

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.1'128:678.84

ПОЛУЧЕНИЕ ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ХАРАКТЕРА

В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Р. В. Тимохина

Представляло интерес изучить влияние некоторых веществ окислительно-восстановительного характера, взятых в виде незначительных добавок, на процесс гидролиза диметилдихлорсилана (ДДС) в концентрированной соляной кислоте, при соблюдении найденного ранее [1—3] мольного отношения вода : ДДС, а также на процесс превращения полученных продуктов гидролиза в каучукоподобный полимер.

В качестве добавок применяли следующие вещества: H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $NaNO_2$, HNO_3 , HI , Na_2SO_3 , KI и окислительно-восстановительные системы: $(NH_4)_2S_2O_8 + Na_2SO_3$, $FeCl_3 + FeSO_4$, $FeSO_4 + H_2O_2$, которые, как показало данное исследование, значительно ускоряют образование каучука и делают возможным получение его при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещали 120,5 мл (1 моль) ДДС-ректификата и одну из указанных выше добавок (0,1—0,5 г). Затем в колбу при интенсивном перемешивании из капельной воронки в течение 1 часа подавали 48 мл 36%-ной соляной кислоты.

После этого перемешивание реакционной массы продолжали при комнатной температуре в течение 3—15 час. в зависимости от типа введенной добавки. При этом наблюдалось значительное увеличение вязкости реакционной массы, исключающее возможность ее детального перемешивания с помощью лабораторной стеклянной мешалки.

Образовавшиеся при этом полимеры имели молекулярный вес $M = 100\,000$ — $150\,000$. Их отделяли от соляной кислоты и оставляли в фарфоровой чашке до достижения $M = 300\,000$ и более («дозревание», в течение которого происходит рост молекулярной цепи полимера). Затем полученные каучуки отмывали и высушивали на вальцах, после чего определяли их молекулярный вес и содержание летучих соединений по методике [4].

На основе полученных каучуков изготовлены и испытаны вулканизаты*.

Данные, характеризующие проведенные опыты, полученные каучуки и вулканизаты на их основе представлены в таблице.

Полученные данные свидетельствуют об ускоряющем действии испытанных добавок на процесс образования каучукоподобных полимеров.

Обсуждение результатов

Процесс образования каучукоподобных полимеров в исследованных условиях можно разделить на две стадии: гидролиз мономера, сопровождающийся первичной поликонденсацией, и поликонденсация полученных ли-

* Изготовление вулканизатов по стандартной методике для СКТВ и их испытание произведено Г. Г. Карелиной и В. Н. Григорович, за что авторы выражают им благодарность.

нейных олигомеров, а также одновременная полимеризация циклосилоксанов.

Механизм влияния испытанных добавок еще не выяснен окончательно, и работа в этом направлении продолжается. Предварительные представления могут быть предложены только для некоторых из испытанных активаторов.

Быстрый рост полимерной цепи в исследованных условиях обусловлен тем, что этот процесс идет одновременно двумя путями.

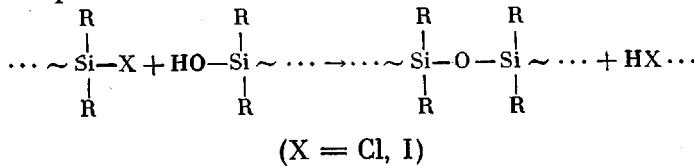
Условия получения и свойства каучуков и перекисных вулканизатов на их основе

Добавка	Количество добавки на 1 моль ДДС	Продолжительность опыта	Характеристика полученного каучука	Механические свойства вулканизатов на основе полученных каучуков						Коэффициент морозостойкости при -50°C		
				исходные вулканизаты *			после теплового старения при 300°C 3 суток *					
				$P, \text{kG}/\text{см}^2$	$L, \%$	$l, \%$	$P, \text{kG}/\text{см}^2$	$L, \%$	$l, \%$			
H_2O_2 (30%-ный раствор)	1,8 мл	15	6	—	2,6	78	600	8	41	190	4	1,0
То же	5,0 мл	2,5	5	4554	2,7	81	673	8	33	175	4	1,0
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,1 г	6,0	5	4999	2,0	65	490	9	35	155	6	1,0
То же	0,5 г	2,5	4	4656	2,3	46	710	14	38	205	9	1,0
FeSO_4	0,1 г	12	8	3255	2,3	77	530	10	42	210	8	1,0
FeCl_3	0,1 г	6	15	3058	1,7	80	573	7	45	230	6	1,0
NaNO_2	0,5 г	18	16	3548	1,7	90	507	4	—	—	—	1,0
HNO_3 (конц.)	2,8 мл	12	9	2884	1,9	44	587	9	—	—	—	1,0
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{SO}_3$	0,05+ ±0,15 г	3	7	3026	2,5	87	590	8	46	215	6	1,0
То же	0,05+ ±0,15 г	3	6	3287	—	73	730	8	43	310	8	1,0
$\text{FeCl}_3 + \text{FeSO}_4$	По 0,10 г	10	15	3667	3,5	86	563	6	44	230	7	1,0
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	0,10 г + ±0,07 мл	10	5	2545	1,7	72	545	6	44	210	6	1,0
Na_2SO_3	0,5 г	30	10	3133	2,85	77	460	8	38	165	4	—
HI (47%-ный раствор)	0,5 мл	20	6	3479	2,82	81	525	7	26	80	2	—
KI	0,5 г	20	5	3955	2,88	82	610	7	31	80	2	—
Контрольный образец без добавки		50	32	1940	—	—	—	—	—	—	—	—
Серийный СКТВ, полученный из циклосилоксанов	—	—	4000—6000	До 7	85	785	10	43	260	8	—	—

* P — сопротивление разрыву, L — относительное удлинение, l — остаточное удлинение.

Поликонденсация образовавшихся при гидролизе α , ω -дихлорполидиметилсилоксанов происходит как описано ранее [1—3]. Протекание этого процесса ускоряется наличием в реакционном объеме HI , KI или H_2O_2 .

Последнее обусловлено тем, что процессу взаимодействия концевых групп олигомеров



благоприятствует меньшая величина энергии связи $\text{Si}-\text{X}$ в опытах с HI (энергия связи HI составляет 51 ккал/моль по сравнению с 88 ккал/моль).

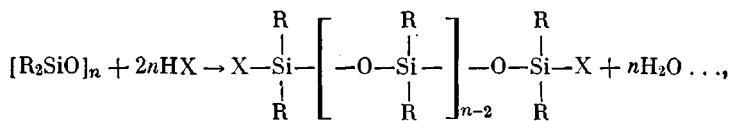
для энергии связи Si—Cl). В результате скорость поликонденсации возрастает.

В работах [5, 6] показано более быстрое увеличение вязкости линейных этилполисилоксанов при действии газообразного HBr по сравнению с газообразным HCl, что хорошо согласуется с величинами энергий связей (энергия связи Si—Br 69 ккал/моль).

H₂O₂ оказывает активирующее действие на процесс поликонденсации, способствуя образованию высокомолекулярного полимера, возможно, путем удаления HCl из зоны реакции



Раскрытие циклов. Хердом установлено образование воды при действии газообразных галоидводородов на октаметилциклотрасилоксан [7]; аналогичные данные получены в работах [5, 6, 8—11]. Образование воды происходит по следующей схеме:



где $n = 3, 4, 5$ и т. д., а X = F, Cl, Br или I.

Высказать однозначное мнение о характере взаимодействия H₂O₂ с циклосилоксантами пока трудно по причине не только сложности процесса катализитического раскрытия силоксановых циклов, но и вследствие двойственной природы H₂O₂, обладающей окислительной и восстановительной способностями [12, 13].

Окислительно-восстановительная система (NH₄)₂S₂O₈ + Na₂SO₃ весьма сложна. Известно [12, 13], что (NH₄)₂S₂O₈ в водных растворах частично превращается в H₂O₂. При гидролитической диссоциации (NH₄)₂S₂O₈ образует надсерную кислоту, а последняя — весьма активную по окислительно-му действию кислоту Каро — H₂SO₅ и далее H₂SO₄ и H₂O₂ [14]. Возможно, что одно из высокоактивных промежуточных веществ образует с циклосилоксаном комплекс, при распаде которого получается линейный олигомер, в соответствии с ранее предложенными схемами [15—18].

Действие других добавок пока еще не совсем ясно.

Протеканию всех перечисленных процессов способствует наличие в реакционной среде воды и соляной кислоты, являющихся сильными ионизирующими агентами.

Таким образом, в исследованных условиях создается возможность для образования каучукоподобных полимеров за сравнительно короткий срок при комнатной температуре, даже при произвольно протекающем процессе дозревания

Выводы

Установлено, что небольшие добавки веществ окислительно-восстановительного характера значительно ускоряют процессы гидролиза диметилдихлорсилана в концентрированной соляной кислоте и превращения полученных линейных и циклических силоксанов в каучукоподобные полимеры, что позволяет получать последние при комнатной температуре.

2. Полученные каучуки охарактеризованы по величине молекулярного веса, содержанию летучих соединений, а также в виде вулканизатов на их основе.

3. Высказаны некоторые соображения о роли окислительно-восстановительных добавок в процессе образования каучука.

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

Поступила в редакцию
22 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, Л. С. Мухина, Т. А. Михайлова, Высокомолек. соед., 4, 1042, 1962.
2. В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Б. И. Панченко, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1965, № 1, 95.
3. В. Н. Грубер, Б. И. Панченко, Plaste und Kautschuk, 13 Jahrgang, Heft 2/196, 5, 97.
4. Н. А. Исаакова, В. Ф. Поликарпова, Сб. Анализ производства продуктов СК под ред. И. В. Гармонова, изд-во «Химия», 1967.
5. Н. Bentkowska, Roszn. chem., 37, 717, 1963.
6. Н. Bentkowska, Roszn. chem., 37, 723, 1963.
7. Д. Т. Hurd, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2998, 1955.
8. Пат. США 3222320, 1966; Chem. Abstrs, 65, 10780, 1966.
9. Франц. пат. 1424013, 1966; Chem. Abstrs, 43, 8240, 1949.
10. Пат. США 2476132, 1949; Chem. Abstrs, 51, 6213, 1957.
11. Пат. США 2779776, 1957; Chem. Abstrs, 51, 6213, 1957.
12. Сб. Перекись водорода и перекисные соединения, под ред. М. Е. Позина, ГНТИ, 1951, стр. 78.
13. У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс, Перекись водорода, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 298.
14. А. Вауег, V. Villiger, Ber., 34, 853, 1901.
15. В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 1, 1194, 1959.
16. В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 3, 84, 1961.
17. В. Н. Грубер, К. В. Нельсон, Н. В. Козлова, Т. А. Михайлова, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 3, 89, 1961.
18. В. Н. Грубер, Л. С. Мухина, Высокомолек. соед., 3, 174, 1961.

УДК 541.64:542.952:678.84:547.1'128

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ *транс*-ТРИМЕТИЛТРИФЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА С ГЕКСАФЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОМ И С ОКТАФЕНИЛЦИКЛОТРЕТИСИЛОКСАНОМ

K. A. Андрианоз, E. F. Родионова, Г. М. Лукъянова

В работе [1] рассмотрена анионная сополимеризация тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана с гексафенилциклотрисилоксаном (ГФЦТС) и с октафенилциклотрасилоксаном (ОФЦТС) и определены их относительные активности в этом процессе. В данной статье обсуждается реакционная способность ГФЦТС и ОФЦТС в процессе их сополимеризации с *транс*-триметилтрифенилциклотрисилоксаном (МФЦТС). Сополимеризацию проводили в блоке в присутствии 0,1 мол.% бис-тетраметиламмonioксидиметилдифенилдисилоксана при 80°.

Исследование кинетики сополимеризации этих циклов показало, что скорость реакции сополимеризации уменьшается с увеличением содержания ГФЦТС и ОФЦТС в реакционной смеси. Как видно из рис. 1, *a*, сополимеризация МФЦТС с ГФЦТС на начальной стадии процесса идет очень быстро — за первые 5 мин. конверсия достигает 60—75%. Сополимеризация МФЦТС с ОФЦТС также протекает в первые 2—5 мин. с конверсией до 60% (рис. 1, *b*).

Анализ сополимера показывает на значительное обогащение его метилфенилсилоксановыми звеньями; так, из рис. 2 видно, что смесь, содержащая 33,3% ГФЦТС, в первые 5 мин. сополимеризации дает сополимер,