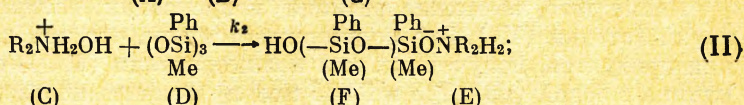
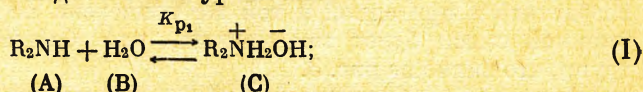


Рис. 1. Зависимость конверсии $(MF)_3$ от времени в присутствии осушенного пиперидина: 1 — 0,125; 2 — 0,375 и 3 — 0,75 мол/л; смеси пиперидина с водой в мольном соотношении 1:1: 4 — 0,125; 5 — 0,375; 6 — 0,75 мол/л

воды можно представить в виде системы уравнений:



Согласно предложенной схеме, на первой стадии идет реакция амина А с водой В с образованием четвертичного аммониевого основания С, которое, взаимодействуя с органоциклосилоксаном D (стадия (II)), дает линейную молекулу, на одном конце которой находится гидроксильная группа F, а на другом четвертичная аммониевая силанольная группа E, которая, взаимодействуя с органоциклосилоксаном, приводит к росту силоксановой цепи (стадия (III)). Однако четвертичная аммониевая силанольная группа неустойчива, так как силанолы являются очень слабыми кислотами. Она будет распадаться с образованием силанольной группы и амина (стадия (IV)). Эта реакция обратима, поэтому амин, перемещаясь с одной силанольной группы на другую, будет инициировать рост всех цепей, содержащих силанольные группы. С увеличением содержания воды в реакционной смеси концентрация концевых силанольных групп будет

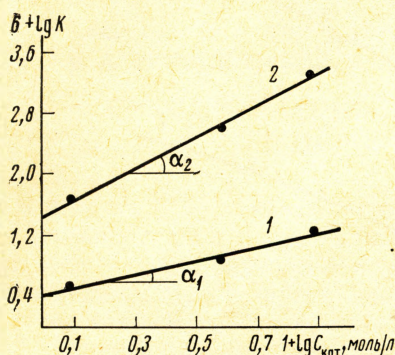


Рис. 2

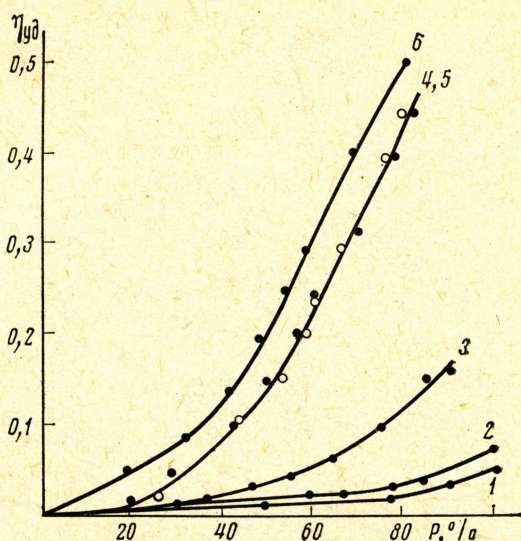


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от $\lg C_{\text{пип}}$ в присутствии осушенного пиперидина (1) и смеси пиперидина с водой (2)

Рис. 3. Зависимость удельной вязкости в толуоле от конверсии цикла в присутствии осушенного пиперидина (1–3) и смеси пиперидина с водой (4–6) при мольном соотношении 1:1. Обозначения кривых аналогично рис. 1

возрастать и при одной и той же конверсии по мономеру вязкость реакционной смеси будет тем меньше, чем больше число гидроксильных групп, что видно из рис. 3.

Кроме того, возможна реакция конденсации концевых силанольных групп (стадия (V)). Это подтверждается тем, что при длительном хранении продуктов, полученных при полимеризации $(\text{МФ})_3$ смесью 1:1 пиперидина с водой (по 0,125 и 0,375 моль/л) вязкость возрастала, несмотря на практически полную конверсию цикла, соответственно с 0,17 до 0,27 и с 0,08 до 0,114. Расходование $(\text{МФ})_3$ будет происходить на (II) и (III) стадиях предполагаемого механизма реакции. Если сделать допущение, что реакция (I) и (IV) находятся в равновесии, то

$$[C] = K_{p_1}[A][B]; \quad (3)$$

$$[E] = K_{p_2}^{-1}[F][A]. \quad (4)$$

Скорость расходования цикла можно представить как сумму скоростей стадий (II) и (III):

$$d[D]/d\tau = k_2[C][D] + k_3[E][D] = (k_2[C] + k_3[E])[D] = (K_{p_1}k_2[B] + K_{p_2}k_3[F])[A][D]. \quad (5)$$

Для того чтобы упростить уравнение (5), необходимо выразить $[B]$ и $[F]$ через начальную концентрацию воды. Исходная концентрация воды $[B]_0$ будет складываться из концентраций свободной воды $[B]$, концентрации четвертичного аммониевого основания $[C]$, половинных концентраций силанольных групп $[F]$ и четвертичных аммониевых силанольных групп $[E]$:

$$[B]_0 = [B] + [C] + 0,5[F] + 0,5[E]. \quad (6)$$

Приняв, что $[F]/[B] = z$ получим

$$[B] = [B]_0 / [1 + K_{p_1}[A] + 0,5z(1 + K_{p_2}^{-1}[A])]. \quad (7)$$

Подставив в уравнение (5) значения $[B]$ и $[F]$, выраженные через начальную концентрацию воды, получим следующее уравнение скорости:

$$\frac{[D]}{d\tau} = \frac{(k_2 K_{p_1} + z k_3 K_{p_2}^{-1}) [D] [A] [B]_0}{1 + K_{p_1} [A] + 0,5z (1 + K_{p_2}^{-1} [A])}. \quad (8)$$

Так как для аминов константа равновесия между амином и четвертичным аммониевым основанием значительно меньше единицы, а для силанолов, которые являются очень слабыми кислотами, сделаем допущение, что константа равновесия значительно меньше единицы (для силанолов не описаны стабильные соли с аминами), то значениями $K_{p_1} [A]$ и $K_{p_2}^{-1} [A]$ можно пренебречь. Из этого предположения следует, что концентрации $[F]$ и $[E]$ малы по сравнению с концентрацией свободного амина и ими также допустимо пренебречь. Тогда $[A]$ приравняем к $[A]_0$.

Данное предположение объясняет, по-видимому, отмеченный ранее факт, что амины являются менее активными инициаторами полимеризации органоциклоксиланов, чем тетраорганоммониевые основания⁽³⁾. С учетом всех высказанных выше предположений уравнение скорости расхождения (МФ)₃ примет следующий вид:

$$\frac{d[D]}{d\tau} = \frac{k_2 K_{p_1} + z k_3 K_{p_2}^{-1}}{1 + 0,5z} [D] [A]_0 [B]_0 = k_5 [D] [A]_0 [B]_0, \quad (9)$$

где $k_5 = (k_2 K_{p_1} + z k_3 K_{p_2}^{-1}) / (1 + 0,5z)$. Полученное уравнение скорости полимеризации (9) полностью совпадает с уравнением скорости реакции, найденным экспериментально (2), если k_5 является постоянной величиной. Когда концентрации амина и воды постоянные, уравнение примет вид

$$d[D]/d\tau = k_6 [D], \quad (10)$$

где $k_6 = k_5 [A]_0 [B]_0$. Это наблюдается в каждом отдельном эксперименте.

При изменении концентрации воды и амина будет изменяться значение k_6 . Прологарифмировав значение k_6 , получим линейное уравнение зависимости k_6 от $[A]_0$ и $[B]_0$:

$$\lg k_6 = \lg k_5 + \lg [A]_0 + \lg [B]_0. \quad (11)$$

Если $[A]_0$ и $[B]_0$ равны, тогда $\lg k_6 = \lg k_5 + 2 \lg [A]_0$, т. е. данная зависимость соответствует уравнению прямой с тангенсом угла наклона равным двум и скорость реакции имеет второй порядок по амину. Это совпадает с данными, полученными в опытах при полимеризации (МФ)₃, смесью пиперидина с водой (рис. 2, 2), на основании которых было рассчитано значение $k_5 = 3,8062$. Уравнение (11) можно записать в новой форме:

$$\lg k_6 = 3,8062 + \lg [A]_0 + \lg [B]_0. \quad (12)$$

Значительно сложнее объяснить первый порядок по амину (уравнение (1)) при полимеризации (МФ)₃ осушенным амином. В этом случае протекание реакции можно объяснить наличием незначительных примесей воды. На основании значений констант скоростей расхождения цикла при полимеризации осушенным амином и уравнения (12) были рассчитаны количества воды, которые могли бы обусловить найденные значения констант скоростей полимеризации. Они составили следующие величины (см. рис. 1) для опытов: 1 — $3,8 \cdot 10^{-3}$ (0,007 масс. %); 2 — $4,75 \cdot 10^{-3}$ (0,008 масс. %) и 3 — $3,33 \cdot 10^{-3}$ мол/л (0,006 масс. %).

Проведенные расчеты показывают, что реакцию полимеризации в присутствии аминов могут активировать следы воды. Однако полученные результаты не отвергают возможности протекания реакции полимеризации при использовании осушенных аминов в качестве инициаторов реакции через образование цвиттер-иона.

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

Поступило
10 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Dow Corning Corporation, Brit. Pat. 959144, 1964. ² Union Carbide Corporation, Brit. Pat. 969213, 1964. ³ Ю. А. Южелевский, А. С. Шапугин и др., Высокомолек. соед., т. Б12, 906 (1971). ⁴ К. А. Андрианов, А. А. Жданов и др., ДАН, т. 199, 597 (1971). ⁵ К. А. Андрианов, А. А. Жданов и др., Высокомолек. соед., т. Б13, 397 (1971).