

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1976

УДК 541.64:547.1'128

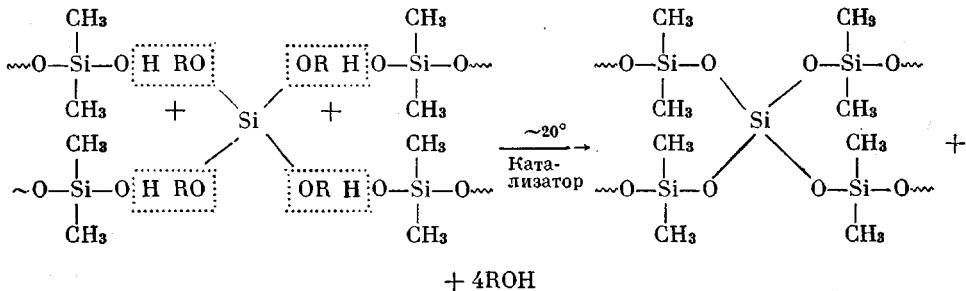
МЕХАНИЗМ «ХОЛОДНОЙ» ВУЛКАНИЗАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

*B. B. Северный, P. M. Минасян, И. А. Макаренко,
Н. М. Бизюкова*

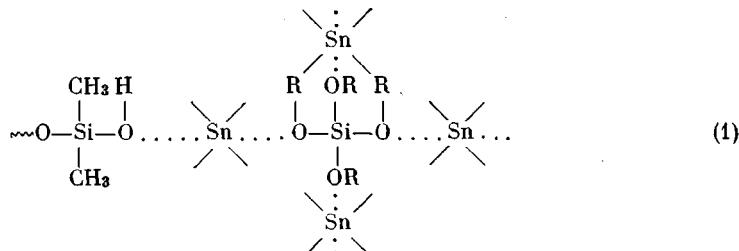
Установлено, что реакция вулканизации низкомолекулярных кремниорганических каучуков в присутствии тетраэтоксисилана и диэтилдикаприлата олова может идти только при наличии следов влаги, а ее скорость пропорциональна содержанию вулканизующего агента и катализатора вулканизации. Предложен механизм вулканизации, включающий взаимодействие продукта гидролиза оловоорганического соединения с $(EtO)_4Si$ и кремниорганическим каучуком с образованием комплексного соединения, являющегося непосредственно сшивающим агентом.

Вулканизацию низкомолекулярных полиорганосилоксановых каучуков, протекающую при комнатной температуре в присутствии алcoxисиланов и оловоорганических соединений, широко используют при получении так называемых силиконо-воздушных резин «холодной» вулканизации.

Вулканизация протекает по схеме [1–5]

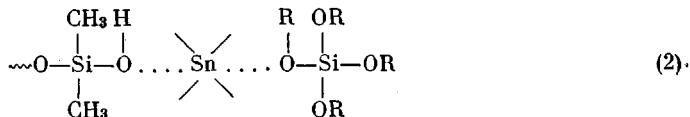


Однако несмотря на широкое техническое применение этого процесса, механизм его изучен недостаточно, а имеющиеся в литературе данные противоречивы и не учитывают всех экспериментальных данных, полученных к настоящему времени. Так, Барановская и сотр. считают [1], что вулканизация протекает через образование комплекса

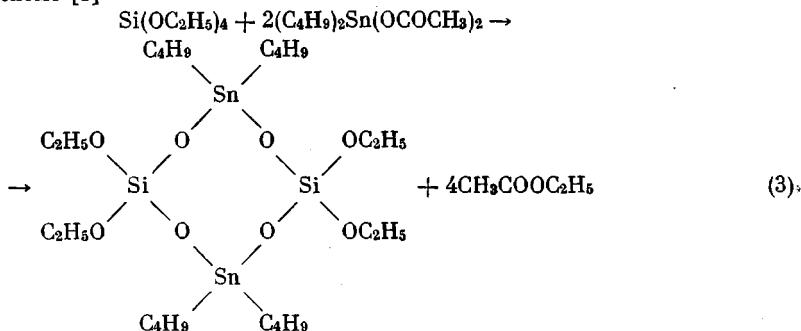


Новиков и Нудельман, отвергая возможность образования многоцентрового комплекса вследствие больших стерических затруднений, предлагают более простой ва-

риант механизма [2]



Надь считает, что на первой стадии процесса образуется кремнийоловоорганическое соединение по схеме [3]



Указанные механизмы исключают необходимость участия воды в процессе вулканизации. Существует и другое мнение, согласно которому отрицается процесс гетерофункциональной конденсации между $\text{Si}-\text{OH}$ - и $\text{RO}-\text{Si}$ -группами каучука и сшивающего агента. Авторы работы [4] считают, что вода, находящаяся в техническом каучуке в количествах $\approx 0,1\%$, необходима и достаточна для протекания этого процесса, который осуществляется через ряд последовательных стадий гидролиза и гомоконденсации гидроксильных групп. Данный механизм оставляет неясным характер катализитического действия оловоорганического соединения.

С целью выяснения механизма «холодной» вулканизации нами проведены исследования зависимости скорости этого процесса от концентрации участвующих в нем реагентов. При этом скорости реакции оценивали по времени, в течение которого система достигала вязкости 300 000 *спуз*. При изучении влияния концентрации воды на скорость вулканизации было установлено, что каучук, подвергнутый специальной осушке (содержание влаги $< 0,005\%*$), после смешения в сухом боксе с тетраэтоксисилианом и диэтилдикаприлатом олова (ДЭДКО) не вулканизовался в течение трех суток. После разгерметизации бокса начиналась быстрая вулканизация с поверхности по типу вулканизации однокомпонентных систем. Влияние воды в диапазоне концентраций, надежно определяемых аналитическими методами, представлено на рис. 1, а. Как видно, скорость вулканизации резко понижается при концентрациях влаги ниже 0,1% и остается практически постоянной в диапазоне концентраций от 0,1 до 2%.

При увеличении количества $(\text{EtO})_4\text{Si}$ скорость нарастания вязкости увеличивается вплоть до 40–50-кратного избытка силана по отношению к каучуку, после чего практически не меняется вплоть до 160-кратного избытка (рис. 1, б).

Аналогично влияет на скорость реакции и повышение концентрации ДЭДКО (рис. 1, в), хотя в этом случае рост скорости наблюдается лишь до 5-кратного мольного избытка этого реагента. Изучение влияния добавок пропионовой кислоты на рост вязкости системы показало, что введение ее в малых количествах (соизмеримых с количеством ДЭДКО) замедляет реакцию, а в значительных количествах (соизмеримых с количеством $(\text{EtO})_4\text{Si}$) ускоряет ее.

Указанные факты не могут быть объяснены с позиции рассмотренных выше механизмов. Схемы (1–3) неприемлемы, так как исключают влияние воды на процесс вулканизации, в то время как вода необходима для

* Эта концентрация воды соответствует чувствительности метода анализа.

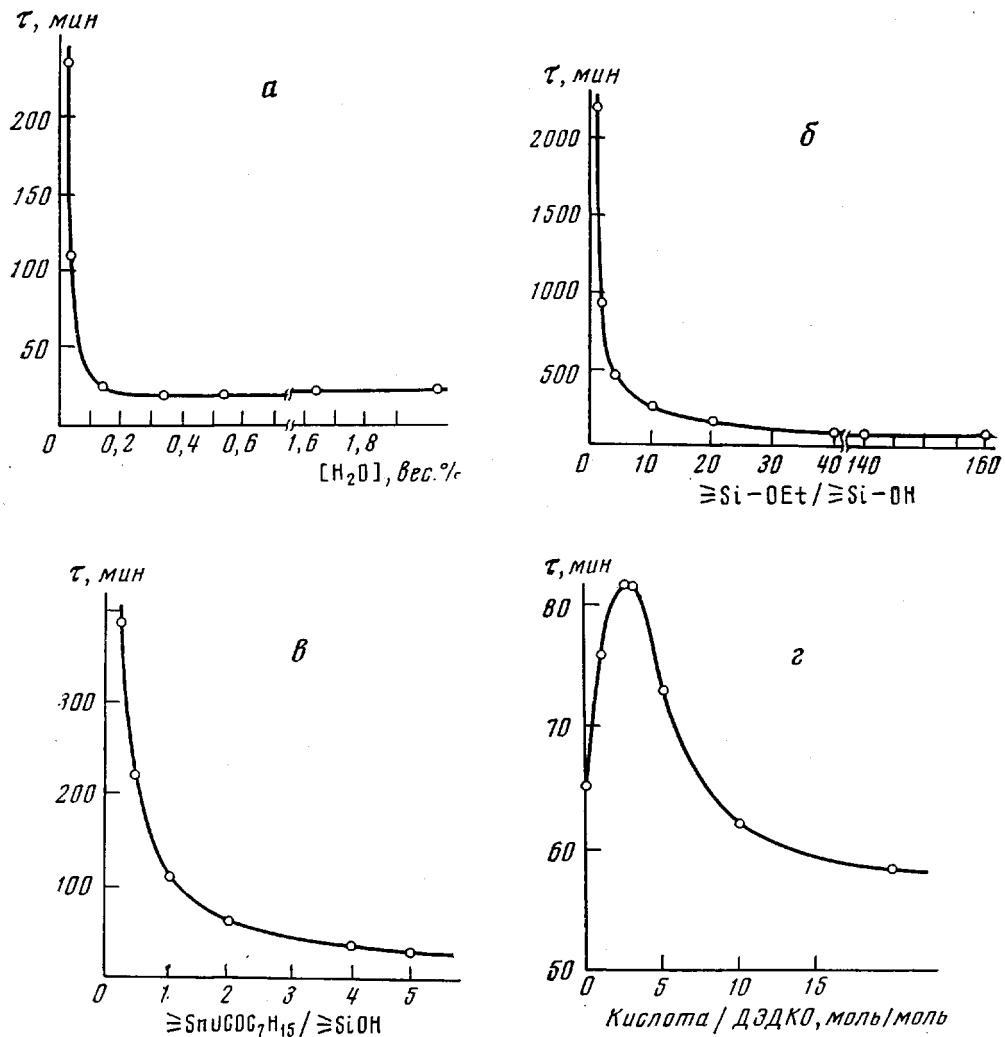
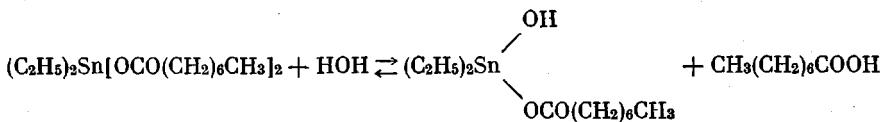


Рис. 1. Влияние концентрации влаги (а), мольного соотношения тетраэтиксилан : каучук (б) и диэтилдикаприлат олова : каучук (с), а также количества пропионовой кислоты (д) на время τ достижения системой вязкости 300 000 *спуаз*. (Состав композиций, вес. ч.: каучук СКТН с $M=50\ 000-100$, диэтилдикаприлат олова - 1 (а, б, с), тетраэтиксилан - 4,2 (а, б, с).)

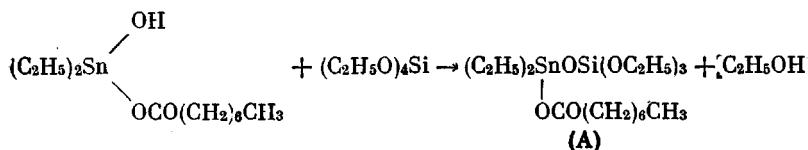
протекания этого процесса. Механизм, предложенный в работе [4], также маловероятен, так как в этом случае, при значительном избытке $(EtO)_4Si$ должно было бы происходить не ускорение реакции, а ее полное прекращение вследствие блокировки концевых OH-групп каучука триэтоксисилильными группами, либо в результате «высушивания» системы при взаимодействии аллоксисилана с водой. При избытке $(EtO)_4Si$ аналогичная блокировка молекул каучука триэтоксисилильными группами должна была бы происходить и при протекании реакции по схеме (2). С учетом вышеизложенных экспериментальных фактов можно предположить следующую схему реакции «холодной» вулканизации силоксанового каучука СКТН.

Поскольку реакция вулканизации протекает в присутствии влаги, вероятно, что начальным актом вулканизации является гидролиз наименее гидролитически стабильного соединения [6], ацилоксильного производно-

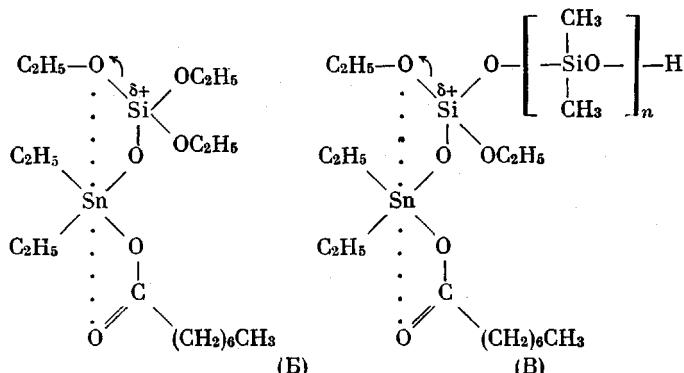
го олова



Скорость этой реакции должна быть пропорциональна концентрациям ДЭДКО, воды и обратно пропорциональна концентрации кислоты, что соответствует наблюдаемым закономерностям. Рост скорости вулканизации при высоких концентрациях кислоты можно объяснить ускорением процессов гидролиза $(EtO)_4Si$ и конденсации продуктов гидролиза в кислой среде. Гидроксильное производное олова и $(EtO)_4Si$ могут реагировать с образованием кремнийоловоорганического соединения



Скорость этой реакции пропорциональна концентрации $(EtO)_4Si$. Соединение A, по аналогии с диалкилдикарбоксистананами [7], имеющими внутримолекулярные донорно-акцепторные связи, может иметь строение Б. За счет смещения электронной плотности атом кремния триалкоокси-силильной группы соединения А имеет избыточный положительный заряд δ^+ в сравнении с атомом кремния $(EtO)_4Si$. Это облегчает его координацию с OH-группой каучука и последующее образование соединения типа В



При реакции В с новыми молекулами каучука должна образовываться пространственная структура. Таким образом, можно предположить, что в исследуемой системе роль спивающего агента выполняет не $(EtO)_4Si$, а соединение А. Поскольку оно начинает образовываться только после смешения компонентов, и его концентрация вне зависимости от исходных концентраций $(EtO)_4Si$ и ДЭДКО вначале мала, процесс будет развиваться в направлении вулканизации, а не блокировки OH-групп каучука.

Нами были поставлены специальные опыты, подтверждающие это предположение. Композиция, состоящая из 50 г α,ω -дигидроксиполидиметилсиликсана $M=50\,000$, 0,01 моля $(EtO)_4Si$, 0,01 моля ДЭДКО и 0,005 моля H_2O , при одновременном введении в каучук всех этих веществ вулканизовалась в герметичном объеме в течение 15–20 мин. Если же вышеуказанную смесь предварительно выдерживали 5 час. и только после этого вводили в каучук, композиция оставалась в жидком состоянии более 12 час. Это можно объяснить тем, что соединение А, образовавшееся в значительных количествах в процессе предварительной выдержки катализитической смеси, после введения ее в каучук оказалось в избытке по отношению к его

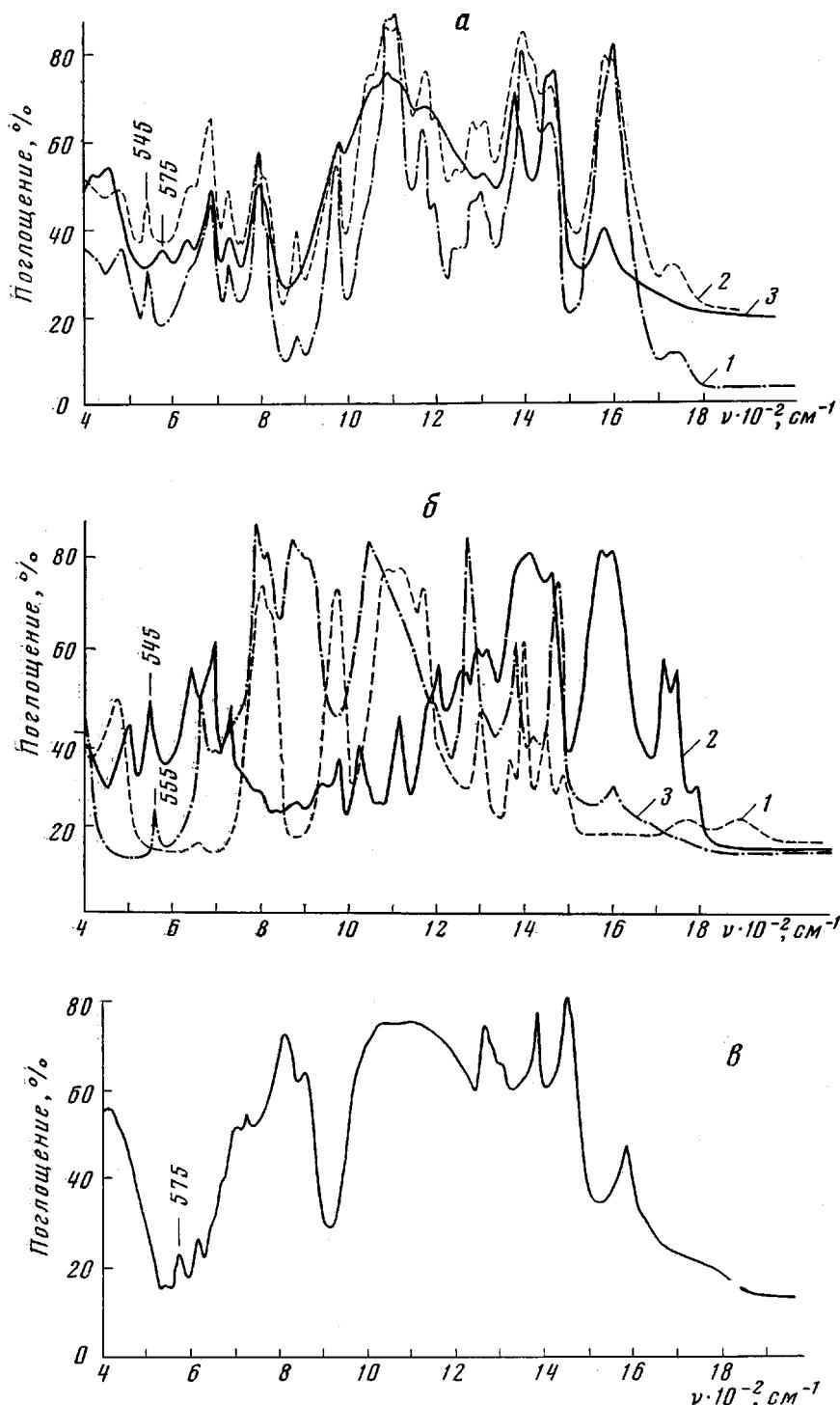


Рис. 2. ИК-спектры:

a — равномольной смеси тетраэтоксисилана и диэтилдикарбоната олова (1), гелеобразного продукта его гидролиза (2), твердого остатка после экстракции продукта гидролиза CCl_4 (3);
b — тетраэтоксисилана (1), диэтилдикарбоната олова (2) и тетраметилдилоксандиола (3);
c — модельного вулканизата после экстракции CCl_4

концевым группам $\text{Si}-\text{OH}$, в результате чего первоначально могла произойти их блокировка. В дальнейшем вулканизация протекала медленно за счет гидролиза связей SiOR влагой, содержащейся в системе.

С целью подтверждения возможности образования соединения А были сняты ИК-спектры эквимольной смеси $(\text{EtO})_4\text{Si}$ и ДЭДКО, гелеобразного продукта реакции, который образовался из указанной смеси через 5 час. после добавления в нее воды (при эквимольном соотношении $(\text{EtO})_4\text{Si} : \text{H}_2\text{O}$) и твердого остатка, полученного после его экстракции CCl_4 (рис. 2, а). На спектре 3 рис. 2, а появляется полоса поглощения 575 cm^{-1} , которую можно отнести к связи $\text{Sn}-\text{O}$ в группе SnOSi [8]. Если имеющуюся на всех трех кривых полосу поглощения при 690 cm^{-1} , характерную для связи $\text{Sn}-\text{C}$ [9], принять в качестве внутреннего эталона, то последовательное (в ряду спектров 1, 2 и 3 рис. 2, а) понижение относительной интенсивно-

сти полосы 1580 cm^{-1} , характерной для связи $\text{C}=\text{O}$ в группе OSn [10], может служить подтверждением начального акта вулканизации. Для подтверждения наличия соединений типа В существенным является доказательство присутствия химически связанных олова (и связей SnOSi) в конечном вулканизате.

Для повышения концентрации ДЭДКО в композиции без нарушения соотношений между функциональными группами каучука, катализатора и спивающего агента вместо α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксана СКТН $M=(30-80) \cdot 10^3$ использовали тетраметилдисилоксандиол.

ИК-спектры индивидуальных компонентов приведены на рис. 2, б, а вулканизата, предварительно экстрагированного CCl_4 , — на рис. 2, в. Видно, что в спектре вулканизата наблюдается полоса 575 cm^{-1} , падает интенсивность пика 1580 cm^{-1} и сохраняется полоса 690 cm^{-1} . При анализе вулканизатов после 12 и 24 час. экстракции CCl_4 в них найдено соответственно 3,86 и 3,81% олова, что свидетельствует о химической связи олова с полимером.

Измерения вязкости в процессе вулканизации проводили на реовискозиметре Геппера при 22° . Измерительная ячейка постоянно находилась в сухой атмосфере. ИК-спектры сняты на приборе UR-10 с использованием полного набора призм. Область исследуемых частот $400-1800 \text{ cm}^{-1}$. Жидкие и гелеобразные вещества снимали в кюветах с окнами из КВр, а твердые — в вазелиновом масле. Содержание влаги в каучуке определяли методом кулонометрического титрования реагентом Фишера.

Исходные вещества. α,ω -Дигидрополиорганосилоксан имел температуру стеклования — 55° , $d_4^{20} 0,98$ и вязкость при 20° 7820 cP . Тетраметил-1,3-дигидроксидисилоксан — т. пл. 67° , тетраэтоксисилан: т. кип. 168° , $d_4^{20} 0,93$, $n_D^{20} 1,3830$; ДЭДКО: т. пл. 10° , $d_4^{20} 1,17$, $n_D^{20} 1,4740$.

Поступила в редакцию
2 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Барановская, М. З. Захаров, А. И. Мизикин, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 122, 603, 1958,
2. А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Каучук и резина, 1960, № 12, 3.
3. J. Nagy, A. Borbely-Kuszmann, Internationale Symposium Organosilic. Chem. Prague, 1965, 201.
4. P. Jörg, W. Ernst, Chemiker-Ztg, 97, 176, 1973.
5. J. Nagy, A. Borbely-Kuszmann, Plaste und Kautschuk, 20, 28, 1973.
6. С. Н. Живухин, Э. Д. Дудикова, В. В. Киреев, Ж. общ. химии, 31, 3106, 1961.
7. Н. Н. Землянский, И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Докл. АН СССР, 156, 131, 1964.
8. А. Н. Родионов, Э. З. Аснович, Д. Н. Шигорин, К. А. Андрианов, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1964, стр. 81.
9. Д. А. Кошкин, Ю. М. Чиргазде, Ж. общ. химии, 32, 4007, 1962.
10. Д. Р. Дайер, Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений, «Химия», 1970, стр. 55.