

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1968

УДК 541.64:678.84:678.01:53

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАЛЮМООРГАНОСИЛОКСАНОВ ЦИКЛОСЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ

*К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов,
В. Ю. Левин*

В литературе описаны методы синтеза полиоргансилоксанов и полиметаллооргансилоксанов поликонденсацией три- и тетрафункциональных олигомеров, содержащих монофункциональные группы на концах ответвлений [1—4]. В результате такой поликонденсации образуются структурированные системы, содержащие в узлах сетки атомы полифункциональных элементов.

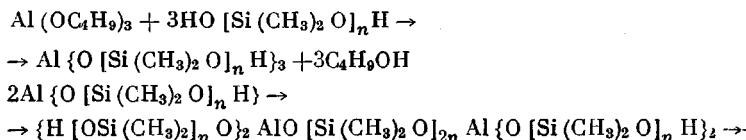
Исследование процесса структурирования полиметаллооргансилоксанов представляет исключительно трудную задачу. До тех пор, пока полимер при поликонденсации сохраняет растворимость, его можно исследовать обычными методами. Однако именно на этой стадии циклосетчатая структура в полимере развита в недостаточной степени. После наступления желатинизации возможности для исследования системы резко сокращаются, так как потеря растворимости исключает исследование строения полимера в растворе.

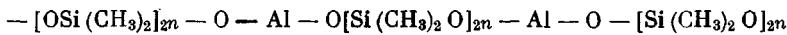
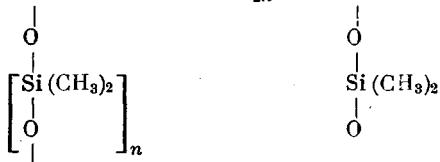
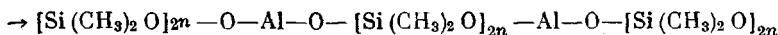
Косвенная, полукачественная оценка строения полимера может быть осуществлена путем изучения термомеханических свойств, но термомеханические характеристики полимера не всегда однозначно коррелируются со структурой. Поэтому выводы, полученные при исследовании термомеханических свойств, имеют в большинстве случаев качественный характер.

В настоящей работе впервые сделана попытка подойти к изучению структуры нерастворимых полимеров путем исследования их механических свойств. Установление количественной взаимосвязи между структурой и свойствами полимера на всем протяжении процесса поликонденсации позволяет, по нашему представлению, значительно расширить возможности исследования полимеров, находящихся в структурированном состоянии.

При поликонденсации бутилата алюминия с α , ω -диоксиполидиметилсилоксанами, имеющими различную длину силоксановой цепи, при мольном отношении реагентов 1 : 3 образуются полимеры с циклосетчатой структурой, имеющей в узлах сетки атомы алюминия.

Процесс в этом случае протекает по схеме:





Расстояние между атомами алюминия в образующемся полимере зависит от среднего значения коэффициента полимеризации n , характеризующего исходный α , ω -диоксиполидиметилсилоxан и составляет величину $2n$, так как в процессе поликонденсации при образовании силоксановой связи происходит соединение двух концов ответвлений, каждое из которых содержит n атомов кремния.

На рис. 1 приведена зависимость удельной вязкости 1%-ных растворов полимеров в бензole от времени поликонденсации с бутилатом алюминия.

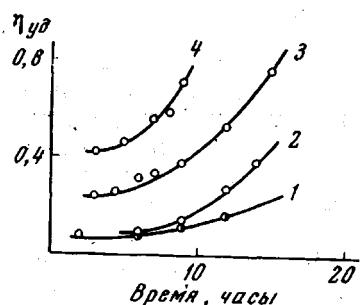


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости 1%-ных растворов полимеров в бензole от продолжительности поликонденсации при n , равном:

1 — 20; 2 — 61; 3 — 99; 4 — 177

Для олигомеров с малым значением n (кривая 1, $n = 20$) возрастание удельной вязкости происходит более медленно, чем для олигомеров с высоким значением n (кривые 2—4, $n = 61, 99, 177$). Мы объясняем это тем, что при одинаковой реакционной способности гидроксильных групп олигомеров каждый акт взаимодействия гидроксильных групп в случае высших олигомеров с большим значением n приводит к образованию более высокомолекулярных полимеров, имеющих при прочих равных условиях более высокую удельную вязкость.

Определение удельной вязкости исследуемой системы позволяет охарактеризовать процесс только лишь на тех стадиях, когда полимер полностью сохраняет растворимость, т. е. когда циклосетчатая структура в полимере развита еще в недостаточной степени. Поэтому для оценки кинетики процесса образования циклосетчатой структуры мы исследовали также зависимость выхода гель-фракции от продолжительности поликонденсации при 200° .

На рис. 2 приведена зависимость содержания в системе нерастворимой гель-фракции от продолжительности поликонденсации α , ω -диоксиполидиметилсилоxанов с различной длиной цепи с алкоголятом алюминия. Из приводимых данных видно, что выход гель-фракции закономерно возрастает с увеличением продолжительности поликонденсации.

Можно принять, что к моменту начала желатинизации молекулы разветвленного полиалюмооргансилоксана достигают таких размеров, что каждый акт реакции приводит либо к образованию молекулы нерастворимого полимера, либо к внутримолекулярному замыканию концов ответвлений без образования геля.

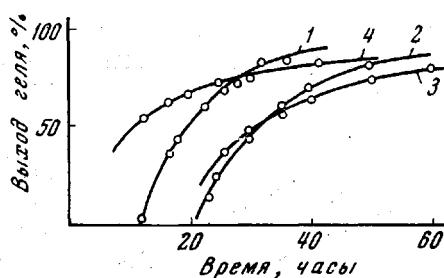


Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции от продолжительности поликонденсации α , ω -диоксиполидиметилсилоxанов с алкоголятом алюминия

Обозначения кривых см. рис. 1

Если обозначить через c_t концентрацию гель-фракции (в %), а через c_p — концентрацию растворимой фазы, тогда уменьшение концентрации растворимой фазы во времени будет прямо пропорционально концентрации растворимой фазы в данный момент

$$-\frac{dc_p}{dt} = kc_p, \text{ или } \lg c_p = 2 - kt,$$

где t — время; k — константа скорости желатинизации.

На рис. 3 приведена зависимость логарифма концентрации растворимой фазы от продолжительности поликонденсации для α, ω -диоксидиметилсилоксанов с различной длиной цепи. Из данных рис. 3 можно видеть, что эта зависимость имеет линейный характер. Найденные значения констант скорости реакции желатинирования для олигомеров в зависимости от длины цепи α, ω -диоксидиметилсилоксана с различной величиной n приведены ниже:

n	20	40	61	99	177
k	0,037	0,039	0,022	0,016	0,014

В одной из работ [5] нами были высказаны предположения о глубинарном строении отверженных полиалюмоорганосилоксанов и о влиянии

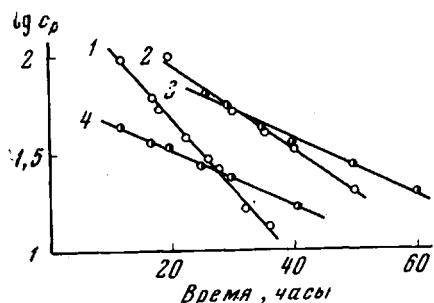


Рис. 3. Зависимость логарифма концентрации растворимой фазы от продолжительности поликонденсации α, ω -диоксидиметилсилоксанов с различной длиной цепи
Обозначения кривых см. рис. 1

отверждения и при значениях $n = 12, 15, 30$ и 80 приведены на рис. 4, $a - g$ соответственно. Для полиалюмоорганосилоксанов с одним и тем же значением n величины напряжения в момент окончания развития деформации, а также через 1 час релаксационного процесса растут по мере отверждения образца, причем после определенного времени структурирования кривые практически накладываются друг на друга.

С целью наиболее полного выявления зависимостей равновесных и кинетических свойств от продолжительности структурирования нами был проведен расчет релаксационных кривых, которые, как известно, удовлетворительно описываются уравнением Колърауша [6]

$$\sigma = \sigma_\infty + \sigma_0 e^{-at^k},$$

где σ — напряжение в образце в момент времени t ; σ_0 — максимальная величина релаксирующей части напряжения; σ_∞ — равновесное напряжение в образце по окончании релаксационного процесса; a и k — постоянные, характеризующие материал образца.

На рис. 5 представлена зависимость величины равновесного напряжения σ_∞ от продолжительности термостатирования для полиалюмодиме-

тилсиликсанов с различным значением n . Из рассмотрения этого рисунка видно, что с уменьшением n увеличивается время, необходимое для получения образцов, пригодных для испытания, т. е. увеличивается время достижения точки желирования. Обращает на себя внимание также и тот факт, что рост величины σ_∞ после достижения точки желирования более интенсивен для малых значений n .

Полученные данные указывают на полное совпадение результатов исследования кинетики гелеобразования с результатами, полученными при

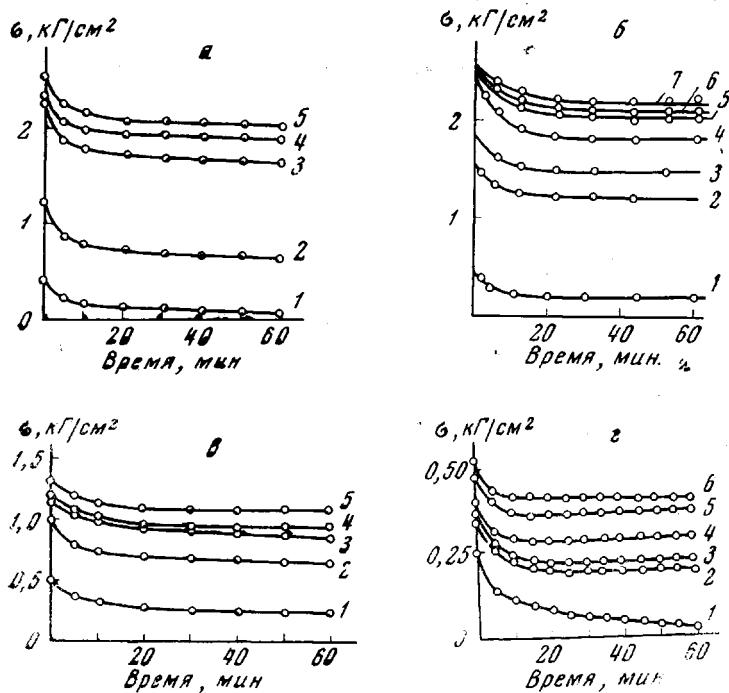


Рис. 4. Кривые релаксации напряжения полиалюмодиметилсиликсанов разных времен отверждения при n , равном:
а — 12; б — 15; в — 30; г — 80

изучении механических свойств полимеров (обратная зависимость времени достижения точки желирования от величины n , прямая зависимость скорости желирования от величины n).

Известно, что в случае высокоэластических полимеров равновесный модуль упругости, и следовательно, равновесное напряжение σ_∞ , однозначно связан со степенью пространственной структурированности полимера, которая, согласно современной статистической теории высокогоэластичности, равна числу узлов в пространственной макромолекулярной сетке, приходящихся на 1 см^3 . Полученные нами данные однозначно указывают на отчетливое различие механических свойств полиалюмодиметилсиликсанов с разным значением n . Очевидно, что в случае мелких глобуллярных образований на 1 см^3 вещества приходится больше как химических, так и физических связей, соединяющих эти образования, и поэтому полиалюмодиметилсиликсаны с малыми значениями n обладают всеми свойствами, отвечающими большей степени структурирования.

На рис. 6 представлена зависимость σ_∞ от величины n . Из рассмотрения этого рисунка видно, что механические свойства полиалюмодиметилсиликсанов наиболее заметно изменяются в интервале значений n от 12 до 80. При дальнейшем увеличении n свойства полиалюмодиметилсиликсанов изменяются незначительно.

На рис. 7 представлена зависимость $\lg \sigma_\infty$ от $\lg n$. Получившаяся прямая может быть описана уравнением

$$\lg \sigma_\infty = A - B \lg n.$$

Таким образом, найдена прямая количественная взаимосвязь между значением σ_∞ и величиной n для полиалюмодиметилсилоксанов. Такую взаимосвязь можно получить для любого конкретного состояния полимера.

Релаксационные кривые позволяют также количественно оценить влияние температуры отверждения на скорость структурирования. Выдержаный в течение 30 час. при 200° полиалюмодиметилсилоксан с $n = 15$

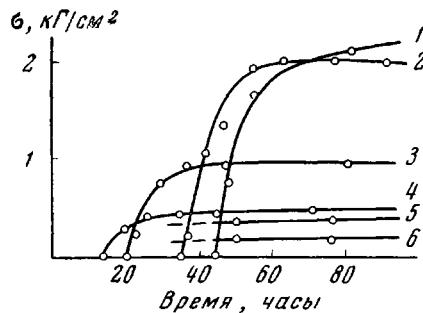


Рис. 5

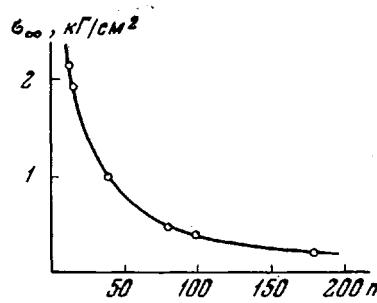


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость величины равновесного напряжения σ_∞ от продолжительности термостатирования для полиалюмодиметилсилоксанов с различным значением n :

1 — 12; 2 — 15; 3 — 30; 4 — 80; 5 — 99; 6 — 177

Рис. 6. Зависимость величины σ_∞ от n

термостатировали при различной температуре в течение 10 час. Релаксационные кривые для образцов, выдержанных при различной температуре, приведены на рис. 8. Оказывается, что при 150° не происходит заметного структурирования в течение 10 час. и напряжения в образце релаксируют до 0°. С повышением температуры термостатирования происходит резкое возрастание скорости структурирования, которая замедляется при достижении 200° .

Экспериментальная часть

α , ω -Диоксиполидиметилсилоксаны были получены реакцией теломеризации октаметилциклотрасилоксана в присутствии диметилдихлорсилана по методике, описанной в [7]. Полученные при теломеризации α , ω -дихлорполидиметилсилоксаны гидро-

Таблица 1

Характеристики использованных α , ω -дихлор- и α , ω -диоксиполидиметилсилоксанов

Мольное отношение $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$: : $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ в реакции теломе- ризации	Содержание Cl в получен- ном полиме- ре, %	Длина цепи теломера в атомах Si, вычисленная по содержа- нию хлора	Содержание OH-групп в α , ω -диокси- полидиметил- силоксане, %	Характерис- тическая вязкость α , ω - диоксиполи- диметилсило- ксана	Вычисленная по вязкости длина цепи α , ω - диоксиполи- диметилсило- ксана
2,5 : 1	5,87	14,6	2,57	0,021	20
6,25 : 1	3,17	28,4	1,36	0,039	40
10,0 : 1	2,02	45,6	—	0,051	61
17,5 : 1	1,13	82,9	—	0,070	99
25,0 : 1	0,94	100,0	—	0,102	177

лизовали водным раствором бикарбоната натрия в присутствии бензола и ацетона [8]. Характеристики полученных α , ω -дихлор- и α , ω -диоксиполидиметилсилоксанов приведены в табл. 1.

Бутилат алюминия был получен взаимодействием алюминия с бутиловым спиртом. Для реакции использовали свежеперегнанный препарат.

Реакцию между бутилатом алюминия и а, ω -диоксиполидиметилсилоксанами осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, холодильником и трубкой для ввода азота. Колбу, содержащую смесь реагентов, нагревали в термостатированной масляной бане, в которой поддерживали температуру 200°. После того, как темпера-

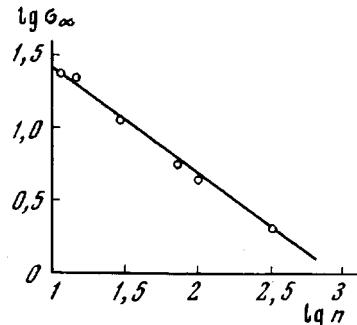


Рис. 7. Зависимость величины σ_∞ от n в логарифмических координатах

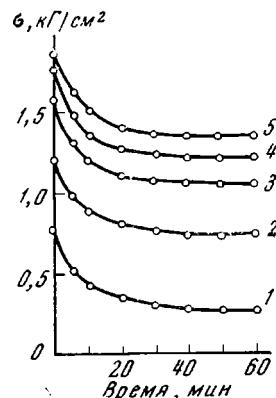


Рис. 8. Кривые релаксации полиалюмодиметилсилоксанов, выдержанных при различных температурах:
1 — 160; 2 — 165; 3 — 170;
4 — 180; 5 — 200°

тура в колбе достигла 200°, через смесь пропускали слабый ток азота для облегчения удаления выделяющихся при реакции бутилового спирта и воды. Характеристики процесса и состав полученных полимеров приведены в табл. 2. Периодически из колбы отбирали пробы для определения удельной вязкости полимера или для определения содержания гель-фракции.

Таблица 2

Характеристики использованных полиалюмодиметилсилоксанов

Взято в реакцию, г (моли)	n	бутилат алюминия	Получено бутилового спирта, г (моли)	Анализ полимеров					
				С, %		Н, %		Si, %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
54,03(0,036)	20	2,96(0,012)	2,81 (0,038)	31,87 32,01	31,66 7,93	8,04 8,17	7,97 8,06	36,95 37,45	37,04
53,60(0,018)	40	1,48(0,006)	1,41 (0,019)	32,39 32,48	32,02 8,18	8,17 8,10	8,06 38,80	37,43 37,55	37,45
54,38(0,012)	61	0,99(0,004)	0,91 (0,012)	32,53 32,32	32,15 8,21	8,29 8,21	8,10 38,39	37,60	
66,10(0,009)	99	0,74(0,003)	Следы	32,17 32,21	32,24 7,93	8,02 8,12	8,12 37,55	37,71 37,45	
55,09(0,0042)	177	0,34(0,0014)	То же	33,34 33,12	32,31 8,27	8,39 8,27	8,13 37,55	37,78	

Отобранные пробы (около 1 г) экстрагировали бензолом в течение 30 час. в приборе Сокслета. После высушивания образца до постоянного веса вычисляли содержание нерастворимой части. Полученные результаты приведены в табл. 3 и 4.

Для определения механических свойств полиалюмодиметилсилоксанов синтез полиалюмодиметилсилоксанов проводили по описанной методике в специально изготовленных формочках из тefлона при 200°. Через определенное время образцы извлекали из формочки, и из них вырезали пленки нужного размера. Толщину образцов измеряли микрометром с погрешностью 50 μm , что составляло 5% от толщины образцов. Изучение релаксации напряжения проводили при постоянной деформации, равной всегда 70%, которая достигалась в течение 10 сек. Скорость задания деформации была подобрана по методическим соображениям.

В идеальном случае при исследовании релаксации деформация должна задаваться мгновенно. Практически, однако, этого достигнуть не удается, в результате чего в момент задания деформации напряжение в образце успевает частично отрелаксировать. Эту методическую трудность можно учесть при расчете релаксационных кривых путем соответствующего выбора времени t_1 (это время должно быть в 10 раз больше времени задания деформации). В нашем случае наибольшая скорость пере-

Таблица 3

Удельная вязкость растворов полимеров в зависимости от продолжительности поликонденсации

Продолжительность поликонденсации при 20°, часы	Уд. вязкость 1%-ных бензольных растворов полимеров, полученных из α,ω -диоксиполидиметилсилооксанов с различным коэффициентом поликонденсации			
	$n = 20$	$n = 40$	$n = 99$	$n = 177$
2,0	0,08	0,05	—	—
3,0	—	—	0,24	0,42
4,5	—	—	0,23	—
5,0	—	—	—	0,46
6,0	0,08	0,09	0,31	—
7,0	—	—	0,33	—
8,0	—	—	—	0,59
9,0	0,11	0,14	0,37	0,71
12,0	0,16	—	0,52	—
14,0	—	0,38	—	—
15,0	—	—	0,75	—
20,0	0,18	—	—	—

мешения нижнего зажима динамометра * составляет 0,66 мм/сек и при такой скорости время задания деформации равно 1 сек., что вносит очень большую погрешность в точность задания деформации. Задавать величину деформации, большую выбранной нами, не представлялось возможным вследствие малого разрывного удлинения образцов.

Таблица 4

Выход геля * в зависимости от продолжительности поликонденсации

$n = 20$	$n = 40$	$n = 61$	$n = 99$	$n = 177$
1,46(12)	0,42(20,5)	0,31(20)	36,54(26)	56,81(12)
38,35(17)	13,44(23)	47,42(30)	45,13(30)	63,90(17)
45,58(18)	25,03(24)	59,83(35)	57,25(35)	65,74(20)
61,61(22,5)	64,22(34)	66,68(40)	64,21(40)	73,11(25)
70,39(26)	69,76(36)	80,18(50)	79,26(50)	76,38(30)
73,58(28)	—	—	80,32(60)	83,39(41)
83,81(32)	—	—	—	—
86,56(36)	—	—	—	—

* Выход геля (в %) для полимеров, полученных из α,ω -диоксиполидиметилсилооксанов с различным значением n . В скобках приведено время от начала поликонденсации в часах.

Эти соображения легли в основу выбора условий проведения эксперимента. После задания деформации напряжение, необходимое для поддержания этой деформации, регистрировали с помощью непрерывной записи на ЭПИ-09 в течение 1 часа.

* Испытания вели на жесткой пружине с тензодатчиками, исключительно высокая чувствительность которых позволила провести испытания наших объектов при очень малых напряжениях, необходимых для поддержания данной деформации.

Выводы

1. Исследована реакция поликонденсации бутилата алюминия с α, ω -диоксиполидиметилсилоxанами, имеющими различный коэффициент полимеризации. Изучены некоторые кинетические закономерности образования циклосетчатых полиалюмодиметилсилоxанов и вычислены константы скорости реакции структурирования полимеров в зависимости от длины цепи исходных α, ω -диоксиполидиметилсилоxанов.

2. Изучены релаксационные свойства структурированных полиалюмодиметилсилоxанов. Показано, что релаксационные кривые полиалюмодиметилсилоxанов, описываемые уравнением Кольрауша, позволяют оценить равновесное напряжение в образце по окончании релаксационного процесса.

3. Установлено существование количественной взаимосвязи между равновесным напряжением и размером структурной ячейки полиалюмодиметилсилоxанов. Показано, что эти данные хорошо коррелируются с данными кинетических исследований процесса поликонденсации структурированных полиалюмодиметилсилоxанов.

Институт элементоорганических
соединений

Поступила в редакцию
27 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А ндрианов, Докл. АН СССР, 140, 1340, 1961.
2. К. А. А ндрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 837.
3. К. А. А ндрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 138, 361, 1961.
4. К. А. А ндрианов, И. А. Лавыгин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1857.
5. К. А. А ндрианов, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, А. А. Жданов, Е. М. Белявцева, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., 8, 1312, 1966.
6. F. Kohlrausch, Poggendorf Ann., 119, 337, 1863.
7. К. А. А ндрианов, В. В. Северный, Докл. АН СССР, 134, 1347, 1960.
8. T. Takiquchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 556, 1959.

SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF POLYALUMOORGANOSILOXANES OF CYCLONETWORK STRUCTURE

*K. A. Andrianov, G. L. Slonimskii, A. A. Zhdanov,
V. Yu. Levin*

Summary

Polycondensation of aluminium-butylate with α, ω -dihydroxypolydimethylsiloxanes and relaxation behavior of structurated polyalumodimethylsiloxanes have been studied. Quantitative correlation between equilibrium stress and dimension of polyalumodimethylsiloxane elementary unit has been revealed. These data well correlate with kinetic studies of structuration of the polymer.
