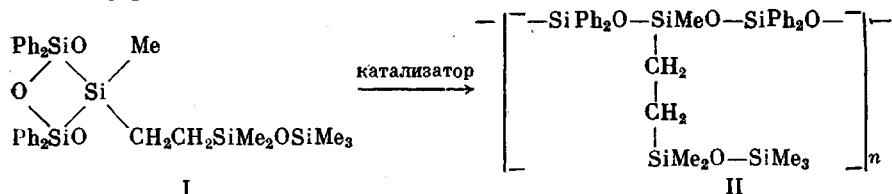


## СИНТЕЗ ОРГАНОСИЛОКСАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

**Жданов А.А., Васильенко Н.Г., Перцова Н.В.,  
Завиша Б.Г.**

Ранее [1] нами были синтезированы полимеры по реакции



полимеризацией тетрафенилметил-( $\beta$ -пентаметилдисилоксанилэтил)цикло-трисилоксана (I) в присутствии  $\alpha,\omega$ -(тетраметиламмоний)диметилдисилоксанолия. Было показано, что в ходе полимеризации при различных температурах передача цепи на силоксилэтиленовую группу в заметной степени не идет. Это является, вероятно, следствием повышенной активности I (константа его активности  $r_1=0,390\pm 0,01$  относительно активности транс-метилфенилциклотрисилоксана  $r_2=235\pm 0,005$  [2]), и пониженной активности ведущего полимеризацию центра  $\sim \text{SiPh}_2\text{ONMe}_4$  по сравнению с  $\sim \text{SiMe}_2\text{ONMe}_4$ . В литературе имеются указания на различное поведение таких групп в реакции полимеризации, но конкретных исследований не проведено. Для сравнения электронных плотностей на атоме кислорода в силоксанолятных группах с метильными и фенильными радикалами у атома кремния мы использовали возможность измерения с помощью ИК-спектров прочности образования водородной связи [3] тетраметилдисилоксандиола (ТМДСД) и тетрафенилдисилоксандиола (ТФДСД) с основаниями. В качестве основания нами был выбран пиридин, имеющий фактор основности  $E=1,53$ . В разбавленном растворе  $\text{CCl}_4$  полоса поглощения свободной OH-группы как в ТМДСД, так и в ТФДСД равна  $\nu_{\text{своб.ОН}}=3690 \text{ см}^{-1}$ . При введении в раствор избытка (относительно органодисилоксандиолов) пиридина полоса поглощения OH-группы смещается в случае ТМДСД до  $\nu_1=3310 \text{ см}^{-1}$ , и в случае ТФДСД до  $\nu_2=3100 \text{ см}^{-1}$ . Используя формулу, выведенную в работе [3],  $\Delta\nu=\nu_{\text{своб.ОН}}-\nu_{\text{свя.ОН}}=-282 \text{ РЕ}$  мы вычислили факторы кислотности  $P$  для ТМДСД  $P_1=0,88$  и для ТФДСД  $P_2=1,37$ . Из полученных значений видно значительное различие свойств атома кислорода кремния с различными радикалами. Можно предположить, что большая электронная плотность на кислороде в группе  $\sim \text{SiMe}_2\text{ONMe}_4$  по сравнению с  $\sim \text{SiPh}_2\text{ONMe}_4$ , вытекающая из меньшей кислотности первого, облегчает анионную атаку на силоксановую связь. Стерические затруднения, создаваемые фенильными радикалами, также понижают активность группы  $\sim \text{SiPh}_2\text{ONMe}_4$ .

При одновременной сополимеризации октаметилциклотрасилоксана (ОМЦТС) и I при 253К в присутствии 0,005%  $\alpha,\omega$ -(тетраметиламмоний)-диметилсилоксанолята мы получили по данным ГЖХ представленное на рис. 1 изменение содержания мономера и сополимера во времени. Из рисунка видно, что если I вступает в реакцию в течение первых же минут, то ОМЦТС расходуется медленно. При более низкой температуре, например при 323К, I реагирует так же очень быстро [1], а полимеризация ОМЦТС при 323К крайне замедляется. Так как склонность ОМЦТС к раскрытию цикла под действием анионных инициаторов сопоставима со склонностью линейной полидиметилсилоксановой цепи к разрыву в присутствии анионных инициаторов в тех же условиях, можно предположить, что при

невысоких температурах разрыв диметилсилоксановой цепи  $\alpha,\omega$ -(тетраметиламмоний)дифенилсилоксанолятом будет развит слабо.

По известной методике синтеза блок-сополимеров постадийной загрузкой мономеров [4] мы получили живущий полидиметилсилоксан (ПДМС) полимеризацией ОМЦТС в присутствии  $\alpha,\omega$ -(тетраметиламмоний)диметилсилоксанолята. Затем к прозрачному раствору полимера в бензоле добавляли I и полученный раствор вакуумировали при 1333 Па. Полученную смесь полимеризовали при 323К в токе азота. Переосажденный про-

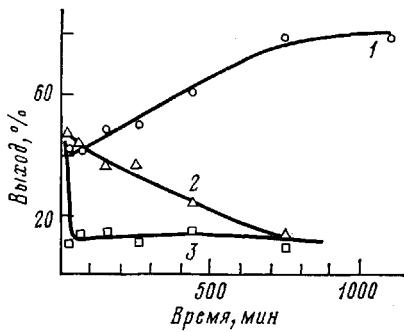


Рис. 1

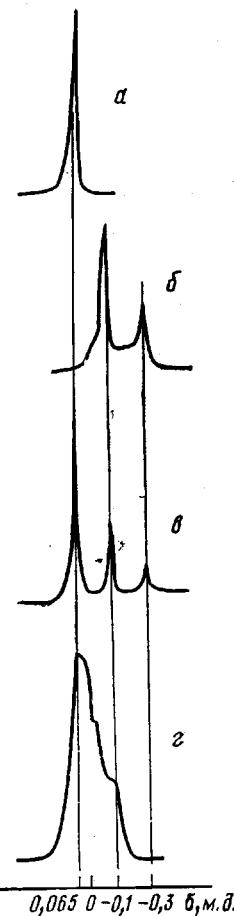


Рис. 2

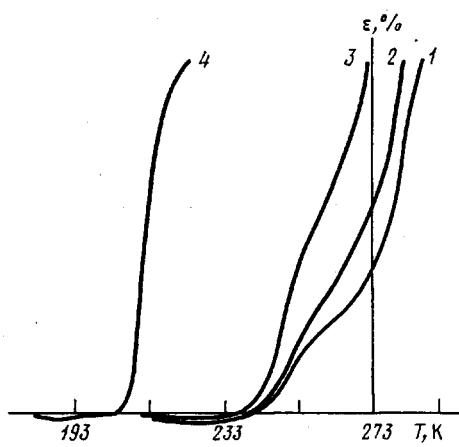


Рис. 3

Рис. 1. Изменение состава реакционной массы в ходе сополимеризации ОМЦТС и I при одновременной загрузке мономеров: 1 — сополимер, 2 — ОМЦТС, 3 — I

Рис. 2. ЯМР-спектры: а — полидиметилсилоксан, б — гомополимер II (переосажденный), в — блок-сополимер ОМЦТС и I (переосажденный), г — статистический сополимер ОМЦТС и I

Рис. 3. Термомеханические кривые: 1 — гомополимер II, 2 — блок-сополимер ОМЦТС и I, 3 — механическая смесь ПДМС и гомополимера II, 4 — статистический сополимер ОМЦТС и I

дукт полимеризации представлял собой жесткий молочно-белый эластомер с  $\eta_{ud}=0,5-1,5$  в зависимости от соотношений количеств мономеров и длин блоков, т. е. от вязкости живущего ПДМС. Полученные по такой методике полимеры резко отличаются от статистических сополимеров, получающихся при одновременной загрузке мономеров и представляющих собой прозрачные жидкости.

По данным ЯМР-спектроскопии при одинаковых интегральных соотношениях сигналов протонов метильных и фенильных групп спектры сигналов протонов метильных групп в случае статистического и блок-сополимера существенно различаются (рис. 2). В первом случае спектр представляет собой широкую полосу в области 0,07–0,1 м.д. Спектр блок-сополимеров в области сигналов протонов метильных групп имеет три узких сигнала с химическими сдвигами  $\delta_1=0,065$ ,  $\delta_2=-0,1$  и  $\delta_3=-0,3$  м.д. Первый сигнал является сигналом протонов ПДМС, а два других совпадают с сигналами протонов метильных групп в гомополимере I. Данные спектров убедительно, как и отмечается в работе [4], показывают различие между статистическим и блок-сополимерами.

Термомеханические кривые статистического сополимера сдвигаются вправо с увеличением содержания фенильных радикалов, и при мольном соотношении ОМЦТС : I = 2 : 1 температура стеклования статистического сополимера равна 203К. При том же соотношении мономеров температура стеклования блок-сополимера равна 237К и практически совпадает с температурой стеклования гомополимеров ОМЦТС и I (рис. 3). Таким образом, по данным термомеханики статистический и блок-сополимеры также хорошо различаются.

Второе возможное направление протекания полимеризации в наших условиях – это образование механической смеси двух гомополимеров. Такая смесь не отличается от блок-сополимеров по данным ЯМР-спектров и термомеханических испытаний. Для ответа на этот вопрос нужно рассмотреть данные гель-хроматографии (рис. 4). На рис. 4 представлены кривая б для непереосажденного сополимера ОМЦТС и I, полученного по методике последовательной загрузки мономеров, и кривая в для смеси гомополимеров ОМЦТС и I. Из рисунка видно, что после прогревания смеси (кривая а) живущего ПДМС (пик 1) и мономерного I (пик 2) при 323К в течение 30 мин на кривой б уменьшается площадь пика 2 на 50% (это свидетельствует об уменьшении количества I в системе) и увеличивается площадь пика 1 на 35%. Если бы в системе в результате нагревания образовался гомополимер II, то уменьшалась бы площадь пика 1, поскольку инкременты показателей преломления ПДМС и полимера II имеют различные знаки, как это видно на кривой в.

При прогревании происходит уменьшение вязкости и  $M_{\text{гпл}}$  полимера. Если бы в системе происходила просто деструкция ПДМС с образованием диметилсилоановых циклов, должна была бы уменьшаться площадь как пика 1 (за счет уменьшения количества ПДМС), так и пика 2 (последнего потому, что инкременты показателей преломления ОМЦТС и I имеют различные знаки). Анализ же низкомолекулярной части показал, что увеличения количества диметилсилоановых циклов в ходе реакции не происходит. Возможно, понижение вязкости и смещение пика 1 на кривой б вправо объясняется «гребнеобразным» строением блоков, вводимых на второй стадии полимеризации, значительно изменяющим гидродинамические свойства молекул. Таким образом, данные гель-хроматографии свидетельствуют о том, что в результате реакции полимеризации на второй стадии идет образование сополимера ОМЦТС и I, а не механической смеси их гомополимеров.

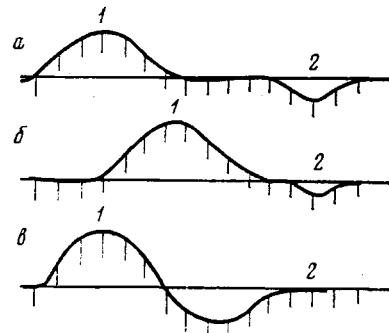


Рис. 4. Данные гель-хроматографии: а – смесь живущего ПДМС и I (1 – ПДМС, 2 – I), б – непереосажденный сополимер ПДМС и I (1 – сополимер, 2 – I); в – механическая смесь ПДМС и гомополимера II (1 – ПДМС, 2 – гомополимер II)

Таким образом, можно сделать вывод, что в случае повышенной активности органоцикlosилоксана, позволяющей вести полимеризацию при небольших температурах, и пониженной активности инициатора, не ведущего при этих температурах передачу цепи на полидиметилсилоксановую цепь, возможно получение блок-сополимера типа АВА, где В — полидиметилсилоксановый блок, а А — блок, полученный из активного органоцикlosилоксана, содержащего фенильные группы.

Исследования по ГПХ проводили на гель-хроматографе ХЖ-1302. В качестве рабочей системы использовали систему двух колонок, наполненных натриево-борсиликатным макропористым стеклом: одна колонка с размером пор 25 нм и размером зерен 40—80 мкм, другая с размерами пор 160 нм и размерами зерен 100—300 мкм. Элюентом служил толуол. Скорость подачи элюента составляла 45 мл/ч. Концентрация полимера во вводимой пробе составляла 1 г/100 мл, температура хроматографирования 298К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Жданов А. А., Родионова Е. Ф., Василенко Н. Г. Полимеризация органоцикlosилоксанов с силоксилетиленовыми группами у атома кремния.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1642.
2. Андрианов К. А., Жданов А. А., Родионова Е. Ф., Василенко Н. Г. О сополимеризации триметилтрифенилциклотрисилоксана с тетрафенилметил-(пентаметилди-силоxилетил)циклотрисилоксаном.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 806.
3. Иогансен А. В. Правило произведения кислотно-основных факторов молекул при их ассоциации водородными связями в растворах в  $\text{CCl}_4$ .— Теор. экспер. химия, 1971, т. 7, № 3, с. 302.
4. Bostick E. E. Synthesis and properties of silixane block copolymers.— Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1969, v. 10, № 2, p. 877.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
21.IV.1980

УДК 541.64:547 (288+574)

#### О МЕХАНИЗМЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ ФТОРКАУЧУКОВ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

*Яструбов Л.Н., Галка А.Л., Шелепова С.В.*

Изучению механизма вулканизации фторкаучуков типа СКФ-26 посвящен ряд работ [1—5]. Известно, что в качестве вулканизующих агентов чаще всего применяют основания Шиффа (азометины) в сочетании с окисью магния, температура вулканизации 150—200°.

По существующим в настоящее время представлениям, процесс вулканизации фторкаучуков состоит из следующих стадий: разложение основания Шиффа остатками влаги до свободного амина; дегидрофторирование фторкаучука с образованием двойных связей и соли амина; отщепление фтористого водорода от соли амина окисью магния.

Дальнейший процесс вулканизации не вполне ясен. По данным Смита [1], образующийся в процессе гидролиза свободный диамин сшивает молекулы каучука по двойным связям. Кроме того, высказывали мнение о том, что причиной сшивания цепей фторкаучука является циклизация изолированных или сопряженных двойных связей с образованием четырех- или шестичленных циклов [2, 3].