

УДК 541.64:535.2:539.55:547.1'128

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНБУТИЛ-*o*-ТИТАНАТ МЕТОДОМ
СВЕТОРАССЕЯНИЯ И ВЯЗКОСТИ**

*Коридзе Н. В., Андреева В. М., Тагер А. А.,
Суворов А. Л., Хрусталева Е. А., Фридман Л. И.*

Методами светорассеяния и вязкости изучены смеси *n*-бутил-*o*-титаната с полиоргансилоксанами, различающимися строением радикала у атома кремния, ММ и концевыми группами. Резкое возрастание коэффициента релеевского рассеяния света и вязкости в момент смешения компонентов и наличие сингулярных точек на кривых концентрационной зависимости рассеяния свидетельствует об образовании растворимого межмолекулярного комплекса. Увеличение ММ и замена концевых trimethylsilyльных групп на гидроксильные в полиоргансилоксанах способствует комплексообразованию; замена метильных групп на этильные существенно замедляет процесс комплексообразования.

При изучении взаимодействия *n*-бутил-*o*-титаната (БОТ) с циклическими диалкилсилоксанами [1] и алкил-*o*-титанатами с органоди- и полиграносилоксанами [2] были высказаны предположения о том, что химическим реакциям расщепления силоксановой связи предшествует образование донорно-акцепторного комплекса между атомом титана алкил-*o*-титаната и атомом кислорода молекулы силоксана. В работе [3] было показано образование комплексов в смесях низкомолекулярных алкилсилоксанов с алкил-*o*-титанатами различного химического строения. Данная работа посвящена выяснению возможности комплексообразования в подобных системах при переходе к полиоргансилоксанам и изучению влияния их химического строения на это взаимодействие. С этой целью были взяты полиоргансилоксаны, отличающиеся строением радикала у атома кремния, ММ и концевыми группами.

Исследовали промышленные образцы полидиметилсилоксанов марок ПМС-400 и ПМС-400 с концевыми trimethylsilyльными группами и образцы полидиметил-, полидиэтил- и полиметилфенилсилоксана с концевыми гидроксильными группами, которые синтезировали по методикам [4-6]. Промышленный БОТ марки ч. очищали двукратной перегонкой в условиях, исключающих доступ влаги, силоксаны дополнительно вакуумировали при 373 К в течение 2 ч. Образцы идентифицировали спектроскопически и по величинам показателей преломления *n*_D. ММ полиоргансилоксанов определяли методом светорассеяния в толуоле. Объекты исследования и их характеристики приведены в таблице.

Светорассеяние изучали с помощью нефелометра ФПС-3М; этанол калибровали по бензолу, коэффициент рассеяния которого составлял $16,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$ при 298 К ($\lambda=5460 \text{ \AA}$) [7]. Измеряли относительный коэффициент рассеяния *R* и степень деполяризации рассеянного света Δ_u под углом 90° при 298 К. Необходимые для расчетов значения показателей преломления *n*_e измеряли с помощью рефрактометра ИРФ-23 ($\lambda=5460 \text{ \AA}$).

Полиоргансилоксаны обеспыливали многократным центрифугированием при 17 000 об/мин в течение 2-5 ч, а БОТ — фильтрованием через плотный стеклянный фильтр в боксе для исключения гидролиза. Качество очистки контролировали по отсутствию асимметрии индикаторы светорассеяния. Смеси готовили в боксе из обеспыленных компонентов, количество которых определяли по массе, и состав выражали в объемных долях полиоргансилоксана φ_2 . Измерения вязкости смесей проводили при 298 К с помощью вискозиметров Уббелоде с диаметром капилляра от $0,6 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$ м.

Для изучения влияния концевых групп полимеров на взаимодействие с БОТ были взяты содержащий и не содержащий гидроксильные группы полидиметилсилоксаны одинаковой ММ, равной 8000 (ПДМС-І и ПМС-

Объекты исследования и их характеристики

Образец	Формула	$n_D^{298\text{K}}$	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$ (298 K)	\bar{M}_w
ПМС-100	$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3$	1,4050	94	4000
ПМС-400	$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3$	1,4063	350	8000
ПДМС-I	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\text{OH}$	1,4018	89	8000
ПДМС-II	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\text{OH}$	1,4029	542	23 000
ПДМС-III	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\text{OH}$	1,4032	1000	50 000
ПДЭС	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}\right]_n-\text{OH}$	1,4408	74	10 000
ПМФС	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right]_n-\text{OH}$	1,5440	232	18 000
БОТ	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9$	1,4906	75	-

400). Измеряли светорассеяние и вязкость их смесей с БОТ во времени. Полученные результаты для растворов одной из концентраций приведены на рис. 1. Полидиметилсиликсан, имеющий на концах OH-группы, сразу же после смешения с БОТ образует мутную смесь, обладающую большим значением релеевского коэффициента рассеяния (рис. 1, а, кривая 1), который быстро уменьшается, и смесь становится практически прозрачной. ПМС-400, не имеющий на концах OH-групп, образует с БОТ смесь, обладающую значительно меньшим значением R , которое возрастает в течение 3–4 ч после смешения и затем начинает медленно уменьшаться (рис. 1, а, кривая 2). Через 15 сут R достигает постоянного равновесного значения, которое в ~3 раза больше, чем R системы БОТ – ПДМС-I.

При смешении БОТ с ПМС-400 и с ПДМС-I образуются вязкие растворы, затем η постепенно уменьшается и достигает постоянного значения, которое для системы с ПДМС-I в ~5 раз меньше, чем с ПМС-400 (рис. 1, б). Аналогичный характер носят временные зависимости R и η для растворов других концентраций.

На рис. 2 приведены зависимости R и η от состава растворов. Видно, что значения R , измеренные через 30 мин после смешения (кривые 1' и 2'), изменяются с концентрацией экстремально по кривым, обладающим четко выраженной сингулярной точкой. Наиболее значительный спад R наблюдается для системы с гидроксилсодержащим полидиметилсиликсаном при концентрации, отвечающей сингулярной точке. Равновесные значения R (рис. 2, а, 1 и 2) с концентрацией изменяются экстремально.

Вязкость растворов всех концентраций, измеренная через 30 мин после слияния компонентов, больше аддитивных значений (рис. 2, б, кривые 1' и 2'). Во времени η падает особенно сильно для системы БОТ – ПДМС-I. Равновесные значения меньше аддитивных величин и изменяются.

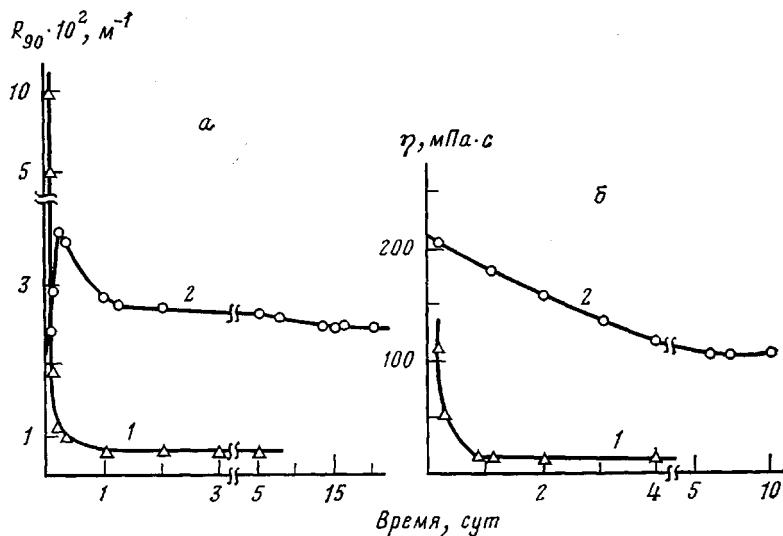


Рис. 1. Временная зависимость светорассеяния (а) и вязкости (б) смесей ПДМС-І (1) и ПМС-400 (2) с БОТ, содержащих 0,3 об. долей полимера

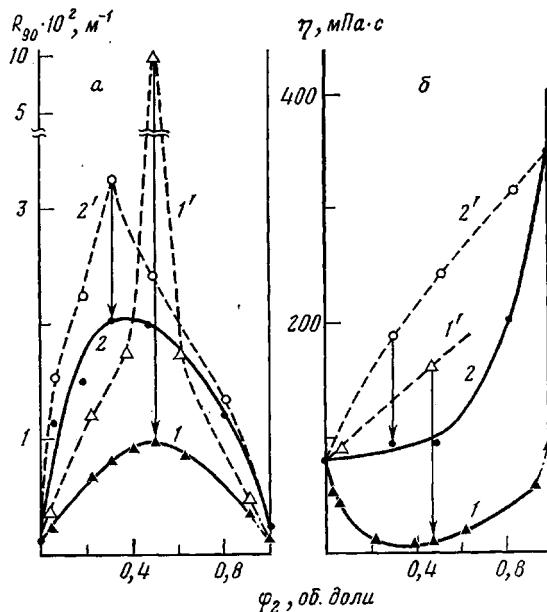


Рис. 2. Концентрационная зависимость светорассеяния (а) и вязкости (б) смесей ПДМС-І (1) и ПМС-400 (2) с БОТ. Сплошная линия – равновесные значения, штриховая – через 30 мин после смешения, штрихпунктирная – область образования студней

с составом по кривым с минимумом, отвечающим тем же концентрациям, что и максимум на кривых $R=f(\phi_2)$. При этом η растворов ПМС-400 больше, чем η растворов ПДМС-І. Кривые концентрационной зависимости вязкости имеют типичный вид хорошо смешивающихся друг с другом жидкостей, отличающихся вязкостью.

Экстремальная концентрационная зависимость светорассеяния наблюдается у растворов с большой неоднородностью, обязанной развитым флюктуациям концентрации [7]. Это может быть следствием преимущественной ассоциации однородных молекул, что в конечном итоге приводит к фазовому разделению системы [8], или следствием комплексообразования [9]. В изучаемых нами системах, как и в системах БОТ с низкомолекулярными силоксанами [3], никаких признаков расслоения не наблюдается. Наоборот, мутные растворы со временем становятся прозрачными. Поэтому остается предположить, что образуется комплекс между поли-

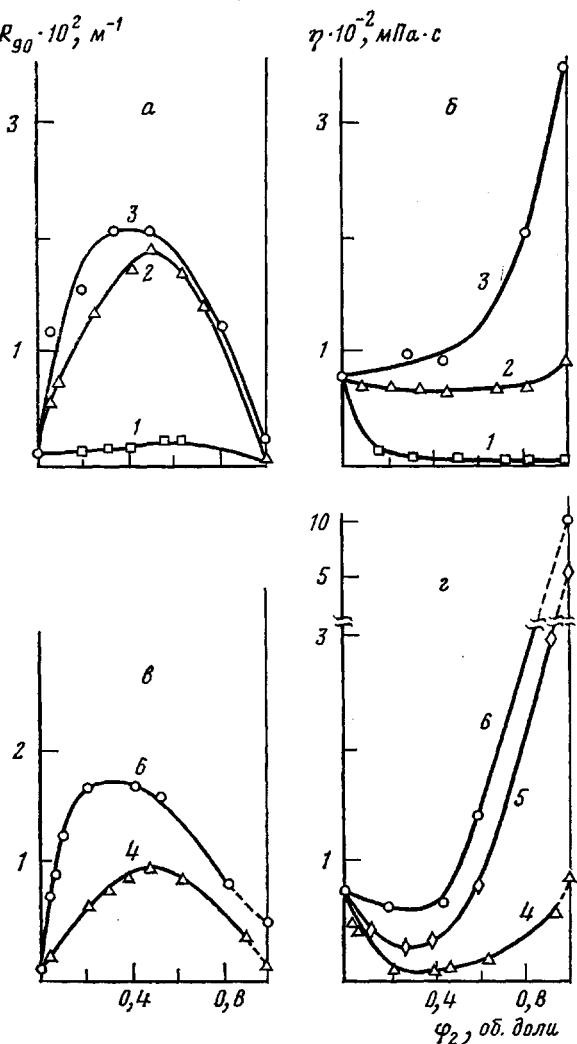


Рис. 3. Концентрационная зависимость равновесного светорассеяния (*a*, *c*) и вязкости (*b*, *d*) смесей гексаметилдисилоксана (1), ПМС-100 (2), ПМС-400 (3), ПДМС-I (4), ПДМС-II (5) и ПДМС-III (6) с БОТ (штриховая линия – область образования студней)

органосилоксанами и БОТ. Этот комплекс, по-видимому, может образовываться в результате возникновения электронодонорно-акцепторных связей между неподеленной парой электронов атома кислорода молекул полиорганосилоксанов с вакантными 3d-орбиталью атома Ti, а также при взаимодействии атомов кислорода молекул БОТ с атомами кремния полиорганосилоксана.

Об образовании комплекса при определенном соотношении компонентов свидетельствуют сингулярные точки на кривых $R=f(\varphi_2)$. Положение сингулярных точек отвечает кажущейся мольной доле силоксанового компонента, равной 0,7–0,8 (при расчете на звено ПДМС), т. е. в комплексах на одну молекулу БОТ приходится 4 звена полидиметилсилоксана.

Наличие концевых гидроксильных групп в молекулах полидиметилсилоксанов приводит к дополнительному числу электронодонорно-акцепторных связей, в которые могут вступать атомы кислорода (доноры электронов) и атомы водорода (акцепторы электронов). При этом, как было показано в работе [10], возможны даже реакции спшивания, происходящие на холода. Очевидно, это причина больших значений R и η растворов, содержащих ПДМС-I, по сравнению с растворами, содержащими ПМС-100.

Для систем с $\varphi_2 < 0,9$ образующиеся комплексы неустойчивы и во времени разрушаются. Имеются данные [2, 11, 12], свидетельствующие о воз-

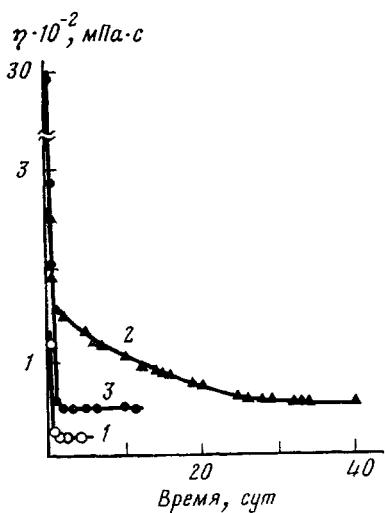


Рис. 4

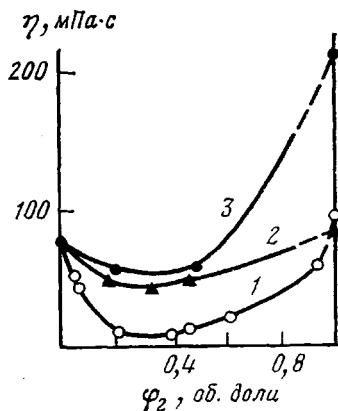


Рис. 5

Рис. 4. Временная зависимость вязкости смесей ПДМС-1 (1), ПДЭС (2) и ПМФС (3) с БОТ, содержащих 0,5 об. долей полимера

Рис. 5. Концентрационная зависимость равновесной вязкости смесей ПДМС-1 (1), ПДЭС (2) и ПМФС (3) с БОТ (штриховая линия – область образования студней)

можности химического расщепления силоксановой связи в полиорганосилоксанах различными электрофильными и нуклеофильными реагентами, в том числе и БОТ. Образование комплекса между молекулами БОТ и полиорганосилоксанами должно способствовать последующему расщеплению силоксановой связи. Поэтому наблюдаемое нами уменьшение светорассеяния и вязкости может быть обусловлено процессами диссоциации межмолекулярного комплекса и расщеплением силоксановой связи.

Это свидетельствует о том, что наличие концевых гидроксильных групп в полидиметилсилоксане ускоряет процесс комплексообразования.

На рис. 3 приведены кривые концентрационной зависимости равновесных значений R и η для растворов, содержащих полидиметилсилоксаны разной ММ с концевыми триметилсилильными и гидроксильными группами. Для сопоставления приведены данные для смеси БОТ с гексаметилдисилоксаном (рис. 3, а и б, кривые 1) [3]. Для всех систем R с составом изменяется экстремально, при этом чем больше ММ ПДМС, тем выше максимум и его положение отвечает меньшим φ_2 . Такие закономерности обычны для растворов гибкоцепных полимеров [13].

Установлению равновесных значений R и η предшествует возрастание этих величин при смешении компонентов и последующий спад их во времени, подобно тем закономерностям, которые представлены на рис. 1 и 2. При этом возрастание и спад R и η происходят тем сильнее, чем больше ММ ПДМС. Для системы БОТ – гексаметилдисилоксан изменения R и η во времени очень незначительны. Вязкость растворов БОТ с гексаметилдисилоксаном при увеличении содержания последнего в растворе уменьшается (рис. 3, б, кривая 1). При переходе к системам, содержащим более высокомолекулярные полидиметилсилоксаны, вязкость возрастает в случае ПМС-400 (рис. 3, б, кривая 3) и изменяется по экстремальной кривой в случае смесей с ПДМС (рис. 3, г). При содержании всех гидроксилсодержащих ПДМС больше $\varphi_2=0,9$ образуются студни. Таким образом, наблюданное возрастание как неравновесных, так и равновесных значений R и η смесей по мере увеличения ММ полидиметилсилоксана свидетельствует о том, что комплексообразование и последующее расщепление силоксановой связи происходит тем интенсивнее, чем больше его ММ.

С целью изучения влияния молекулярной структуры полиорганосилоксанов на вязкость их смесей с БОТ исследовали растворы БОТ с полидиэтил- и полиметилфенилсилоксантами. Для всех систем наблюдали описан-

ную выше закономерность; сразу же после слияния компонентов образовывался мутный раствор с высокой вязкостью (рис. 4), которая со временем уменьшалась. Особенно быстро это происходило для систем, содержащих ПДМС-І и ПМФС. Замена одной метильной группы на фенильную в молекулах полиорганосилоксана не приводит к изменению времени достижения равновесной вязкости (кривые 1 и 3). Однако наличие двух этильных групп у каждого атома кремния существенно замедляет установление равновесия, которое достигается только в течение 30 сут. Из рис. 5 видно, что равновесные значения вязкости изменяются от концентрации по кривым с минимумом.

Большие значения вязкости, наблюдаемые в момент смешения компонентов (рис. 4), свидетельствуют о комплексообразовании в этих смесях; последующий спад вязкости до значений, существенно меньших аддитивных, обусловлен диссоциацией комплекса, которая может сопровождаться реакцией расщепления силоксановой связи.

Итак, при переходе от гексаметилдисилоксана к полиорганосилоксанам вероятность комплексообразования с БОТ возрастает; замена концевых триметилсилильных групп на гидроксильные способствует комплексообразованию и последующему распаду силоксановой связи; замена двух метильных групп на этильные в молекулах полиорганосилоксанов существенно замедляет процесс комплексообразования и последующее расщепление силоксановой связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Пичхадзе Ш. В., Комарова В. В., Вардосанидзе Ц. Н. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1962, № 5, с. 833.
2. Suvorov A. L., Malyarenko A. V., Kvater L. I., Spassky S. S. In: Kinetics and mechanism of polyreactions. Budapest: Akad. Kiadó, 1969, v. 5, p. 479.
3. Андреева В. М., Суворов А. Л., Тагер А. А. В кн.: Тез. докл. IV Междунар. симп. по химии кремниорганических соединений. М.: НИИТЭХИМ, 1975, с. 93.
4. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968.
5. Андрианов К. А. Кремниорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955, с. 337.
6. Young C. W., Servais P. C., Currie C. C., Hunter M. J. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 11, p. 3758.
7. Шахпаронов М. И. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1963, с. 281.
8. Debye P., Coll H., Woermann D. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, № 3, p. 939.
9. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977, с. 264.
10. Нудельман Э. Н., Новиков Н. С. Каучук и резина, 1960, № 5, с. 17.
11. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976, с. 414.
12. Суворов А. Л., Фридман Л. И., Коридзе Н. В., Хрусталева Е. А. В кн.: Тез. докл. V Всеес. конф. по химии и применению кремниорганических соединений. М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 218.
13. Тагер А. А., Андреева В. М., Евсина Е. М. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 10.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Институт химии Уральского
научного центра АН ССР

Поступила в редакцию
6.VI.1983

STUDY OF THE STRUCTURE OF POLYORGANOSILOXANE — BUTYL-*o*-TITANATE MIXTURES BY LIGHT SCATTERING AND VISCOMETRY METHODS

Koridze N. V., Andreeva V. M., Tager A. A., Suvorov A. L.,
Khrustaleva Ye. A., Fridman L. I.

S u m m a r y

The mixtures of *n*-butyl-*o*-titanate with polyorganosiloxanes having various structure of the radical at the silicon atom, MM and end groups have been studied by light scattering and viscometry methods. The sharp increase of the coefficient of Raleigh light scattering and viscosity in the moment of mixing of components and existence of singular points on the curves of concentrational dependence of scattering points out the formation of soluble intermolecular complex. An increase of MM and the change of end trimethylsilyl groups with hydroxyl ones in polyorganosiloxanes promote the formation of a complex. The substitution of methyl groups with ethyl ones retards essentially this process.