

## ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИАРИЛАТ-СИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Меткин И. А., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П.,  
Пачогина Е. Ю., Нельсон К. В., Никифорова Г. П.,  
Нежанов В. М.*

Арилат-силоксановые полиблочные сополимеры имеют двухфазную морфологию с высокой степенью разделения жестких арилатных и гибких силоксановых блоков, следствием чего является сохранение ими свойств в широком интервале температур ( $-100\text{--}250^\circ$ ) [1–3]. Особое значение имеет исследование гидролитической стойкости указанных сополимеров, поскольку в их макромолекулах гибкие и жесткие блоки связаны группировкой  $=\text{Si}-\text{OC}=$ , которая во многих кремнийорганических соединениях

Таблица 1

Скорости падения  $[\eta]$  полииарилат-силоксана  
и полииарилата при нагревании полимеров  
в среде аргона при  $180^\circ$  в присутствии  
4 вес.% воды.

(Исходные значения  $[\eta]$ : полииарилата 0,62 дЛ/г,  
полииарилат-силоксана 0,74 дЛ/г)

Временной интервал, мин.	$v \cdot 10^{-3}$ дЛ/г·мин	
	полииарилат	полииарилат-силоксан
20–40	0,1	2,0
40–60	0,1	1,5
60–120	0,1	0,4

легко расщепляется водой уже в мягких условиях [4]. Можно было ожидать, что наличие рядом с группировкой  $=\text{Si}-\text{OC}=$  стерически объемного арилатного фрагмента будет способствовать увеличению гидролитической стойкости арилат-силоксановых блок-сополимеров.

В настоящей работе изучен процесс гетерогенной деструкции арилат-силоксановых блок-сополимеров различного состава водой в интервале температур  $130\text{--}300^\circ$ .

На рис. 1 показано изменение характеристической вязкости от температуры для блок-сополимера  $\{\text{OArOCOAr}'\text{COO}\}_x\text{Ar}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_y\}_n$  с соотношением числа повторяющихся звеньев в блок-участках  $x:y=10:200$  в среде аргона в присутствии 20 вес.% воды по отношению к навеске полимера.

Из рис. 1 следует, что гидролиз полимера заметно протекает при температуре выше  $160^\circ$ . Поскольку заметный гидролиз полидиметил-силоксана в этих условиях начинается лишь при  $220^\circ$  [5], можно сделать вывод, что полииарилат-силоксан деструктирует либо по группировке  $=\text{Si}-\text{OC}=$ , либо за счет связей в арилатном блоке. Сравнение скоростей падения характеристической вязкости  $v$  (табл. 1) для блок-сополимера состава 10:50 и полииарилата при  $180^\circ$  указывает на более существенное протекание гидролиза блок-сополимера, т. е. образца полимера, содержащего в своем составе связи  $=\text{Si}-\text{O}-\text{C}=$ .

Дополнительным подтверждением существенной роли в процессе гидролиза полииарилат-силоксановых блок-сополимеров связей  $=\text{SiOC}=$  может быть рис. 2, где приведено изменение  $[\eta]$  во времени для трех образцов блок-сополимера, отличающихся числом мономерных звеньев в

жестком и гибком блоках, т. е. концентрацией связей  $\equiv\text{SiOC}\equiv$  в единице объема. Из рис. 2 следует, что чем больше концентрация указанных связей, тем сильнее уменьшается  $[\eta]$  полимеров, особенно в начальный период гидролиза. Последнее подтверждается сравнением скоростей падения  $[\eta]$  в блок-сополимеров составов  $x:y=10:50$  и  $10:100$  в процессе нагревания образцов при  $260^\circ$  (табл. 2). По мере увеличения времени гидролиза отличие в скоростях изменения характеристической вязкости уменьшается.

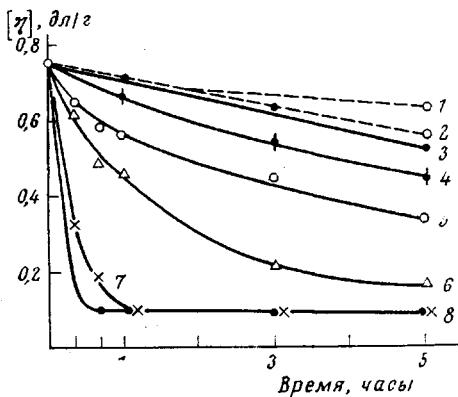


Рис. 1

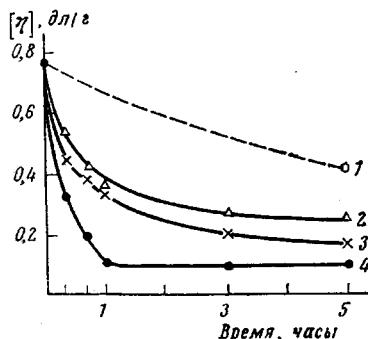


Рис. 3

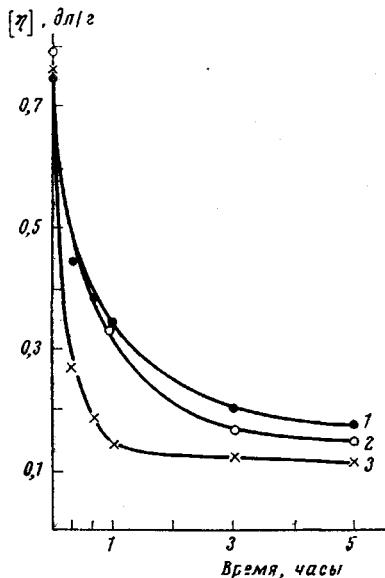


Рис. 2

Рис. 1. Изменение характеристической вязкости полисилоксан-арилата во времени в процессе нагревания при различных температурах в среде аргона в присутствии 20% воды

Температура, °С: 1, 5 - 180, 2, 6 - 220, 3 - 130, 4 - 160, 7 - 260, 8 - 300 (1, 2 - без воды)

Рис. 2. Влияние концентрации связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$  в полисилоксан-арилате на изменение характеристической вязкости в процессе нагревания полимера при  $260^\circ$  в среде аргона в присутствии 4% воды от веса полимера

Соотношение  $x:y$  в сополимере: 1 - 10:200, 2 - 10:100, 3 - 10:50

Рис. 3. Влияние количества вводимой воды на изменение характеристической вязкости полисилоксан-арилата в процессе нагревания при  $260^\circ$ :

1 - без воды, 2 - 1, 3 - 4, 4 - 20% воды

Влияние количества вводимой воды на гидролиз полиарилат-силоксана состава 10-200 приведено на рис. 3, из которого следует, что по мере уменьшения количества воды от 20 до 1 вес. % замедляется уменьшение характеристической вязкости образца, нагретого при  $260^\circ$ . Однако при отмеченной температуре даже в присутствии 1% воды гидролиз остается существенным, что видно из сравнения зависимостей изменения  $[\eta]$  полиарилат-силоксана нагретого с водой и без воды (рис. 3).

Ранее было найдено, что энергия активации реакции гидролиза полидиметил-силоксана при  $220-300^\circ$  составляет величину 16-18 ккал/моль [5].

Исходя из того, что в изученных условиях полиарилат-силоксан при температурах ниже 220–200° гидролизуется в основном за счет расщепления связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$ , но не  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  связей, по изменению зависимости характеристической вязкости во времени были рассчитаны константы реакций гидролиза полиарилат-силоксана при 160–220°. В результате построения зависимости констант реакции гидролиза от температуры

Таблица 2

**Скорости изменения  $[\eta]$  полиарилат-силоксанов при 260°  
в присутствии 4% воды**

Соотношение $x:y$ в сополи- мере	$v \cdot 10^{-2}$ ( $\text{дл}/\text{г} \cdot \text{мин}$ ) за время, мин.					
	10	20	30	40	50	60
10:50	4,3	5,2	5,8	6,1	6,4	6,6
10:200	1,7	2,6	3,3	3,9	4,3	4,5

Таблица 3

**Количество собранных фракций после гидролиза  
полиарилат-силоксана (300°, 5 час., 4% воды)**

Фракции	Количество, г	Относительное содержание фрак- ций от веса исход- ного сополимера, %	Вычисленное содержание в блок-сополимере	
			полисил- оксана	полиарилата
а	3,40	62,0	76,8	
б *	0,68	13,6	—	
в	0,46	9,2	22,8	23,2

\* Фракции б и г на основании идентичности ИК-спектров объединены.

в аррениусовых координатах найдено практически то же значение энергии активации – 16 ккал/моль. При нагревании полиарилат-силоксана в присутствии воды при температурах выше 260° обращает на себя внимание тот факт, что блок-сополимер сильно меняет окраску до темно-коричневого цвета, и наблюдается образование кристаллов, осаждающихся на стенке реактора. Например, после нагревания при 300° выделено четыре основных фракции продуктов гидролиза блок-сополимера: а) светло-желтая жидкость; б) кристаллы; в) темный порошок, растворимый в хлороформе, г) серый порошок, нерастворимый в хлороформе.

На рис. 4 приведены ИК-спектры исходного полиарилат-силоксана и спектры выделенных фракций гетерогенного гидролиза блок-сополимера состава 10 : 200 при 300° в присутствии 4% воды. Жидкая фракция (рис. 4, б) представляет собой практически чистый низкомолекулярный полидиметилсилоксан, что подтверждает и элементный анализ: найдено, % Si 33,4; C 35,3; H 7,7; вычислено, % Si 32,4; C 37,8; H 8,1.

Кристаллическая фракция и серый порошок при сравнении их ИК-спектров оказались идентичными продуктами и идентифицированы как терефталевая кислота. На рис. 4, г пунктирной линией изображен для сравнения спектр терефталевой кислоты. Темный порошок, растворимый в хлороформе, является не индивидуальным веществом, а продуктом превращения бисфенола. Это подтверждено сравнением ИК-спектра, аналогичного индивидуальному бисфенолу, нагретому при 300° в течение

5 час. в присутствии 4% воды и ИК-спектра выделенного темного порошка. Как следует из рис. 4, *в*, спектры веществ имеют практически одинаковые полосы поглощения. Однако элементный анализ этой фракции показывает присутствие кремния в количестве 3%.

В табл. 3 приведен материальный баланс продуктов гидролиза полиарилат-силоксана.

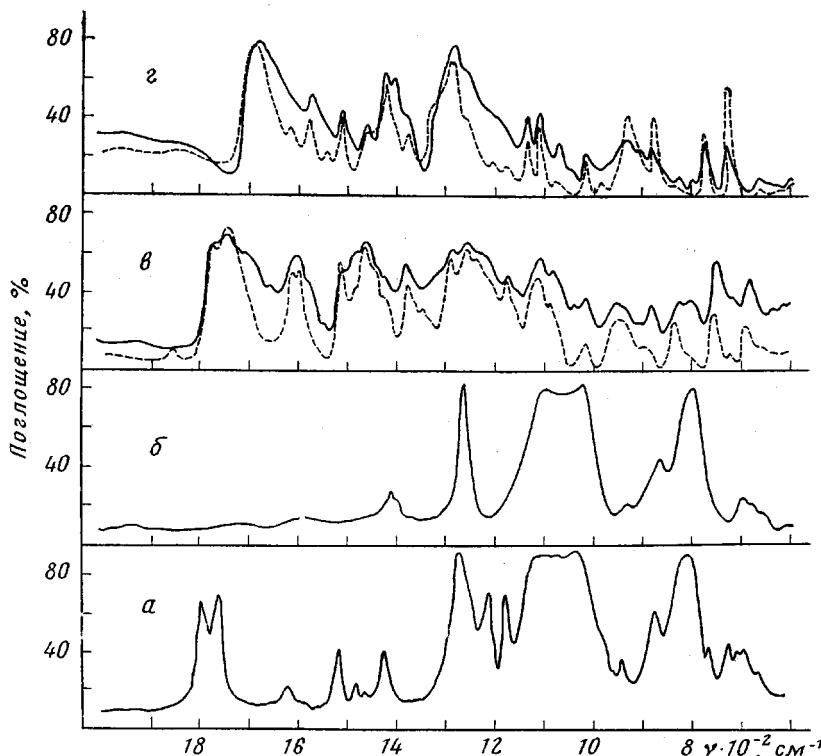


Рис. 4. ИК-спектры продуктов гидролиза полисилоксан-арилата (300°, 5 час.):

*а* — спектр исходного полисилоксан-арилата состава 10:200; *б* — спектр жидкой фракции; *в* — спектр фракции, растворимой в хлороформе (пунктир — продукт нагревания бисфенола с 4% воды при 300° 5 час); *г* — спектр кристаллической фракции (сплошная линия) в сравнении со спектром терефталевой кислоты (пунктирная линия)

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что наблюдается удовлетворительная сходимость между суммарным количеством выделенных продуктов гидролиза арилатного блока и рассчитанной величиной. Потери при гидролизе блок-сополимера, отнесенные на счет силоксанового блока, обусловлены статистической деструкцией силоксановой цепи с выделением легколетучих низкомолекулярных веществ.

Методика проведения гидролиза полиарилат-силоксана аналогична ранее описанной в работе [4].

ИК-спектры полимеров и продуктов гидролиза сняты на спектрофотометре Хильгер-H800 с призмой NaCl в области 4000—650  $\text{cm}^{-1}$ . Скорость сканирования в области 2000—650  $\text{cm}^{-1}$  — 40  $\text{см}^{-1}/\text{мин}$ , в области 4000—2000  $\text{cm}^{-1}$  — 160  $\text{см}^{-1}/\text{мин}$ . Масштаб регистрации — 25  $\text{см}^{-1}/\text{см}$ . Спектральная щирина 5  $\text{см}^{-1}/\text{см}$  в области 1000  $\text{см}^{-1}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, С. Б. Долгоплоск, С. В. Виноградова, А. И. Марей, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
2. И. А. Меткин, С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешкович, К. В. Нельсон, Г. Н. Никифорова, В. И. Неманов, Высокомолек. соед., Б19, 340, 1977.
3. И. А. Меткин, Г. Н. Никифорова, С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешкович, Высокомолек. соед., Б19, 337, 1977.
4. Н. В. Аулова, Э. Д. Арсеньева, М. Б. Фромберг, Т. С. Бебчук, Г. И. Пашенцева, Н. П. Гашникова, А. Г. Гроздов, Высокомолек. соед., А17, 1753, 1975.
5. И. А. Меткин, К. Б. Пиотровский, Ю. А. Южелевский, Ж. прикл. химии, 48, 1108, 1975.

УДК 541.64:547.258.11

## О РАДИКАЛЬНОЙ МИГРАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЛКИЛ(АРИЛ)ДИГИДРИДСТАННАНОВ С 4,4'-ЭПОКСИГЕНТАДИЕНОМ-1,7

*Рзаев З. М., Рустамов Ф. Б.*

Метод миграционной полимеризации широко применяется для синтеза элементоорганических полимеров, содержащих кремний, германий и олово [1].

Известны [2–4] многие примеры получения оловоорганических полимеров путем гидридного присоединения к различным несопряженным диеновым углеводородам. В литературе, однако, отсутствуют какие-либо данные по исследованию миграционной сополимеризации дигидридов олова и эпоксиолефинов.

Ранее [5–8] было сообщено о синтезе новых эпоксидных мономеров и смол путем гидростаннилирования непредельных эпоксидов и использовании их в качестве эффективных стабилизаторов для ПВХ.

Цель настоящей работы — выявление некоторых закономерностей радикально-инициированной миграционной сополимеризации диалкил(арил)дигидростаннанов с 4,4'-эпоксигентадиеном-1,7 (ЭГД) и синтез новых оловоорганических эпоксидных олигомеров — стабилизаторов и антиприренов для хлорсодержащих полимеров.

Исходные оловоорганические гидриды получали по известной методике [9] со следующими характеристиками:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$  — т. кип. 35°,  $n_D^{20}$  1,4480;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$  — т. кип. 96,5°,  $n_D^{20}$  1,4681;  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SnH}_2$  — т. кип. 39,5°/12 *тор*,  $n_D^{20}$  1,4713;  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$  — т. кип. 75,5°/12 *тор*,  $n_D^{20}$  1,4748;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$  — т. кип. 102,5°/1 *тор*,  $n_D^{20}$  1,6130.

ЭГД общей формулы  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H}_2\text{C}\triangle\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  синтезировали реакцией метилового эфираmonoхлоруксусной кислоты и аллилмагнийбромида с последующим дегидрохлорированием 1,1-диаллил-2-хлорэтанола-1, т. кип. 58°/30 *тор*,  $n_D^{20}$  1,4430,  $d_4^{20}$  0,8739.

Сополимеризацию осуществляли в среде бензола или в массе в атмосфере азота при 40–80° в присутствии радикального инициатора — ДАК. Полученные сополимеры выделяли из реакционной смеси переосаждением метанолом и очищали повторным переосаждением и промывкой несколькими порциями эфира. После высушивания под вакуумом при 40° до постоянного веса выход основного продукта составлял 62–76%. Полученные продукты являются низкомолекулярными соединениями с молекулярной массой 1820–2350 и представляют собой липкие воскоподобные или порошкообразные вещества светло-желтого цвета, растворимые в полярных органических растворителях. Некоторые их характеристики приведены в табл. 1.

Среднее значение константы скорости при 60°  $\kappa \cdot 10^7$  для реакции дифенилдигидридстаннана с ЭГД составляет  $6,5 \text{ л}^2/\text{моль} \cdot \text{сек}$ , в то время как для реакции диалкилдигидростаннанов с ЭГД оно изменяется в интервале 0,7–1,78  $\text{л}^2/\text{моль} \cdot \text{сек}$ .