

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1977

УДК 541.64 : 547.1'128

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СПИВАЮЩИХ АГЕНТОВ
НА СКОРОСТЬ ВУЛКАНИЗАЦИИ**

α , ω -ГИДРОКСИПОЛИДИМИТЕЛСИЛОКСАНЫ

Северный В. В., Минасьян Р. М., Минасьян О. И.

Изучена активность органофункциональных алкооксисиланов, применяемых в качестве спивающих агентов (СА) в процессе «холодной» вулканизации α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксана в присутствии оловоорганических соединений. Предложено кинетическое уравнение, связывающее скорость вулканизации с вязкостью системы. Найденные константы скорости позволяют количественно оценить активность СА, которая непосредственно связана с электроноакцепторными свойствами органофункционального радикала.

Использование различных типов органофункциональных кремнийорганических спивающих агентов (СА) является эффективным методом варьирования свойств резин, получаемых в результате «холодной» вулканизации низкомолекулярных полироганосилоксовых каучуков (СКТН) в присутствии оловоорганических соединений [1]. Однако данные по влиянию состава и строения СА на скорость вулканизации СКТН в литературе отсутствуют.

В настоящей работе сделана попытка установления зависимости скорости вулканизации в таких системах от природы связанного с кремнием органического радикала R в СА общей формулы $(EtO)_{4-n}SiR_n$ (значения R даны в таблице; $n=1$ или 0). Активность СА оценивали по скорости увеличения вязкости системы, состоящей из 100 г α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксана с $M=50\,000$, 0,02 молей СА и 0,00256 молей дибутилдикарбоната олова (ДБДКО). Количество СА соответствовало применяемым в реальных системах, а количество ДБДКО было выбрано таким образом, чтобы процесс вулканизации с наиболее активным СА протекал в течение 30–40 мин. Кривые зависимости вязкости от времени приведены на рис. 1, a.

Для перехода от качественной оценки активности СА к количественной сделана попытка найти математическое выражение скорости вулканизации v по изменению вязкости системы. С этой целью кривые, представленные на рис. 1, a, были formalизованы с использованием ЭВМ «М-222». Оказалось, что они наиболее полно соответствуют уравнению

$$v = \frac{d\eta}{dt} = K\eta^m, \quad (1)$$

где v – скорость вулканизации, η – вязкость системы (спязы) в момент времени t , мин., K и m – константы.

Для нахождения производных в экспериментальных точках применили формулу численного дифференцирования [2]

$$\left(\frac{d\eta}{dt} \right)_i = \frac{\eta_{i+1} - \eta_{i-1}}{2h}, \quad h = \frac{\tau_N - \tau_1}{N-1}, \quad (2)$$

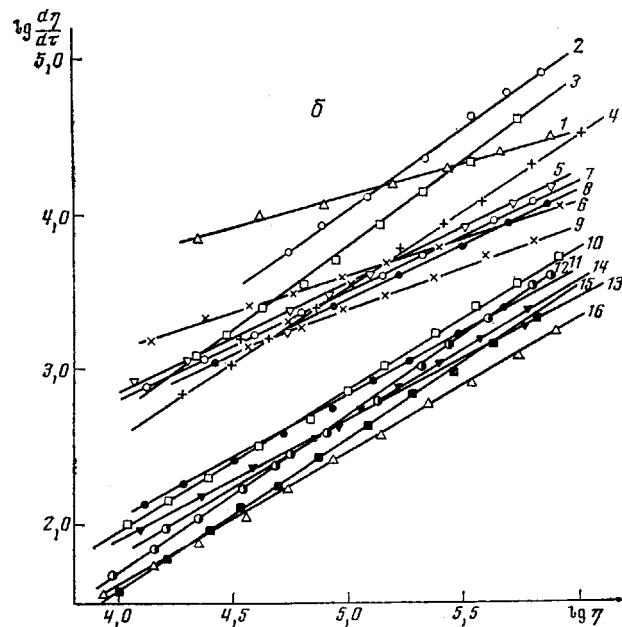
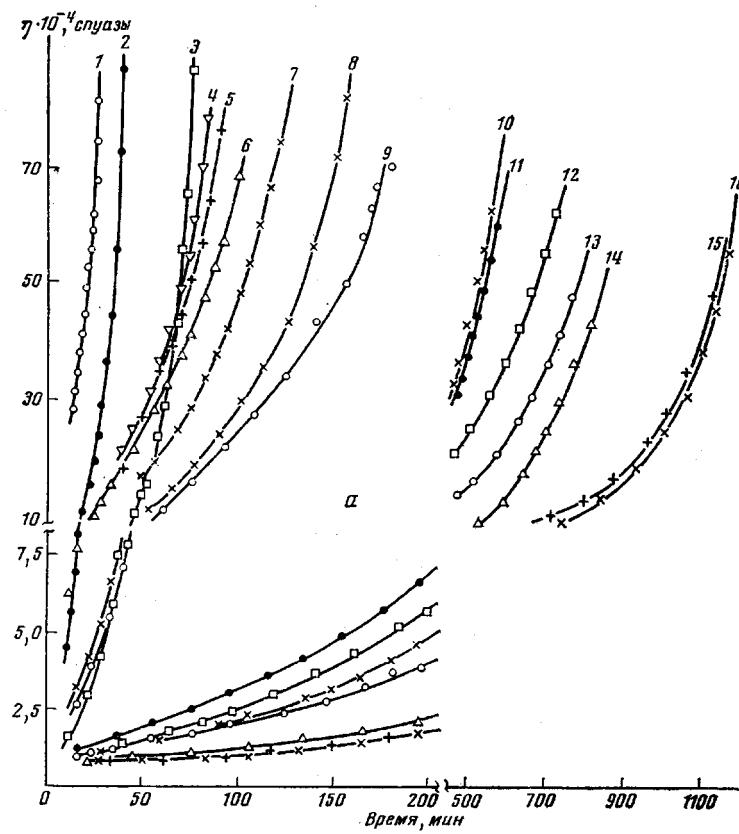
где h – константа (промежуток времени между двумя соседними измерениями вязкости), N – число экспериментальных точек, τ_1 – время первого замера вязкости.

На рис. 1, б представлена зависимость скорости вулканизации от вязкости в логарифмических координатах.

Зная значения производных для соответствующих вязкостей, после представления уравнения (1) в логарифмической форме:

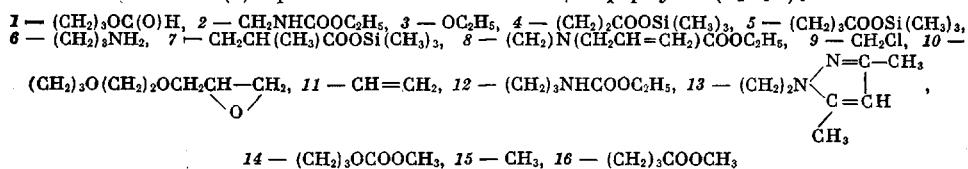
$$\ln \frac{d\eta}{dt} = \ln K + m \ln \eta$$

можно по методу наименьших квадратов найти значения K и m (таблица).



Как видно из таблицы, значения t для композиций с различными СА за небольшим исключением колеблются возле некоторого среднего значения. Учитывая случайные и систематические ошибки при проведении эксперимента, а также делая некоторые допущения с целью количественной оценки относительной активности сшивающих агентов, представляло интерес оценить значения K при заранее задан-

Рис. 1. Изменение вязкости системы η во времени при использовании различных спивающих агентов (а) и зависимость скорости вулканизации $d\eta/dt$ от вязкости системы (б) при использовании СА общей формулы $(C_2H_5O)_3SiR$:



ном усредненном значении \bar{m} . Это значение было определено как среднее арифметическое по всем полученным значениям m и равно 0,84.

Подставляя значение \bar{m} в уравнение (1), получили значение K_1 для каждого СА в каждой экспериментальной точке, что позволило найти доверительный интервал K_1 с надежностью $P=0,90$ по неравенству [2]

$$|a-K| < t(P_1, k) \frac{s^*}{\sqrt{k}}, \quad (3)$$

где $|a-K|$ — доверительный интервал, s^* — среднее квадратическое отклонение, $k=n-1$, n — число экспериментальных точек, $t(P, k)$ — табличное значение. Полученные данные представлены в таблице.

Для оценки правильности выбранного уравнения (1) сравнивали экспериментальные значения вязкости вдоль каждой кривой рис. 1, а с расчетными значениями вязкости. Для этого уравнение (1) представили в интегральной форме

$$\eta_{спуз} = [(1-\bar{m})K_1\tau + \eta_0^{1-\bar{m}}]^{1/\bar{m}} \quad (4)$$

где η_0 — вязкость системы в начальный момент времени, $спуз$.

Значение η_0 для каждого СА определяли по видоизмененному уравнению (4)

$$\eta_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [\eta_{i\text{эксп}}^{1-\bar{m}} - (1-\bar{m})K_1\tau_i]^{1/\bar{m}} \quad (5)$$

Полученные значения представлены в таблице. После подстановки значений η_0 в уравнение (4) были рассчитаны вязкости в каждой экспериментальной точке и относительная ошибка

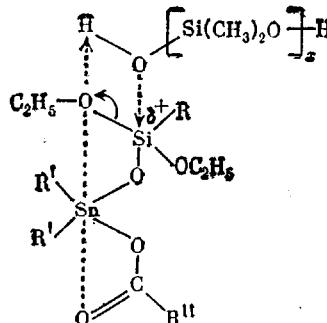
$$\left(\frac{\eta_{i\text{эксп}} - \eta_{i\text{расч}}}{\eta_{i\text{эксп}}} \cdot 100\% \right), \text{ где } i=1, 2, \dots, n.$$

Ввиду большого числа экспериментальных точек (до 50) в таблице дана усредненная ошибка для каждого СА вдоль всей кривой. Эта ошибка не превышает 10%.

Найденные значения можно рассматривать как коэффициенты относительной активности изученных СА в реакции вулканизации полидиметилсилоксановых каучуков.

При этом, как будет показано ниже, значения K непосредственно связаны со строением и составом радикала R в СА.

В соответствии с предложенной нами ранее [3] схемой процесса вулканизации структурирование СКТН протекает в результате взаимодействия промежуточного кремнийоловоорганического соединения с концевыми гидроксильными группами каучука.



где R^I, R^{II} — алкил

Обработка экспериментальных данных скорости вулканизации по уравнению $v = d\eta/d\tau = K\eta^m$
для композиции на основе α,ω -дигидроксиполидиметилсилооксана с различными СА формулы $RSi(OEt)_3$

R в СА	<i>m</i>	K	$K_1 \pm \Delta K$, с ^п уаэ ^{ю¹⁶} /мин	$\eta_{0,}$ стуазы	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\eta_{i\text{эксп}} - \eta_{i\text{расч}}}{\eta_{i\text{эксп}}} \cdot 100$	$\frac{K_1(\text{СА})}{K_1[(C_2H_5O)_3SiCH_3]}$
<chem>CH3</chem>	0,9860	0,004160	0,02204±0,001743	4903	9,89	1,00
<chem>CH=CH2</chem>	0,7907	0,07590	0,0433±0,002428	10805	7,70	1,97
<chem>CH2Cl</chem>	0,5518	4,258	0,1336±0,01415	23133	8,85	6,06
<chem>CH2NHCOC2H5</chem>	1,0438	0,06256	0,7408±0,06500	5158	5,90	33,61
<chem>COOC2H5</chem>						
<chem>CH2N</chem>	0,7107	0,7751	0,1621±0,01016	18576	9,37	7,36
<chem>CH2CH=CH2</chem>						
<chem>(CH2)3NHCOC2H5</chem>	0,9133	0,01601	0,0375±0,002301	5752	7,51	1,70
<chem>O</chem>	0,4507	93,63	0,5893±0,07596	83691	3,93	26,74
<chem>(CH2)3OC</chem>						
<chem>H</chem>						
<chem>(CH2)3OCOOCH3</chem>	1,0198	0,004020	0,02828±0,002828	5642	7,41	1,27
<chem>(CH2)3COOCH3</chem>	0,9144	0,008073	0,01746±0,001709	7765	3,20	0,79
<chem>(CH2)3NH2</chem>	0,5149	10,56	0,1884±0,01447	50071	6,12	8,55
<chem>N=C-CH3</chem>						
<chem>(CH2)3N</chem>	0,7777	0,05977	0,02958±0,001357	10261	5,54	1,34
<chem>C=CH</chem>						
<chem>CH3</chem>						
<chem>OC2H5</chem>	1,0931	0,02032	0,3840±0,04402	3464	9,35	17,42
<chem>(CH2)3O(CH2)2OCH2CHCH3</chem>	0,9224	0,01831	0,04622±0,002344	6693	6,36	2,10
<chem>O</chem>						
<chem>(CH2)2COOSi(CH3)3</chem>	0,8975	0,1389	0,2701±0,01325	53810	4,25	12,26
<chem>(CH2)2COOSi(CH3)3</chem>	0,8132	0,3000	0,2086±0,01493	49027	1,74	9,46
<chem>CH2CHCOOSi(CH3)3</chem>	1,0398	0,01461	0,1752±0,01015	50138	3,52	7,95
<chem>CH3</chem>						
	$\bar{m}=0,84$					

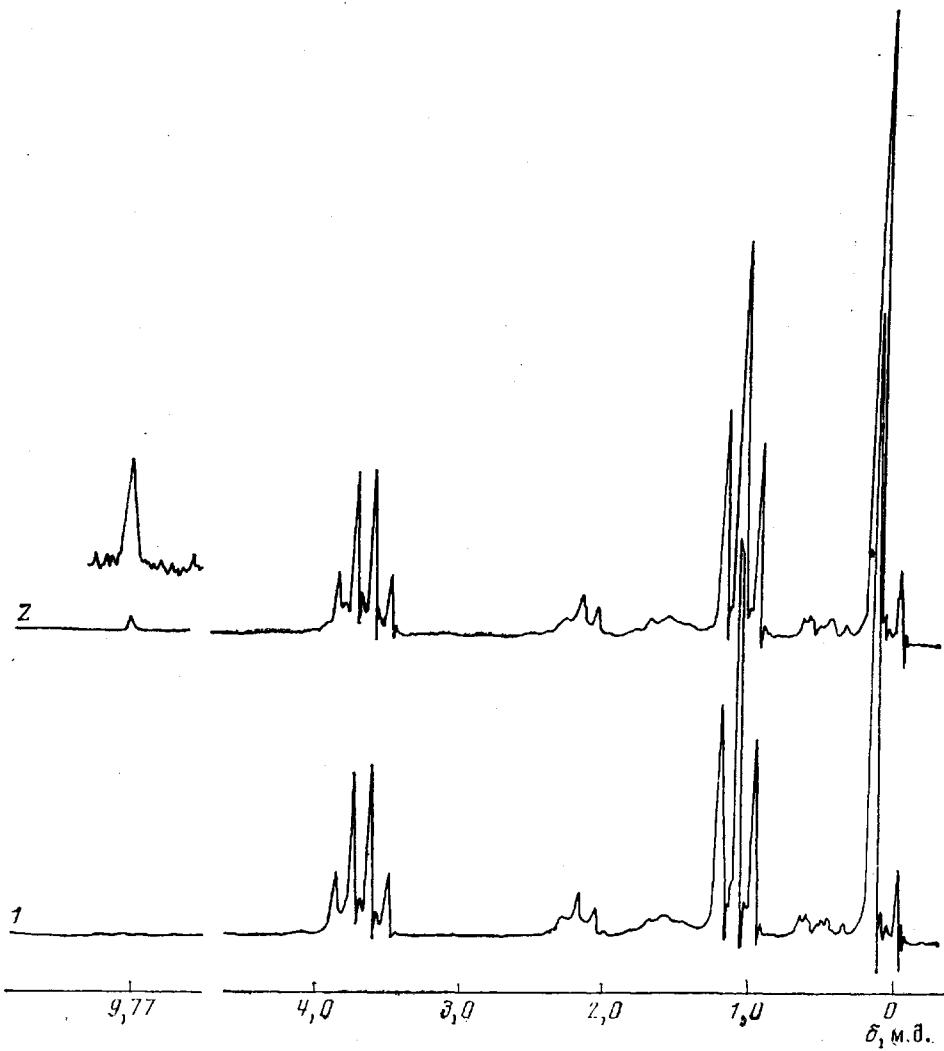
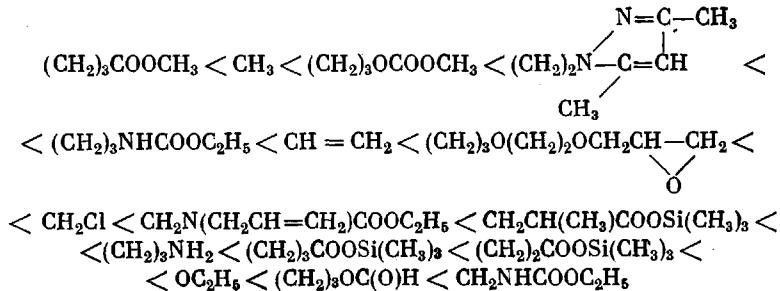


Рис. 2. ПМР-спектры $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3COOSi(CH_3)_3$: 1 – исходного, 2 – в присутствии следов влаги

При этом, чем сильнее электроакцепторные свойства радикала R, тем легче атом кремния промежуточного кремнийоловоорганического комплексного соединения вступает в координационную связь с атомом кислорода гидроксильной группы каучука.

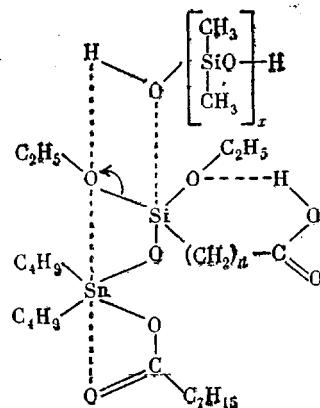
На основании данных таблицы СА в зависимости от вида R могут быть расположены в ряд активности, совпадающий с увеличением их электроноакцепторных свойств



Индукционный эффект различных органофункциональных групп на атом кремния понижается при передаче через углеводородную цепочку. Это хорошо видно на примере СА, содержащих уретановую группировку ($\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$) у атома углерода, находящегося в α - и γ -положениях по отношению к кремнию. Если система, в которой в качестве СА применяют соединения с α -уретановой группировкой, характеризуется высокой скоростью вулканизации, то в случае СА с γ -уретановой группировкой отверждение происходит достаточно медленно. Та же закономерность наблюдается у соединений с группировками $\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$ у атома углерода, находящегося в β - и γ -положениях от атома кремния. На первый взгляд, некоторое несоответствие наблюдается для сшивающего агента с $\text{R=CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$, так как по активности он несколько уступает сшивающим агентам с $\text{R=(CH}_2)_2\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$ и $(\text{CH}_2)_3\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$. Однако это может быть объяснено тем, что замена водорода у атома углерода, находящегося в α -положении к карбоксильной группе, на электронодонорную метильную группу приводит к некоторому снижению электроноакцепторных свойств радикала R.

Следует отметить, что соединения этого типа занимают особое положение, являясь гораздо более активными, чем, например, очень сходное с ними соединение $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$. Такое резкое различие в активностях вряд ли можно объяснить различием индукционных эффектов, передаваемых на атом кремния через углеводородную цепочку, состоящую из трех атомов углерода. В данном случае более убедительным объяснением может быть гидролиз группировки $\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$ влагой, имеющейся в каучуке, с образованием свободной карбоксильной группы. Это предложение подтверждают ПМР-спектры $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$, в исходном состоянии и в присутствии следов влаги, когда на спектре этого соединения появляется сигнал в области ~ 10 м.д., соответствующий кислотному протону (рис. 2). Причиной повышенной активности указанных соединений могут являться, с одной стороны, электроноакцепторные свойства карбоксильной группы, выраженные гораздо сильнее, чем у сложноэфирной группы, а с другой — склонность кислот к образованию водородных связей. Помимо водородных связей между кислотными группами в этих соединениях есть возможность для образования водородной связи с кислородом аллоксигруппы.

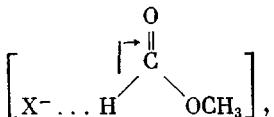
Образование внутри- или межмолекулярных водородных связей с атомами кислорода, входящими в этоксигруппы, должно приводить к росту положительного заряда на атоме кремния в этом соединении и облегчению образования комплекса



Особое положение в ряду активности занимает также сшивающий агент с формиатной группой $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC(O)H}$, который на первый

взгляд очень похож на соединение с карбонатным радикалом $(C_2H_5O)_3 \cdot Si(CH_2)_3OCOOCH_3$.

Замена столь удаленного от кремния атома водорода на метоксигруппу приводит к резкому падению активности (рис. 1, а, таблица). Высокая активность соединения с формиатной группой также, вероятно, связана с наличием внутри- или межмолекулярных координационных связей с участием атома водорода, приводящих к повышению избыточного положительного заряда на атоме кремния в промежуточном комплексном соединении. Кислый характер формиатного протона подтверждается наличием кластерных отрицательных ионов типа [4]



где $X = OH, OCH_3, OC_2H_5$.

Таким образом, полученные данные позволяют оценить активность изученных спивающих агентов, связать ее с их химическим строением.

Измерения вязкости в процессе вулканизации проводили на реовискозиметре Хенпера при температуре 22°. Измерительная ячейка постоянно находилась в сухой атмосфере. ПМР-спектры получали на спектрометре Т-60А фирмы «Варian» с рабочей частотой 60 MHz , стандарт — тетраметилсиликан. Все расчеты проводили с использованием ЭВМ «М-222».

Поступила в редакцию
24 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Северный, Р. М. Минасян, М. В. Полякова, М. С. Федотов, Каучук и резина, 1976, № 11, 12.
2. Л. З. Румшинский, Математическая обработка результатов эксперимента, «Наука», 1971, стр. 140.
3. В. В. Северный, Р. М. Минасян, И. А. Макаренко, Н. М. Бизюкова, Высокомолек. соед., A18, 1276, 1976.
4. P. C. Isolani, O. M. Riveros, Chem. Phys. Letters, 38, 362, 1975.