

УДК 541.64:678.84

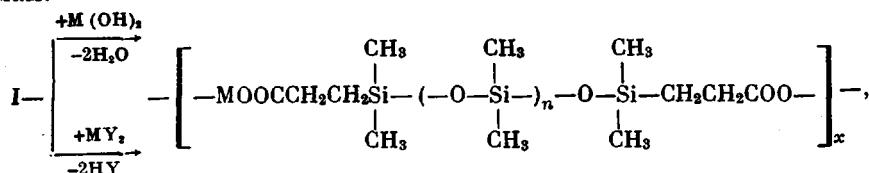
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
ПОЛИДИМЕТИЛКАРБОКСИМЕТАЛЛОСИЛОКСАНОВ

*К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов,
Э. А. Кащутина, В. Ю. Левин, Е. А. Волкова*

Как уже сообщалось ранее [1], при взаимодействии α , ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилокси)полидиметилсилоксанов общей формулы $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (I) или их натриевых или ка-



лиевых солей с окисями, гидроокисями или солями двухвалентных металлов образуются полидиметилкарбоксиметаллосилоксаны по следующим схемам:



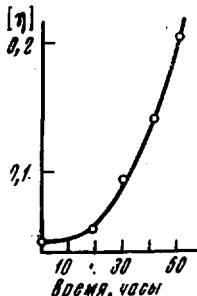
где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cd}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}-$. Реакция протекает в среде толуола или ксилона (в случае гидроокисей металлов) или в спиртовой среде (в случае солей металлов) с образованием полимерных продуктов, молекулярный вес которых не превышает 16 000—20 000.

С целью получения более высокомолекулярных соединений мы конденсировали синтезированные полимеры в расплаве при 160—170° в токе азота или в вакууме.

На рис. 1 приведена кинетическая кривая процесса поликонденсации полидиметилкарбоксицинкисилоксана, полученного из α , ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилокси)полидиметилсилоксана с коэффициентом полимеризации $n = 100$ при 160° в токе азота. Кривая снята по изменению характеристической вязкости полимера в процессе поликонденсации. Из характера кинетической кривой видно, что поликонденсация протекает с образованием продуктов более высокого молекулярного веса, для которых $x \geq 10$.

Рис. 1. Изменение $[\eta]$ в процессе поликонденсации полидиметилкарбоксицинкисилоксана с $n \approx 100$ в токе N_2 при 160—170°

Таким путем были синтезированы полидиметилкарбоксиметаллосилоксаны, содержащие цинк, кобальт и кадмий с различными значениями n . Некоторые характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

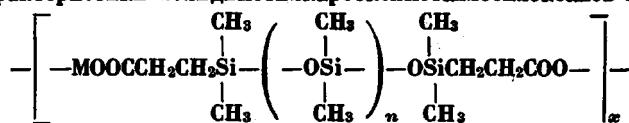


ем продуктов более высокого молекулярного веса, для которых $x \geq 10$.

Таким путем были синтезированы полидиметилкарбоксиметаллосилоксаны, содержащие цинк, кобальт и кадмий с различными значениями n . Некоторые характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

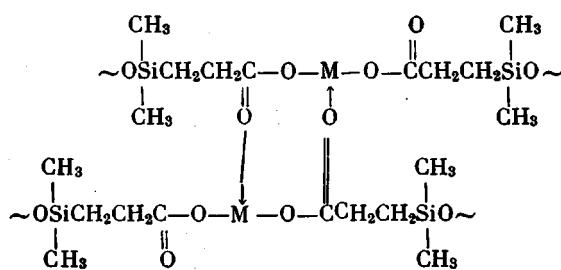
Таблица 1

Некоторые характеристики полидиметилкарбоксисиленосилоксанов общей формулы



М	n	[η], дл/г (25°, n-ксиол)	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %				
				C	H	Si	M	C	H	Si	M	
Zn	50	0,186	78	32,35 32,34	7,82 8,05	37,11 38,18	0,84 0,90	32,62	8,00	36,65	1,60	
	70	0,182	77	32,98 32,53	7,96 8,10	36,51 36,48	1,10	32,56	8,01	36,56	1,20	
	100	0,204	90	32,98 32,92	7,82 7,79	35,88	1,20	32,53	8,04	36,70	0,83	
	130	0,204	75	32,88 32,92	7,89 7,96	36,81 36,96	0,83 0,95	32,48	8,07	37,14	0,65	
	215	0,320	80	32,54 32,72	8,22 8,15	36,66 36,71	0,22 0,20	32,45	8,11	37,42	0,40	
	Cd	50	0,200	75	31,82 31,85	8,09 7,85	35,87 35,95	2,30 2,20	32,25	7,98	35,66	2,73
		70	0,182	77	—	—	—	—	—	—	—	—
		130	0,178	73	—	—	—	—	—	—	—	—
		215	0,204	80	—	—	—	—	—	—	—	—
Co	70	—	76	33,11 33,22	8,15 7,95	36,29 36,23	1,24	32,56	8,01	36,56	1,14	
	130	—	76	32,47 32,37	8,17 8,04	37,16 37,02	0,63 0,70	32,49	8,18	37,15	0,63	
	215	0,180	80	32,63 32,68	8,02 7,88	37,86 37,80	0,30 0,32	32,45	8,11	37,43	0,39	

Все полученные полимеры растворимы в толуоле, ксиоле, хлороформе, причем с повышением концентрации металла в полимерной цепи (т. е. с уменьшением значения n) время растворения увеличивается, и полидиметилкарбоксизинксолоксаны с $n \approx 50, 70$ быстро растворяются только в толуоле, содержащем 2–3% пиридина. Это, по-видимому, объясняется существованием в этих полимерах координационных связей типа [2]



Для растворения полимера необходимым условием является разрушение этих связей. При меньших концентрациях металла такой разрыв осуществляется достаточно быстро за счет собственного движения силоксановых цепей. При увеличении же концентрации металла (т. е. при увеличении числа псевдосшивок) такой разрыв идет гораздо труднее, и для ускорения этого процесса требуется введение сильного полярного растворителя.

Для полидиметилкарбоксизинксолоксанов с $n \approx 130$ и 215 на ультраконцентрифуге были определены молекулярные веса, которые оказались равными 100 000 и 150 000 соответственно.

К статье В. Л. Вакулы, Э. Б. Орлова

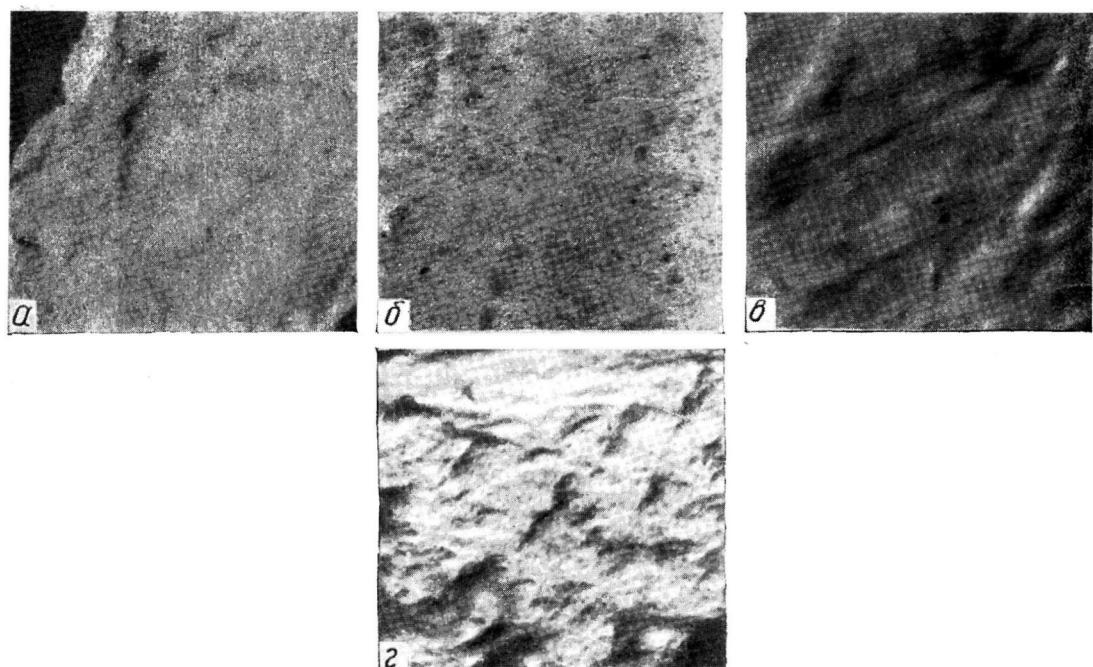


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии поверхности пленок ПЭНП ($\times 21\,200$):
α — исходная пленка; β — пленка, окисленная до 13; γ — 18 и δ — 43%

К статье К. А. Андрианова и др., к стр. 2691

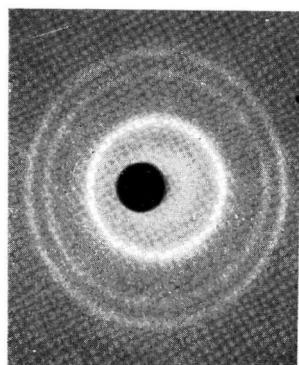


Рис. 4. Рентгенограмма по-
лидиметилкарбоксицинк-
локсана с $n = 215$ при -80°

В ИК-спектрах полученных соединений (рис. 2), так же как и в спектрах низкомолекулярных продуктов [1], исчезает полоса поглощения в области 1720 см^{-1} , характеризующая валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ -группы, и появляется полоса поглощения в области $1580-1620 \text{ см}^{-1}$, соответствующая асимметричным валентным колебаниям карбоксилат-аниона, что свидетельствует об ионном строении синтезированных полимеров. В спектрах ПМР исчезает пик, характеризующий атом водорода карбоксильной группы.

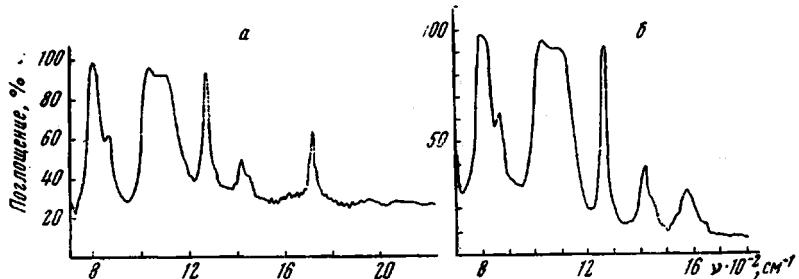


Рис. 2. ИК-спектры полидиметилкарбоксиладмисилоксана с $n \approx 70$ (а) и α,ω -бис-(2-карбоксиэтидиметилсилокси)полидиметилсилоксана с коэффициентом полимеризации $n \approx 70$ (б)

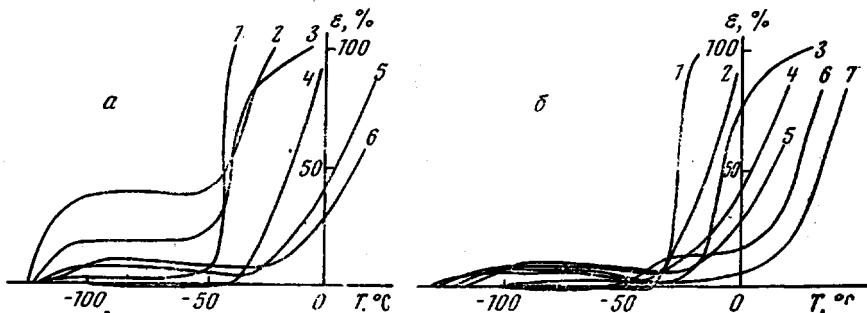


Рис. 3. Термомеханические кривые полидиметилкарбоксиметаллосилоксанов:
а: М = Zn; n: 3, 6 — 50, 2, 5 — 130, 1, 4 — 215; б: М: 2, 4, 5 — Zn; 1, 3 — Cd;
6, 7 — Co; n: 5 — 50, 3, 7 — 70, 1, 4, 6 — 130, 2 — 215

Нам представлялось интересным выяснить влияние атомов двухвалентных металлов, включенных в полидиметилсилоксановую цепь, на ее свойства при низких температурах.

Ранее было отмечено влияние межмолекулярных координационных связей на температуру размягчения низкомолекулярных полидиметилкарбоксиметаллосилоксанов (ПММС) [2]. В данной работе было проведено исследование термомеханических свойств вышеописанных ПММС молекулярного веса 100 000—200 000 по методике, описанной в [3].

На рис. 3, а представлены термомеханические кривые ПММС, содержащих в основной цепи атомы цинка. Из этого рисунка видно, что температура течения повышается с увеличением концентрации металла так же, как и в случае низкомолекулярных полимеров.

На рис. 3, б представлены термомеханические кривые ПММС, содержащих цинк, кобальт и кадмий в различной концентрации. Рассмотрение этих кривых позволяет сделать вывод, что в случае высокомолекулярных ПММС сохраняется та же зависимость прочности межмолекулярных координационных связей, что и в случае низкомолекулярных ПММС. Если исходить из влияния координационных связей на термомеханические свойства синтезированных полимеров, то исследованные металлы можно расположить в следующий ряд в порядке убывания сил межмолекулярного взаимодействия, обусловливаемых этими связями: $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

Вид кривых, представленных на рис. 3, б, существенно отличен от вида термомеханических кривых, полученных для тех же полимеров при большей нагрузке (рис. 3, а). Термомеханические кривые, полученные при нагрузке $0,75 \text{ кГ/см}^2$, позволяют судить о специфике поведения ПММС в зависимости от природы и концентрации включенного в цепь металла.

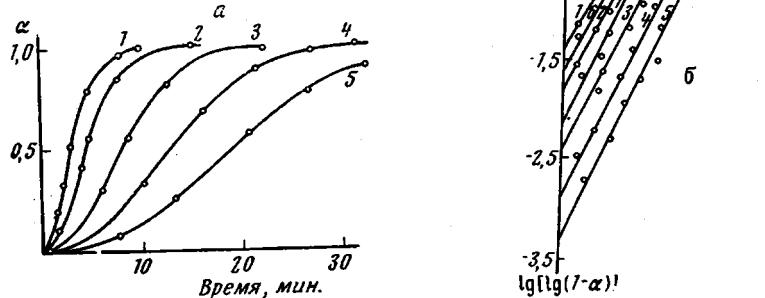


Рис. 5. Изотермы кристаллизации полидиметилкарбоксицинкисилоксана с $n \approx 130$ при различных температурах в обычных (а) и двойных логарифмических координатах (б):

1 — -70° ; 2 — -68° ; 3 — -66° ; 4 — $-63,7^\circ$; 5 — $-62,5^\circ$; 6 — -69° ; 7 — -67°

По кривым же, полученным при нагрузке 30 кГ/см^2 , этого сделать нельзя, так как их вид позволяет предположить, что мы имеем дело с кристаллизующимися полимерами. Это указывает на необходимость проведения термомеханических исследований при нескольких нагрузках во избежание получения односторонней информации.

Рентгенографическое исследование синтезированных ПММС показало, что эти полимеры при низких температурах кристаллизуются (рис. 4, см. вклейку к стр. 2665) с образованием кристаллической решетки, аналогичной решетке кристаллического полидиметилсилоксанового каучука [4]. По-видимому, в этих полимерах, так же как и в исследованных ранее полиалиюмо- и полититанодиметилсилоксанах [5], кристаллизуются участки диметилсилоксановых цепей.

Нами был подробно изучен процесс кристаллизации ПММС в зависимости от природы и концентрации металла, включенного в основную полимерную цепь.

Исследование процесса низкотемпературной изотермической кристаллизации проводили калориметрическим методом на специально сконструированной установке [6]. На рис. 5 приведены изотермы кристаллизации ПММС, содержащего в основной цепи атомы цинка.

Аналогичные зависимости получены для ПММС, содержащих кобальт и кадмий. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны параметры уравнений Аврами [7], характеризующие процесс кристаллизации

$$\alpha = 1 - e^{-kt^m},$$

где α — доля вещества, подвергшегося фазовому превращению ко времени t ; k — константа скорости кристаллизации; m — параметр, характеризующий тип растущих структур. Эти параметры для ПММС, содержащих цинк, кобальт и кадмий, приведены в табл. 2.

Из рассмотрения данных табл. 2 видно, что скорость кристаллизации ПММС с одинаковым значением n практически не зависит от природы атома металла, включенного в основную полимерную цепь. Однако для всех исследованных полимеров, так же как и для ранее исследованных полиалию-

модиметилсилоксанов. [5], характерно заметное понижение скорости кристаллизации при уменьшении величины n . В отличие от полиалюмодиметилсилоксанов замедление скорости кристаллизации по сравнению с полидиметилсилоксановым каучуком начинается при больших значениях n .

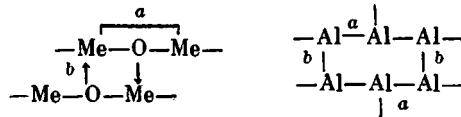
Таблица 2

Параметры, характеризующие процесс кристаллизации полидиметилкарбоксиметаллосилоксанов

M	n	T°, C	m	k ₀ ·10 ³	t _{1/2}
Zn	215	-60,0	2,24	1,4	16,2
		-61,0	2,25	3,0	11,2
		-62,2	2,04	15,0	6,8
		-63,2	2,00	22,0	5,2
		-64,2	1,94	37,7	4,3
		-65,5	1,83	71,7	3,2
Zn	130	-62,5	2,12	1,14	19,2
		-63,7	2,14	2,91	12,4
		-66,0	2,09	8,85	8,0
		-67,0	2,12	16,40	5,8
		-68,0	2,00	36,00	4,6
		-70,0	1,96	97,00	3,0
Zn	70	-72,1	2,12	1,46	18,0
		-73,0	2,12	2,48	11,8
		-74,0	2,08	4,63	10,5
		-76,5	1,90	14,60	6,9
		-79,7	1,73	50,80	4,6
		-83,0	1,69	131,00	2,6
Cd	215	-58,2	2,08	0,80	25,6
		-61,5	1,67	11,60	11,0
		-62,5	1,83	14,50	8,4
		-64,5	1,66	34,40	6,0
		-66,5	1,72	45,30	4,6
Cd	130	-64,5	2,24	3,68	10,4
		-67,0	2,28	7,34	7,0
		-69,0	1,96	26,70	5,4
		-71,5	1,95	45,30	4,2
		-74,0	1,91	73,50	3,2
Cd	70	-67,0	2,10	1,17	21,2
		-69,0	2,14	3,00	13,2
		-70,0	2,12	5,70	10,4
		-72,0	1,93	8,50	9,0
		-74,0	1,96	12,20	7,8
Co	215	-60,0	1,90	3,78	11,3
		-62,0	1,73	21,20	6,0
		-63,0	1,62	50,00	4,4
Co	130	-61,0	1,91	15,40	8,5
		-62,0	1,90	28,30	4,8
		-64,5	1,87	51,00	2,2
		-66,0	1,84	104,10	1,9
Co	70	-75,0	2,20	2,44	11,8
		-77,0	2,12	5,45	10,0
		-78,5	2,08	10,00	8,0
		-80,5	1,98	19,80	6,2

Прекращение кристаллизации также происходит при больших значениях n по сравнению с полиалюмодиметилсилоксаном. Так, полиалюмодиметилсилоксан с $n \approx 40$ кристаллизуется с заметной скоростью, а ПММС с тем же значением n в этих условиях уже не кристаллизуется. Строение ПММС и полиалюмодиметилсилоксанов схематически можно представить следую-

щим образом:



В случае ПММС $a \gg b$, в случае же полиалюмодиметилсилоксанов $a = b$. Можно предположить, что при одинаковых значениях n кристаллизующиеся участки полидиметилсилоксановых цепей в полиалюмодиметилсилоксане обладают большей подвижностью, чем в ПММС. Таким образом, межмолекулярные координационные связи, наличие которых в синтезированных полимерах было предположено ранее [2], влияют на скорость их кристаллизации. Однако, как указывалось выше, природа включенного в цепь атома металла на кинетику кристаллизации заметно не влияет. Это объясняется тем, что в процессе кристаллизации не происходит разрушения межмолекулярных координационных связей. В этом состоит основное отличие в поведении таких связей в условиях кристаллизации от их поведения при более высоких температурах и при действии нагрузок, когда начинает играть заметную роль сила межмолекулярной связи (т. е. природа атома металла), сказывающаяся на термомеханических свойствах этих полимеров.

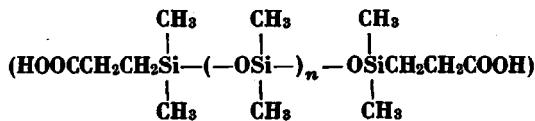
Экспериментальная часть

В качестве исходных продуктов были использованы α , ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилокси)полидиметилсилоксаны с коэффициентами полимеризации $n \approx 50, 70, 100, 130$ и 215 , метод синтеза которых описан ранее [8]. Основные свойства этих соединений приведены в табл. 3.

Полидиметилкарбоксицинксилоксан с $n \approx 100$. 20 г α , ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилокси)полидиметилсилоксана с коэффициентом полимеризации $n \approx 100, 0,26$ г гидроокиси цинка и 75 мл сухого n -кислола нагревали в течение 12 час. в ловушке Дина — Старка и затем в течение еще 7 час. при перемешивании в токе азота с постепенной отгонкой кислола. Брали пробу на вязкость, отгоняли в

Таблица 3

Некоторые характеристики исходных α , ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилокси)полидиметилсилоксанов



n	n_D^{20}	d_4^{20}	СООН, %	Выход, %
50	1,4087	—	2,25 2,24	80
70	1,4078	0,9760	1,80 1,60	71
100	1,4060	0,9782	1,13 1,26	75
130	1,4058	0,9800	0,91 0,92	82
215	1,4064	0,9802	0,56 0,56	86

вакууме кислол и летучие (азот, 20 мм, 160°), через каждые 12 час. нагревания при 160° в токе азота дважды брали пробу на вязкость и через 10 час.— последнюю пробу. Получено 18 г продукта темно-желтого цвета. На основании вязкостных данных построена кривая процесса поликонденсации (рис. 1).

Аналогичным образом были получены цинкодержащие полимеры с коэффициентами полимеризации $n \approx 130, 215$.

Полидиметилкарбоксизинксилоксан, $n \approx 50$. 10 г α,ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилоксия)полидиметилсилоксана с коэффициентом полимеризации $n \approx 50$ растворяли в 25 мл абсолютированного этилового спирта при 50–60°, добавляли раствор 0,28 г KOH в 5 мл этилового спирта и нагревали смесь до тех пор, пока раствор не становился прозрачным. Затем вводили раствор 0,54 г уксуснокислого цинка и нагревали смесь при перемешивании в течение 4 час. Спирт отгоняли в вакууме, остаток растворяли в бензole, раствор 7–8 раз промыли дистиллированной водой, высушали безводным сульфатом натрия, отгоняли бензол и остаток конденсировали в вакууме (роторный испаритель) при 160–170°/2–3 мм в течение 8 час. Получили 7,8 г светло-желтого полимерного продукта. Аналогично были синтезированы цинкодержащий полимер с коэффициентом полимеризации $n \approx 70$, кадмийодержащие полимеры с $n \approx 50$, 70, 130 и 215 и кобальтодержащие полимеры с $n \approx 70$, 130 и 215. Характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.

Выводы

1. Высокотемпературной поликонденсацией низкомолекулярных полидиметилкарбоксиметаллосилоксанов синтезированы более высокомолекулярные соединения.

2. Показано, что включение в основную полимерную цепь атомов металла, способных к образованию координационных связей, повышает температуру течения полимеров. Найдено, что исследованные металлы по их влиянию на температуру течения можно расположить в ряд $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

3. Изучена кинетика кристаллизации синтезированных полидиметилкарбоксиметаллосилоксанов и показано, что с увеличением концентрации металла скорость кристаллизации уменьшается и не зависит при этом от природы включенного в цепь металла.

Институт
элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Э. А. Кашутина, Докл. АН СССР, 171, 103, 1966.
2. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Э. А. Кашутина, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., 8, 898, 1966.
3. Б. Л. Цетлин, В. В. Кочкин, Н. А. Великовская, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
4. G. Damaschin, Plaste und Kautschuk, 10, 68, 1963.
5. Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., A9, 27, 1967.
6. В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A11, 2444, 1969.
7. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1967.
8. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кашутина, Ж. общ. химии, 35, 1037, 1965.

SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF POLYDIMETHYLCARBOXYMETALLOSILOXANES

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

Summary

High molecular weight polymers have been prepared by high temperature polycondensation of low molecular polydimethylcarboxymetallosiloxanes synthesised on the basis of α,ω -(2-carboxyethyldimethylsiloxy)polydimethylsiloxanes and hydroxydes or salts of bivalent metals. Thermomechanical data show that effect of the metals on the flow temperature is: $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd}$. The rate of crystallization of the polymer is increased with concentration of the metal but does not depend on its nature.