

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1975

УДК 541(64+127):547.1'128

### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ $\alpha$ , $\omega$ -ДИХЛОРПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ И ТВЕРДЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

Б. И. Панченко

Показано, что скорость гидролитической поликонденсации  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлорполидиметилсилоксанов под влиянием небольших количеств концентрированных водных растворов оснований в начальной стадии имеет обратную зависимость от скорости нейтрализации HCl и возрастает в ряду KOH < NaOH < NH<sub>4</sub>OH < NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. На стадии, определяющей общую скорость процесса, обратимая реакция образования силоксановых связей имеет первый порядок по концевым группам олигомера и 0,5 — по H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Предполагается, что скорость роста цепи в зоне реакции лимитируется конденсацией силенольных групп. Влияние высокодисперсных SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равносильно влиянию оснований на скорость достижения равновесия и на степень поликонденсации образующегося продукта.

Несмотря на то, что существуют технологические разработки процесса синтеза силоксанового каучука поликонденсацией  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлорполидиметилсилоксанов (ДХПС) под влиянием растворов оснований [1], представления о его механизме противоречивы.

Авторы работы [2] считают, что рост цепи в этом процессе осуществляется за счет конденсации  $\text{Si}-\text{Cl}$  и  $\text{Si}-\text{OH}$  и соответственно условия, обеспечивающие эквивалентное соотношение этих групп, являются наиболее благоприятными. Эта схема не объясняет ряда фактов, в частности взаимосвязи между скоростью поликонденсации и силой оснований.

В настоящей работе приведены данные, подтверждающие высказанное ранее [3] предположение о кислотно-кatalитическом характере процесса, и обсужден его механизм.

ДХПС, содержащие 0,01 мол.% трифункциональных звеньев ( $M=9000$  и 17 000), получали по методике [4];  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксаны (ДГПС) ( $M=30\,000$ ) представляли собой серийный СКТН. Основания марки ч.д.а. применяли в виде насыщенных или близких к ним растворов. Эмульгаторы (белая сажа У-333, окись алюминия хроматографическая) вводили в олигомер в количестве 3 вес.%.

Начальную стадию поликонденсации проводили при 25° в измерительной ячейке ротационного вискозиметра с автоматической записью. Начиная с 7000 *спуз*, поликонденсацию продолжали без перемешивания при комнатной температуре с периодическим измерением вязкости на выдавливающем пластометре.

Предварительные опыты показали, что эквивалентное отношение основания и концевых атомов хлора  $K$  должно быть меньше единицы. При одинаковом  $K$  скорость начальной стадии поликонденсации уменьшается в ряду NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> > NH<sub>4</sub>OH > NaOH > KOH (рис. 1) вместе с увеличением pH раствора (активность первых двух оценивали по концентрационному соотношению гидроксильных ионов, двух вторых — с использованием коэффициентов активностей [5]). Для NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> скорость возрастания вязкости на первой стадии, независимо от  $K$  и времени прикрепления раствора основания  $t$ , одинакова и очень велика (рис. 2). Поэтому условия разделения вводимого раствора здесь хуже, чем в других случаях, и дейст-

вующая концентрация HCl, определяющая скорость второй стадии при  $t > 1$  мин. и  $K > 0,3$ , очевидно, выше рассчитанной (табл. 1).

Зависимость вязкости  $\eta$  (пуазы) от времени  $t$  (сутки) на второй стадии синтеза, проводившейся без перемешивания, в виде  $\eta = at + bt^2 + ct^3$  приведена в табл. 1.

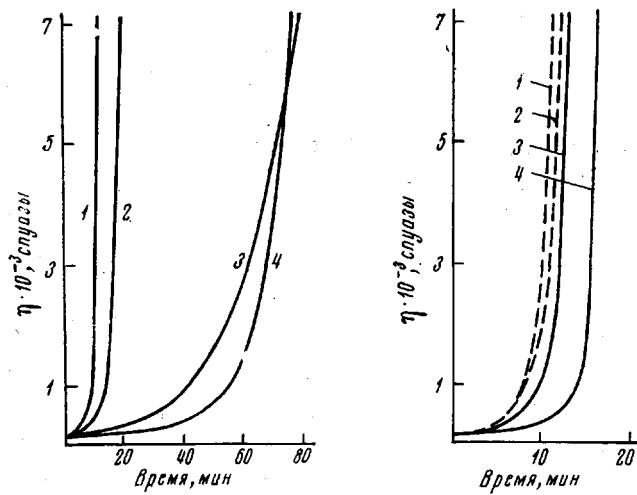


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые первой стадии поликонденсации ДХПС под влиянием растворов  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (1);  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2);  $\text{KOH}$  (3) и  $\text{NaOH}$  (4) при  $K=0,75$

Рис. 2. Кинетические кривые первой стадии поликонденсации ДХПС под влиянием  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  при  $K=0,3$  (1, 3) и  $0,75$  (2, 4). Подача раствора в течение 1 (1, 2) и 15 мин. (3, 4)

Концентрация концевых групп полимера, рассчитанная с помощью формулы Еэрри [6]  $\eta^{25^\circ} (\text{сст}) = 1,00 + 0,0123 \cdot M^{0,5}$ , убывает на этой стадии по закону обратимой реакции первого порядка. Эффективные константы скорости прямой реакции поликонденсации  $k_{\text{эфф}}$  приведены в табл. 1. По зависимости  $k_{\text{эфф}}$  от  $a_{\text{H}^+}$  (значения  $a_{\text{H}^+}$  в шкале моляльностей получены интерполяцией из табличных данных средних коэффициентов активностей HCl при  $25^\circ$  [7]) для оснований порядок реакции по иону гидроксония равен 0,5 (рис. 3).

Таблица 1

Условия синтеза и эффективные константы скорости поликонденсации олигомеров на второй стадии синтеза

Основание	K	Время, мин.	HCl *, %	Коэффициенты уравнения $\eta = at + bt^2 + ct^3$			$k_{\text{эфф}}, \text{сутки}^{-1}$
				a	b	c	
NH <sub>4</sub> OH	0,75	1	25,0	36 644	-3804	134,8	1,70
NaOH	0,75	25	20,9	31 672	-3042	97,7	1,21
KOH	0,75	15	17,4	20 606	-1493	46,3	0,89
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	0,30	1	24,1	37 464	-4510	179,3	1,60
То же	0,30	15	24,1	50 670	-8558	397,2	2,43
»	0,75	1	4,1	30 663	-3915	193,9	1,23
»	0,75	15	4,1	32 645	-3602	122,8	1,49

\* Концентрация HCl в водной фазе, рассчитанная при условии полного гидролиза концевых атомов хлора в олигомере, завершения реакций поликонденсации и нейтрализации основания.

Скорость поликонденсации ДХПС под влиянием воды и ДГПД под влиянием соляной кислоты значительно возрастает в присутствии твердых эмульгаторов как на стадии I (рис. 4, 5), так и на стадии II поликонденсации и увеличивается с повышением концентрации HCl в водной фазе (табл. 2).

Таблица 2

Гидролитическая поликонденсация  $\alpha, \omega$ -дихлорполидиметилсилоксанов под влиянием воды, взятой из расчета на образование 35%-ного раствора HCl

Эмульгатор	Продолжительность стадий синтеза		Вязкость эластомера $\eta \cdot 10^{-5}$ , пузры
	стадия I, часы	стадия II, сутки	
Белая сажа	2	2	40
Окись алюминия	0,15	1	3,4
—	33	15	1,6

Скорость гидролиза хлора, присоединенного к кремнию, чрезвычайно высока и соизмерима со скоростью ионных реакций [8, 9]. Поэтому раствор основания ввиду избытка воды может иметь тонкий кислый слой, непосредственно прилегающий к силоксановой фазе и ограниченный с другой стороны солевым барьером. Если представить, что реакция конденсации силенольных групп, катализируемая HCl, лимитирует скорость гидролитической поликонденсации ДХПС, то становится понятной взаимосвязь между щелочностью раствора основания и скоростью роста вязкости в начальной стадии процесса (рис. 1) и ее независимость от количества одного и того же раствора (рис. 2).

Правомерность этой концепции подтверждает симбатная зависимость начальных скоростей гидролитической поликонденсации ДХПС и кислотно-кatalитической поликонденсации ДГПС от концентрации HCl в водной фазе (рис. 4, 5).

На второй стадии гидролитической поликонденсации ДХПС в присутствии оснований, когда концентрация HCl уже стабилизировалась и достаточно близка к расчетной, ее величина входит в кинетическое уравнение реакции, в котором соотношение порядков по иону гидроксония и концевым группам равно 1:2.

Таким образом, во всех рассмотренных выше поликонденсационных процессах химическая стадия, лимитирующая скорость роста цепи, должна протекать вблизи границы с солянокислой фазой и может быть описана теми же реакциями, что и процесс конденсации тетраметилсилоксандиола под влиянием HCl в диоксановом растворе [10]



Так как в работе [10] реакцию проводили в гомогенной среде, порядок ее (второй по силенольной группе и первый — по HCl) оказался вдвое больше полученного нами для гетерогенной системы, в которой скорость процесса определяется как концентрацией HCl в реакционной зоне, так и диффузионным характером переноса туда концевых групп из объема силоксановой фазы.

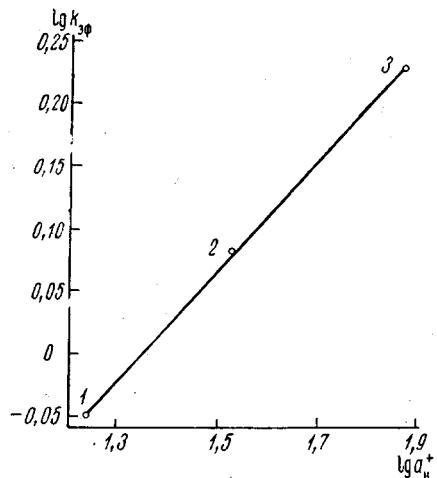


Рис. 3

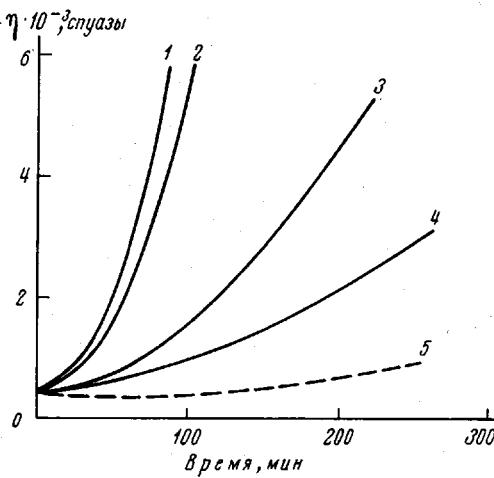


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости конденсации концевых групп от активности  $\text{HCl}$  в водной фазе на второй стадии поликонденсации ДХПС под влиянием растворов  $\text{KOH}$  (1);  $\text{NaOH}$  (2) и  $\text{NH}_4\text{OH}$  (3)

Рис. 4. Кинетические кривые начальной стадии поликонденсации ДХПС под влиянием воды, взятой из расчета на образование растворов  $\text{HCl}$  с концентрацией 33 (1); 38 (2); 20 (3); 12 (4) и 35% (5) в присутствии белой сажи (1–4) и без сажи (5)

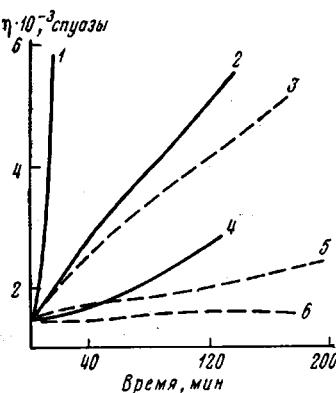


Рис. 5

Рис. 5. Кинетические кривые начальной стадии поликонденсации ДГПС под влиянием соляной кислоты концентрации 36 (1, 3), 27 (2, 5) и 18% (4, 6) в присутствии белой сажи (1, 2, 4) и без сажи (3, 5, 6)

Судя по скорости процесса и вязкости полученных полимеров, твердые эмульгаторы и вода могут быть использованы вместо водных растворов оснований для получения эластомеров из ДХПС. Роль оснований в этом процессе кроме частичного связывания  $\text{HCl}$  и соответственно смешения поликонденсационного равновесия в сторону увеличения молекулярного веса состоит, по-видимому, еще в образовании кристаллов солей, выделяющихся в ходе синтеза у границы раздела фаз и действующих как твердые эмульгаторы. В свою очередь последние также частично связывают  $\text{HCl}$  за счет поверхностной адсорбции.

Автор выражает глубокую признательность Н. Н. Григорьевой за измерение вязкости полимеров и благодарит А. П. Дорохова за расчет с использованием ЭВМ коэффициентов уравнений кинетических кривых.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию  
29 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Карлин, Б. И. Панченко, В. Д. Лобков, Сб. Промышленность синтетического каучука, 1968, № 5, стр. 12.
2. В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Г. А. Круглова, Е. В. Кузьмина, Каучук и резина, 1971, № 1, 6.

3. Б. И. Панченко, В. Д. Лобков, А. В. Карлин, Кремнийорганические материалы, Труды II совещания по химии и практическому применению кремнийорганических соединений, «Наука», 1971, стр. 159.
  4. Б. И. Панченко, В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., A11, 438 1969.
  5. И. Е. Вознесенская, Сб. Вопросы физической химии электролитов, под ред. Г. И. Микулина, «Химия», 1968, стр. 172.
  6. A. J. Barry, J. Appl. Phys., 17, 1020, 1946.
  7. Справочник химика, «Химия», 1965, т. 3, стр. 592.
  8. К. А. Андреанов, С. А. Павлова, Докл. АН СССР, 88, 811, 1953.
  9. В. П. Милешкевич, Г. А. Николаев, В. Ф. Евдокимов, А. В. Карлин, Ж. общ. химии, 41, 634, 1971.
  10. S. Chrzczonowicz, Z. Lasocki, Bull. Acad. polon. sci., 9, 589, 1961.
-