

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНИНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) X

1968

№ 6

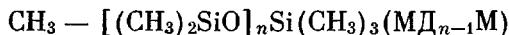
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.84.66.095.26:678.01:53

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

В. П. Давыдова, З. С. Лебедева

Изучая факторы, определяющие молекулярный вес (МВ) диметилсилоксановых эластомеров в процессе анионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (D_4), мы определяли эффективность влияния регуляторов молекулярного веса — диметилсилоксанов



с $n = 1-5$, блокированных триметилсилокси-окончаниями [1]. Для сравнения эффективности влияния регуляторов на МВ была использована зависимость среднего коэффициента полимеризации $1/\bar{P}_n$ от концентрации регулятора МВ [X], выраженной в миллимолях на килограмм. Известно [2], что эта зависимость имеет линейный характер. Угловой коэффициент прямых, изображающих эту зависимость, определяет степень использования молекул передатчика цепи — регулятора МВ.

Было выяснено [1], что наибольшая эффективность регулирования МВ достигалась при $n \geq 3$, причем увеличение числа атомов кремния более четырех в цепи полисилоксана не повышало эффективности его регулирующего действия.

Кучера с сотр. [2] отметили, что гексаметилдисилоксан является плохим регулятором МВ при анионной полимеризации D_4 и объяснили этот факт пространственными затруднениями, создаваемыми метильными группами. Других линейных полисилоксанов они не использовали.

Исследуя эффективность регулирующего действия некоторых метилфенилдисилоксанов при анионной полимеризации D_4 , мы заметили, что они не только отличаются по своему влиянию на МВ диметилсилоксановых эластомеров, но и конкурируют с декаметилтетрасилоксаном.

Задачей данной работы явилось изучение особенностей анионной полимеризации D_4 в присутствии регуляторов — МВ низкомолекулярных линейных силоксанов с метильными и фенильными радикалами у атомов кремния.

Экспериментальная часть

Методика анионной полимеризации D_4 с регуляторами МВ и синтез регуляторов описаны в предыдущих статьях [1, 3]. Катализатор — полисилоксандиолят калия (0,007% KOH), температура $140 \pm 5^\circ$, продолжительность полимеризации — 4 часа.

Таблица 1
Регуляторы молекулярного веса полисилоксановых эластомеров

Название	Формула	Физико-химические свойства		
		т. кип., °C/мм	n_{D}^{20}	d_{4}^{20}
Гексаметилдисилоксан	$[(CH_3)_3Si]_2O$	100—101/760	0,7610	1,3774
Октааметилтрисилоксан	$CH_3[(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_3$	151—155/760	0,8205	1,3848
Декаметилтетрасилоксан	$CH_3[(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_3$	190—196/760	0,8540	1,3895
Тетраметилдифенилдисилоксан	$[C_6H_5(CH_3)_2Si]_2O$	140—144/760	0,9834	1,5168
Тетрафенилдиметилдисилоксан	$[(C_6H_5)_2CH_3Si]_2O$	т. пл. 48—49	—	—
Тетраметилдивинилдисилоксан	$[C_2H_3(CH_3)_2Si]_2O$	135—136/760	—	1,4103
Гексаметил-1,5-дифенилтрисилоксан	$[C_6H_5(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_2C_6H_5$	150/3	—	—

Использованные в работе регуляторы МВ приведены в табл. 1. Молекулярновесовое распределение (МВР) определяли турбидиметрическим титрованием [3, 4].

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, метилфенилдисилоксаны значительно эффективнее регулируют МВ, чем гексаметилдисилоксан, который почти не участвует в перегруппировке при равных условиях. Эффективность регулятора МВ повышается с увеличением числа фенильных радикалов у кремния.

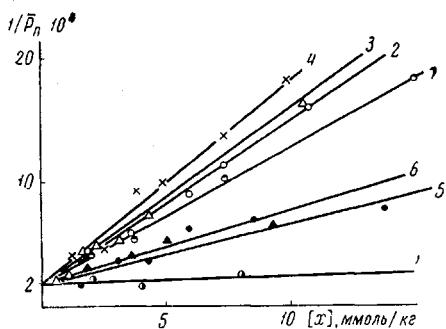


Рис. 1. Зависимость $1/\bar{P}_n$ от концентрации регуляторов молекулярного веса:

1 — гексаметилдисилоксан, 2 — тетраметилдифенилдисилоксан, 3 — декаметилтетрасилоксан, 4 — тетрафенилдиметилдисилоксан, 5 — октааметилтрисилоксан, 6 — гексаметил-1,5-дифенилтрисилоксан, 7 — тетраметилдивинилдисилоксан

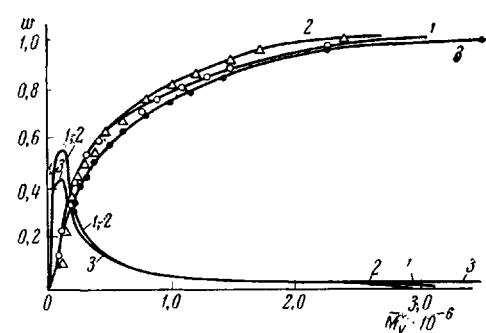


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые МВР полисилоксановых эластомеров, полученных в присутствии:

1 — декаметилтетрасилоксана, 2 — тетрафенилдиметилдисилоксана, 3 — октааметилтрисилоксана

Следовало ожидать, что гексафенилдисилоксан окажется самым активным регулятором МВ, однако трудность распределения в полимеризующемся мономере этого нерастворимого вещества с высокой температурой плавления (220°) не позволила нам получить полимеры с воспроизводимыми молекулярными весами.

Эффективность гексаметил-1,5-дифенилтрисилоксана оказалась на уровне эффективности октааметилтрисилоксана. Полученные нами данные можно объяснить, исходя из представлений о поляризуемости ковалентных

связей кремния и кислорода. Три метильные группы, обладающие $+I$ -эффектом, уменьшают электрофильность кремния в молекуле гексаметилдисилоксана и повышают устойчивость связи Si—O к нуклеофильным атакам анионов силанолята, являющихся активными частицами и расположенных на «живых» концах полимера.

При введении в молекулу дисилоксана фенильных или винильных групп, обладающих $-I$ -эффектом, облегчается расщепление силоксановых связей дисилоксана благодаря усилению акцепторного действия кремния.

Такая трактовка этого явления согласуется с представлениями о повышении порядка связей Si—O—Si при замещении в молекуле $[R_3Si]_2O$ радикалов на более отрицательные группы [5], а также подтверждается другими экспериментальными данными [6, 7]. Например, расщепление силоксановой связи с нуклеофильными реагентами в дисилоксанах $\{(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}\}_2O$ (где $n = 0-3$) происходит тем легче, чем больше n , что объясняется отрицательным индукционным эффектом 3,3,3-трифторметильной группы, передающимся по силоксановым связям [6]. Кроме того, при изучении кинетики расщепления под действием KOH некоторых «блокированных» trimетилсилокси-окончаниями линейных полисилоксанов, содержащих метилфенилсилокси-звенья, было найдено, что наиболее устойчив гексаметилдисилоксан, а при наличии фенильных групп у атома кремния расщепление значительно усиливается [7].

Таблица 2

Молекулярные веса и показатели полидисперсности полисилоксновых эластомеров, полученных с различными регуляторами молекулярного веса
(1,887 ммола регулятора на кг полимера)

Регулятор	$M_v \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
Октацетилтрисилоксан	619,5	686	226	3,03
Декаметилтетрасилоксан	528,4	565	190	2,97
Тетрафенилдиметилдисилоксан	481,9	533	205	2,60

Для подтверждения влияния индукционного эффекта заместителей у кремния на расщепление Si—O-связи мы поставили опыты по регулированию МВ полисилоксанов тетраметилдивинилдисилоксаном. Известно (по Ингольду), что $-I$ -эффект винильной группы несколько меньше эффекта фенильной группы. Полученные данные показали (см. рис. 1), что по эффективности регулирующего действия тетраметилдивинилдисилоксан немного уступает тетраметилдифенилдисилоксану, но значительно превосходит гексаметилдисилоксан.

По нашим данным (см. рис. 1) эффективность регулирующего действия октацетилтрисилоксана и гексаметил-1,5-дифенилтрисилоксана выше, чем гексаметилдисилоксана, но ниже, чем декаметилтетрасилоксана и метилфенилдисилоксанов. Причиной этого является то, что акцепторное действие атомов кремния в положениях 1 и 5 у октацетилтрисилоксана ослаблено, так как они находятся в окружении метильных групп; вследствие этого нуклеофильное расщепление легче осуществляется по двум связям Si—O, образуемым кремнием в положении 3. У декаметилтетрасилоксана таких связей четыре, поэтому он расщепляется легче, и это проявляется в повышении эффективности его регулирующего действия.

Фенильные заместители в гексаметил-1,5-дифенилтрисилоксане немного повышают эффективность расщепления силоксановых связей у кремния в положениях 1 и 5, но не так сильно, как в случае дисилоксанов, где каждый атом кремния находится в окружении двух фенильных заместителей. Поэтому гексаметил-1,5-дифенилтрисилоксан по своему регулирующему МВ действию почти не отличается от октацетилтрисилоксана (см. рис. 1).

На рис. 2 показаны кривые МВР диметилсилоановых эластомеров, полученных в присутствии различных регуляторов МВ. В предыдущей статье [3] нами отмечалось, что введение декаметилтетрасилюксана сильно уменьшает «шлейф» кривой МВР в области высоких молекулярных весов.

Как видно из рис. 2, эффективность регулятора отражается на длине «шлейфа» кривой и величине максимума в низкомолекулярной области кривой МВР.

В табл. 2 помещены молекулярные веса (\bar{M}_v) и вычисленные по интегральным кривым \bar{M}_w / \bar{M}_n , а также показатели полидисперсности \bar{M}_w / \bar{M}_n для эластомеров, полученных в присутствии различных регуляторов МВ при продолжительности полимеризации 12 час. Молекулярные веса определяли через каждые 1—2 часа полимеризации, и было замечено, что во всех случаях после четырех часов они не возрастили.

При одинаковой концентрации регулятора и условиях полимеризации средние МВ зависят от эффективности регулятора МВ. Чем эффективнее регулятор, тем ниже молекулярные веса эластомера. Соответственно уменьшаются и показатели полидисперсности полисилюксановых эластомеров.

Выводы

1. Фенильные заместители у атомов кремния повышают эффективность влияния дисилюксанов на молекулярный вес эластомеров при анионной полимеризации органоциклических с участием регуляторов молекулярного веса.

2. При повышении эффективности регуляторов молекулярного веса заметна тенденция к уменьшению степени неоднородности полисилюксановых эластомеров.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, В. Г. Оплачко, Каучук и резина, 1966, № 2, 2.
2. М. Кучера, М. Елинек, Высокомолек. соед., 2, 1860, 1960.
3. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, И. А. Грязных, Высокомолек. соед., А9, 2226, 1967.
4. В. П. Давыдова, Н. А. Правикова, Т. А. Якушина, В. И. Яковleva, Высокомолек. соед., 8, 436, 1966.
5. Т. Ф. Тенишева, А. Н. Лазарев, М. Г. Воронков, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, Тр. конференции по химии и практическому применению кремнеорганических соединений, ЦБТИ, вып. 3, 1958, стр. 66.
6. Е. Г. Каган, А. Л. Клебанский, Изв. АН Латв. ССР, серия химич., 1965, 111.
7. А. Г. Кузнецова, В. И. Иванов, С. А. Голубцов, Кремнеорганические соединения, Тр. совещания, НИИТЭХим, 1966, вып. 4, стр. 82.

УДК 678.01:53

О СТРУКТУРЕ КЛЕЕВОГО ШВА

*Г. С. Польсман, Л. В. Гинзбург, М. Ф. Бухина,
А. С. Кузыминский, В. Г. Калашникова, З. Я. Берестнева*

Прочностные свойства клеевого шва определяются как когезионными свойствами пленки клея, с применением которого получен данный шов, так и адгезией этой пленки к склеиваемым поверхностям. Вопрос о механизме образования клеевого слоя неясен. Существование пограничных зон, отличающихся по своей структуре от компонентов системы, является известным фактом, однако размеры этих областей и их структура для кон-