

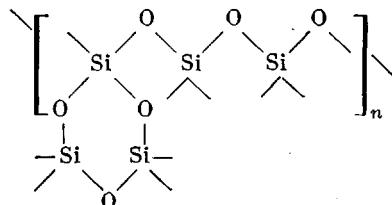
О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОСПИРОСИЛОКСАНОВ

К. А. Андрианов, А. В. Зачернюк

В настоящее время широко изучают процессы образования лестничных полимеров из органосилsesквиоксанов; в этой связи большой интерес представляет изучение реакции катализитической полимеризации спироциклических соединений. Если органоциклоксилоксаны в реакциях полимеризации выступают как дифункциональные соединения и образуют линейные макромолекулы, то органоспироциклические могут проявлять функциональность два и четыре и способны в принципе к образованию пространственно-сплитых полимерных структур. В [1] было показано, что полимеризация октаметилспиро-(5,5)-пентасилоксана всегда приводила к образованию разветвленных и, в конечном счете, сплитых систем. По данным [2], полимеризация фенил- и толилспиробициклических калийнафталина протекает с образованием только растворимых полимеров. Авторы считают, что процесс полимеризации идет с образованием поликлинических систем.

Представлялось интересным изучить реакцию полимеризации органоспиробициклических силоксанов с различными органическими группами в обрамлении. В данной работе изучена полимеризация октафенилспиро-(5,5)-пентасилоксана (I) и синтезированных нами ранее [3, 4] спиробициклических соединений с различным соотношением метильных и фенильных обрамляющих групп: *цикло*-2,4-диметил-2,4,8,8,10,10-гексафенилспиро-(5,5)-пентасилоксана (II), 2,2,4,4-тетраметил-8,8,10,10-тетрафенилспиро-(5,5)-пентасилоксана (III) и *цикло*-2,4,8,10-тетраметил-2,4,8,10-тетрафенилспиро-(5,5)-пентасилоксана (IV) в присутствии катализаторов анионной полимеризации.

Полимеризацию циклов II и III исследовали в растворе в бензоле при 50° с катализатором $\text{Me}_4\text{NO}[\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}]_{28}\text{NMe}_4$. Было показано, что полимеризация II и III в растворе протекает различно. Полимер, полученный из II, хорошо растворим, имеет удельную вязкость 1 %-ного раствора в бензоле 0,18; образования геля не наблюдалось. ИК-спектры показали, что в полимере присутствует около половины нераскрывшихся шестичленных циклов, о чем свидетельствует интенсивный дублет в области 1025–1040 cm^{-1} , имеющийся в спектре исходного цикла и сохраняющийся в спектре переосажденного полимера, наряду с появлением в нем полосы в области 1090 cm^{-1} (рис. 1). В то же время конверсия циклов по данным спектров ПМР близка к 100 %. Это обстоятельство позволяет предположить линейную или слаборазветвленную структуру полимера, содержащего в основной цепи шестичленные циклические фрагменты.

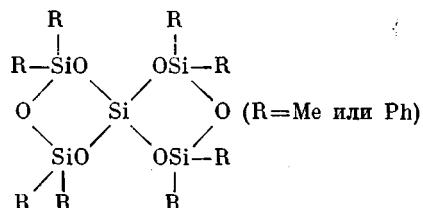


В этих же условиях полимеризация цикла III протекает с образованием прозрачного геля, причем относительное содержание гель-фракции в реакционной смеси возрастает во времени до равновесного значения (рис. 2). Аналогично протекает процесс полимеризации III при 100° с аммонийным катализатором и предварительной отгонкой растворителя; выход гель-фракции в этом случае несколько выше.

Полимеризация спиробициклических силоксанов I – IV в блоке при 150° показала, что полностью растворимый полимер получается только из цикла I.

После переосаждения он обладает удельной вязкостью 0,1. Для соединений II — IV наряду с образованием растворимого полимера наблюдалось гелеобразование (таблица). По мере уменьшения содержания фенильных

Полимеризация I—IV в блоке



(150°, катализатор — 0,02% KO(SiMe₂O)₈K (в пересчете на KOH))

Обозначение	Т. пл., °C	Равновесный выход гель-фракции, %	Найдено *, %			Обозначение	Т. пл., °C	Равновесный выход гель-фракции, %	Найдено *, %		
			C	H	Si				C	H	Si
I	252	0	67,5 67,6	4,4 4,7	15,9 16,5	III	151	56,5	46,3 55,6	5,8 5,3	26,2 23,2
II	114	27,9	63,1 62,6	3,2 5,0	18,3 19,3	IV	70	64	55,2 55,6	5,4 5,3	23,2 23,1

* В числителе — для полимера, в знаменателе — для цикла.

групп в молекуле исходного цикла равновесный выход гель-фракции увеличивается. Относительное равновесное содержание гель-фракции в полимере является критерием вероятности межцепного взаимодействия, поэтому можно предположить, что процесс образования полимера развивается одновременно в двух направлениях: межцепного взаимодействия, приводящего к пространственно-сплитым системам, и внутримолекулярной поликлизации, приводящей к образованию растворимых полимеров. При наличии в молекуле спироцикла одних только ароматических обрамляющих групп их внутримолекулярное стерическое отталкивание способствует образованию растворимых полициклических продуктов. По мере замещения фенильных групп на метильные начинает преобладать межцепное взаимодействие, приводящее к образованию геля.

Спиросилоксан II, образующий в мягких условиях только растворимый полимер, при повышении температуры полимеризации способен образовывать сплитый продукт. Полимеризация его в блоке при 120—150° показала, что равновесный выход гель-фракции увеличивается с ростом температуры полимеризации.

Температура, °C	120	130	150
Выход гель-фракции, %	12,7	15,7	27,9
η_{ud} растворимого полимера	0,16	0,14	0,12

Этот факт можно объяснить тем, что рост температуры способствует увеличению подвижности активных центров растущих цепей и вероятности нуклеофильной атаки ими нераскрытых циклических фрагментов. Вязкость растворимой части с возрастанием температуры полимеризации несколько падает, что, по-видимому, связано с развитием реакций передачи цепи с разрывом. О том, что такие реакции имеют место, свидетельствуют данные элементного анализа полученных полимеров. За исключением сплита полимера на основе III, все они имеют состав, совпадающий с тако-

вым для исходных циклов. Для I и IV, содержащих звенья с однородными по составу обрамляющими группами, это указывает только на отсутствие реакций, связанных с отрывом органических групп. Для полимера, полученного из III, наблюдаются значительные отличия от состава цикла. Это указывает на то, что в процессе полимеризации часть дифенилсилоксано-

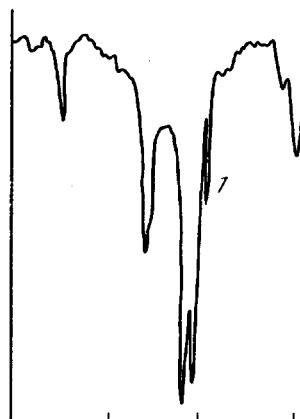


Рис. 1. ИК-спектры II (1) и полимера на его основе (2)

Рис. 2. Зависимость выхода гель-фракции от времени в процессе полимеризации III при 50° (1) и 100° (2)

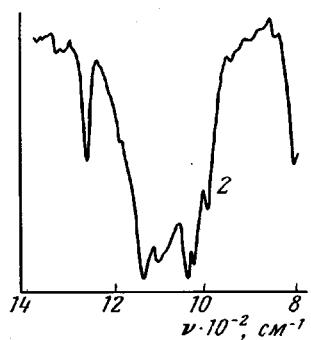


Рис. 1

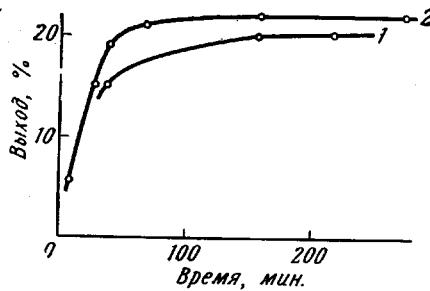


Рис. 2

вых фрагментов переходит из гель-фракции в растворимую часть. Такой переход возможен только при наличии перегруппировок в силоксановых цепях.

Полученные данные свидетельствуют о ряде особенностей в характере процесса полимеризации органоспироцилоксанов и указывают на необходимость всестороннего изучения с количественным подходом к проблеме.

Экспериментальная часть

Полимеризация II в растворе. Трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником продували сухим аргоном и прибавляли в нее 60%-ный раствор II в бензоле. При перемешивании вводили бензольный раствор катализатора (концентрация 0,01% в пересчете на Me₄NOH), и колбу помещали в термостат с температурой 50°. Процесс вели 1,5 часа. Удельная вязкость полимера до пересаждения 0,09, после пересаждения – 0,18 (1%-ный раствор в бензоле, 20°).

Полимеризацию III в растворе проводили аналогично полимеризации II. После введения катализатора сразу образовывался гель. Отбирали пробы, вакуумировали их и экстрагировали в приборе Сокслета бензолом, в который было прибавлено 0,1% триметилхлорсилана. Выход гель-фракции определяли по разности весов до и после экстрагирования.

Полимеризация спироцилоксанов в блоке. Навеску цикла в колбе, продутой аргоном, помещали в термостат и при перемешивании вводили рассчи-

ственное количество катализатора. В процессе полимеризации отбирали пробы геля и экстрагировали в приборе Сокслета до постоянного значения содержания гель-фракции.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в растворе в CH_2Cl_2 .

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, J. Polymer Sci., 55, 65, 1961.
2. T. C. Wu, C. A. Hirt, J. Organomet. Chem., 11, 17, 1968.
3. K. A. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Б. Д. Лаврухин, Н. Г. Василенко, Докл. АН СССР, 204, 1112, 1972.
4. K. A. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Б. Д. Лаврухин, Докл. АН СССР, 207, 95, 1972.

УДК 541.64:546.221

О СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИСИЛОКСАНОВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ

*К. З. Гумаргалиева, Е. В. Камзолкина, Д. Х. Китаева,
Г. П. Гладышев*

Как известно, в результате воздействия кислорода воздуха термостойкие силоксановые каучуки при 250–300° интенсивно стареют [1–3]. Широко используемые в качестве ингибиторов окисления ряда полимеров органические антиоксиданты в случае силоксановых каучуков не дают желаемого эффекта.

С целью замедления старения силоксановых каучуков и резин на их основе (СКТВ-1, СКТВ-2) при температурах выше 250° в данной работе использовали неорганические сульфиды, которые синтезировали по обычным методикам и характеризовали методом дифференциального термического анализа; их константы соответствовали литературным данным. В случае необходимости используемые сульфиды подвергали дополнительной очистке.

Количество стабилизатора в смеси составляло от 1 до 5 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера. Для оценки стабилизирующего эффекта использовали стандартную методику [3]. При получении резин стабилизаторы вводили на вальцах одновременно с наполнителем и вулканизирующими агентами. Далее резины подвергали окислительному старению при 250–300°; через определенные промежутки времени измеряли предел прочности при растяжении σ_p и относительное удлинение при разрыве ε . Исследовали сульфиды меди, цинка, молибдена, вольфрама, железа, никеля, кобальта и др. Наиболее интересные результаты получены с сульфидами меди и железа.

Как видно из рисунка, резины, полученные на основе каучука СКТВ-1, в присутствии сульфидов меди и железа стареют с такой же скоростью, как и резина на основе контрольной смеси, где в качестве стабилизатора использована окись железа.

По-видимому, стабилизирующий эффект сульфидов обусловлен тем, что кислород воздуха при повышенных температурах преимущественно взаимодействует с ними. На основании имеющихся данных [4] можно полагать, что окисление сульфидов меди и железа протекает по следующей схеме:

