

ЯМР ^{13}C (рис. 3) наблюдали сигнал с $\delta_{\text{C}}=30$ м.д. от групп CH_2 и сигнал с $\delta_{\text{C}}=33$ м.д. от групп $-\text{CH}-$.



В ПМР-спектрах протоны SH-группы данного разветвления должны характеризоваться резонансным дублетом с хим. сдвигом $\delta_{\text{H}}=1-1,15$ м.д. В действительности в области $\delta_{\text{H}}=1,15$ м.д. наблюдается несимметричный

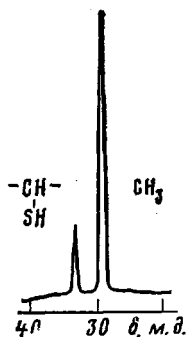


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C изопропилмеркаптана

уширенный триплетный сигнал, который соответствует SH-протонам дополнительных разветвленных фрагментов в соединениях (I) и (II) с разницей в хим. сдвигах $\Delta\delta=0,1$ м.д. (рис. 2).

Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемый дополнительный сигнал в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H разветвленных ПСО обусловлен образованием в макромолекулах фрагментов $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$.



ЛИТЕРАТУРА

1. Шляхтер Р. А., Насонова Т. П., Апухтина Н. П., Соколов В. Н. Высокомолек. соед. Б., 1972, т. 14, № 1, с. 32.
2. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология СК. Л.: Химия, 1976, с. 506.
3. Насонова Т. П., Каргашева Г. Г., Шляхтер Р. А., Эренбург Е. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 2, с. 77.
4. Аверко-Антонович Л. А., Мухомудина Т. З. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, вып. 22, с. 20.
5. Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Зыкова В. В., Сузанов П. П., Нефедьев Е. С., Шляхтер Р. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 712.
6. Апухтина Н. П., Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б. Каучук и резина, 1957, № 6, с. 7.
7. Анализ продуктов производства синтетического каучука/Под ред. Гармонова И. В. М.-Л.: Химия, 1964. 316 с.
8. Нефедьев Е. С., Аверко-Антонович Л. А., Минкин В. С., Кирпичников П. А., Шляхтер Р. А., Рощина Н. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 855.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
21.III.1983

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ СКОРОСТЕЙ РОСТА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ И СПИВАНИЯ α, ω -ДИГИДРОКСИПОЛИСИЛОКСАНОВ

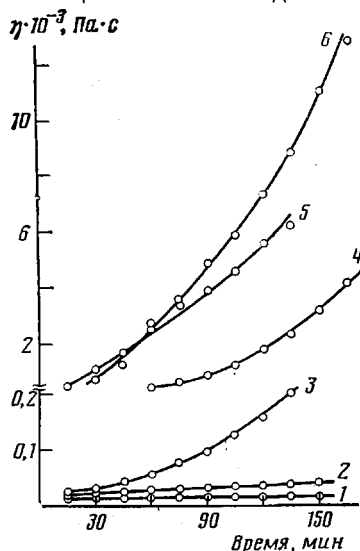
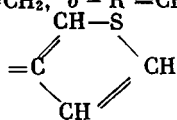
Северный В. В., Минасян Р. М., Козлова О. А.

Одним из методов построения пространственных сеток, получаемых в результате «холодной» вулканизации α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов (I), является использование наряду с традиционно применяемыми

трифункциональными сшивающими агентами RSiX_3 (II) также дифункциональных соединений $\text{R}'\text{R}''\text{SiY}_2$ (III). В этом случае одновременно со сшиванием, являющимся следствием реакции соединений I и II, должны протекать процессы удлинения молекулярных цепей, находящихся между узлами сетки, за счет взаимодействия молекул соединений I и III.

В силу этого соединения типа III могут быть названы «удлинителями». Параметры образующихся вулканизационных сеток должны существ-

Зависимость вязкости η композиции α,ω -дигидроксиполиметилсилоксан — удлинитель формулы $\text{R}'\text{R}''\text{Si}[\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ от времени τ при различных R' и R'' ($\text{SiOH} : \text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 1 : 1$) при 20° : 1 — $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$; 2 — α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксан и винил-трис-(ацетоксимо)силан ($\text{SiOH} : \text{SiON} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 = 1 : 1$); 3 — $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$; 4 — $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$; 5 — $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}=\text{CH}_2$; 6 — $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' =$



венно зависеть от соотношения констант скоростей реакций взаимодействия гидроксильных групп каучука с функциональными группами сшивающего агента (X) и удлинителя (Y). Варьирование констант скоростей этих реакций возможно двумя методами: путем использования различных типов группировок X и Y, а при постоянных X и Y — путем изменения вида заместителей R, R' и R''.

Цель данной работы — определение констант скоростей реакции соединения I с соединениями II и III в системах, где в качестве сшивающего агента использовали соединение оксимного типа $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$ (IV), а в качестве удлинителя — бис-*o*-силилуретаны $\text{R}'\text{R}''\text{Si}[\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (V). Определение констант скоростей осуществляли на основании построения кинетических кривых (рисунок) изменения вязкости в системах I—II и I—III.

Математическая обработка полученных кривых, выполненная с использованием метода, изложенного в работе [1], подтвердила возможность их описания уравнением

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

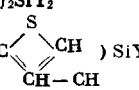
где v — скорость реакции соединения I с соединениями IV и V, η — вязкость системы в момент времени τ , k и m — константы.

Зная значения производных для соответствующих вязкостей после представления уравнения в логарифмической форме

$$\lg \frac{d\eta}{d\tau} = \lg k + m \lg \eta \quad (2)$$

можно по методу наименьших квадратов найти значения k и m (таблица). Как видно из таблицы, значения m для всех исследованных бис-*o*-силилуретанов, а также для винилтрисацетоксимосилана колеблются возле некоторого среднего значения.

Обработка экспериментальных данных скорости реакции α ,
 ω -дигидроксиполидиметилсилоксана с органофункциональными
кремнийорганическими соединениями по уравнению $v = \frac{d\eta}{d\tau} = k\eta^m$

Соединение	m	$k_0^{***} \cdot 10^{-4}$, Па ^{1-m} · с ^{-m}	\bar{m}	$k_1 \pm \Delta k_1$, (Па ^{0,25} ·с ^{-0,75})· $\cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \times$ $\frac{[\eta_i \text{ эксп} - \eta_i \text{ расч}]}{\eta_i \text{ эксп} \cdot 100\%}$
(C ₂ H ₅) ₂ SiY ₂ *	0,88	0,4		0,52±0,03	0,30
(CH ₃)(C ₆ H ₅)SiY ₂	0,78	8,0		8,8±0,4	2,71
(CH ₃) ₂ SiY ₂	0,75	23,0		23,0±1,0	3,25
(CH ₂ =CH) ₂ SiY ₂	0,61	84,0	0,75	24,0±2,2	9,61
(CH ₃) (HC ) SiY ₂	0,76	28,0		29,0±2,8	7,85
CH ₂ =CHSiX ₃ **	0,72	3,0		2,5±0,1	3,95

* Y=OC(O)N(C₂H₅)₂.
** X=ON=C(CH₃)₂.
*** Коэффициент активности, вычисленный по методу наименьших квадратов, соответствующий значению m .

Учитывая случайные и систематические ошибки при проведении эксперимента, а также делая некоторое допущение о равенстве значения m с целью количественной оценки относительной активности исследованных соединений, представляло интерес оценить значения k при заранее заданном усредненном значении \bar{m} . Это значение \bar{m} было определено как среднее арифметическое по всем полученным значениям m и равно 0,75. Подставляя \bar{m} в уравнение (1), получили значения k_1 для каждого соединения в каждой экспериментальной точке, что позволило найти доверительный интервал k_1 с надежностью $P=0,90$, как и в работе [1]. Полученные данные представлены в таблице.

Для оценки правильности выбранного уравнения (1) и найденных констант k_1 и \bar{m} сравнивали экспериментальные значения вязкости вдоль каждой кривой (рисунок) с расчетными значениями вязкости. Для этого уравнение (1) необходимо представить в интегральной форме

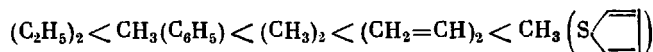
$$\eta = [0,25 k_1 (\tau - \tau_0) + \eta_0^{0,25}]^4 \quad (3)$$

По уравнению (3) были рассчитаны вязкости в каждой экспериментальной точке и найдена относительная ошибка. Ввиду большого числа экспериментальных точек (до 30) в таблице дается усредненная относительная ошибка для каждого соединения вдоль всей кривой.

Найденные значения k можно рассматривать как коэффициенты относительной активности изучаемых ди- и трифункциональных силанов в реакции поликонденсации с низкомолекулярными полидиметилсилоксановыми каучуками.

Как видно из полученных данных, значения k_1 в ряду дифункциональных бис-*o*-силилуретанов возрастают с увеличением электроакцепторных свойств органического заместителя, связанного с атомом кремния через связь Si—C.

В зависимости от вида заместителей R' и R'' соединения типа V могут быть расположены в ряд активности, совпадающий с увеличением электроакцепторных свойств заместителей



Исключение из этого ряда составляет лишь метилфенильное производное, что можно объяснить стерическим эффектом фенильного радикала.

Полученные результаты соответствуют имеющимся в настоящее время представлениям [1] о влиянии органических заместителей у атомов кремния на химическую активность связи SiO.

Сопоставление активности соединений V с активностью трифункционального соединения IV показывает, что по этому показателю последний близок к наименее активному члену ряда дифункциональных бис-*о*-силилуретанов ($R'=R''=C_2H_5$) и уступает остальным членам этого ряда.

На основании такого сопоставления можно сделать вывод, что использование винил-трис-(ацетоксимо)силана в качестве сшивающего агента в сочетании с бис-*о*-силилуретанами в качестве удлинителей молекулярных цепей низкомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука представляет широкие возможности варьирования структуры вулканизационных сеток и свойств получаемых на их основе вулканизатов.

В работе в качестве α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов использован серийно выпускаемый силоксановый каучук СКТН марки Г с вязкостью 15,3 Па·с. Ряд бис-*о*-силилуретанов был синтезирован и охарактеризован в соответствии с работой [2]: бис-(диэтилкарбаминокси)диэтилсилан (т. кип. 138°/3; n_D^{20} 1,4450), метил-бис-(диэтилкарбаминокси)фенилсилан (т. кип. 156°/3; n_D^{20} 1,4914), бис-(диэтилкарбаминокси)диметилсилан (т. кип. 124°/3; n_D^{20} 1,4370), бис-(диэтилкарбаминокси)дивинилсилан (т. кип. 130°/3; n_D^{20} 1,4587), метил-бис-(диэтилкарбаминокси)тенилсилан (т. кип. 143°/3; n_D^{20} 1,4950).

Характеристики винил-трис-(ацетоксимо)силана представлены в работе [3]. Измерения вязкости проводились на реовискозиметре Геплера (ГДР).

ЛИТЕРАТУРА

1. Северный В. В., Минасьян Р. М., Минасьян О. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1549.
2. Шелудяков В. Д., Кирилин А. Д., Миронов В. Ф. Ж. общ. химии, 1976, т. 47, с. 1515.
3. Северный В. В., Минский Е. И., Овечкина Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 37.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений

Поступила в редакцию
22.III.1983

УДК 541.64:536.4

О ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Вдовина А. Л., Блюменфельд А. В., Забельников Н. С.,
Анненкова Н. Г.

Синтез сополиимидофенилхиноксалинов (СПИФХ) с различным соотношением имидных и фенилхиноксалиновых фрагментов и разной длиной фенилхиноксалиновых блоков позволяет целенаправленно регулировать их состав и физико-химические свойства [1, 2]. Введение в структуру фенилхиноксалиновых сополимеров эфирароматических или алифатических группировок улучшает их эластичность и растворимость, но приводит к понижению термостойкости.

Цель настоящей работы — оценка термостабильности СПИФХ с различным содержанием эфирароматических и алифатических фрагментов. Синтез сополимеров осуществляли взаимодействием 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола, 3,4,4'-триаминодифенилового эфира (или его смесей с