

**ХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИДИМИЛСИЛОКСАНА
В ПРИСУТСТВИИ ОЛИГОАЗИНОВ**

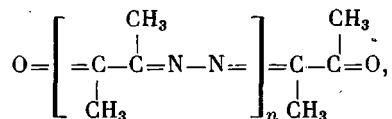
Панкратова Е. Т., Павлова С. В., Шелих А. Ф.

Силоксановые каучуки характеризуются высокой термо-, озона- и морозостойкостью, по электрическим свойствам они превосходят все известные эластомеры. Однако наряду с комплексом ценных свойств им присущи и некоторые недостатки: низкие масло- и бензостойкость, механическая прочность, слабая адгезия к подложкам различной природы. Кроме того, полная насыщенность макроцепи и отсутствие активных функциональных групп не позволяют вулканизовать их по общезвестной технологии. Перечисленные недостатки могут быть устранены введением в органические радикалы полярных групп, в частности хлора [1].

Ранее показана [2] принципиальная возможность глубокого хлорирования ПДМС без освещения и нагревания в присутствии олигоазина с системой сопряжения.

Цель настоящей работы – исследование хлорирования ПДМС предложенным способом.

По разработанной ранее методике [3] из диацетила и гидразина были синтезированы и фракционированы олигоазины. Фракции охарактеризованы ИК- и УФ-спектрами, \bar{M}_n , элементным составом. Сравнение полученных результатов с известными из литературы [4, 5] данными позволяют приписать олигомерам структуру:



где $n=1\div 40$.

Для хлорирования использовали ПДМС с $\bar{M}_n=2,3\cdot 10^4$. Хлорирование проводили в темноте молекулярным хлором при 20° в CCl_4 по методике [5]. Продукты реакции выделяли, приливая фильтрованную реакционную смесь к этанолу, в аналогичных условиях переосаждали. Содержание хлора определяли методом Шенигера [6], не-предельность – бромным способом [7], \bar{M}_n – измерением тепловых эффектов конденсации [7]. Спектры ПМР 2–3%-ных растворов полимеров в дейтерохлороформе регистрировали при комнатной температуре на спектрометре «Брукер» с частотой протонного резонанса 100 МГц в режиме фурье-преобразования. Время между импульсами 8 с. Хим. сдвиги сигналов отсчитывали от внутреннего эталона тетраметилсилиана. Относительные интегральные интенсивности определяли взвешиванием вырезанных из кальки площадей сигналов. Хим. сдвиги метильных, метиленовых и метиновых протонов хлорированного ПДМС оценивали по аддитивной схеме с учетом вклада заместителей в экранирование атомов водорода, связанных с С-атомом [8]. Вычисленные хим. сдвиги δ составили соответственно 0,2; 2,6 и 5,1 мд., наблюдаемые – 0,2; 2,7 и 5,2 мд.

Содержание групп в полимере определяли по относительным интегральным интенсивностям сигналов перечисленных групп и сигналов в алифатической части спектра (0,2 м.д.). Отсутствие сигналов групп CCl_3 в спектрах ^{13}C позволило не учитывать процессы тройного хлорирования метильных групп.

На рис. 1 представлено влияние некоторых параметров на процесс хлорирования ПДМС. Кривая 1 характеризует изменение активирующей способности олигоазинов в зависимости от числа звеньев в его цепи. Существенное ускорение реакции хлорирования, как видно, наблюдается при увеличении длины цепи олигоазина от одного до семи звеньев; дальнейший же рост ее мало сказывается на скорости реакции. Сопоставление этой зависимости с ранее полученными [5] при хлорировании в аналогичных условиях ПС, СКЭП и других полимеров указывает на удовлетворительную корреляцию активирующей способности олигоазинов и длины эффективного сопряжения в цепи. Это обусловлено способностью рассматриваемых олигомеров образовывать термически нестабильные донорно-акцепторные комплексы с галогенами, константы равновесия которых также увеличиваются с ростом эффективного сопряжения в молекуле донора. Сохранение этой зависимости при хлорировании полимеров различной природы позволяют считать ее универсальной.

Кривая 2 (рис. 1) отражает влияние содержания октаазина на глубину хлорирования ПДМС. Видно, что увеличение количества олигоазина в системе до 2 вес.% от массы ПДМС приводит к резкому повышению скорости реакции; в дальнейшем скорость реакции заметно не возрастает, что может быть объяснено повышением роли реакций бимолекулярного обрыва цепи на олигоазине.

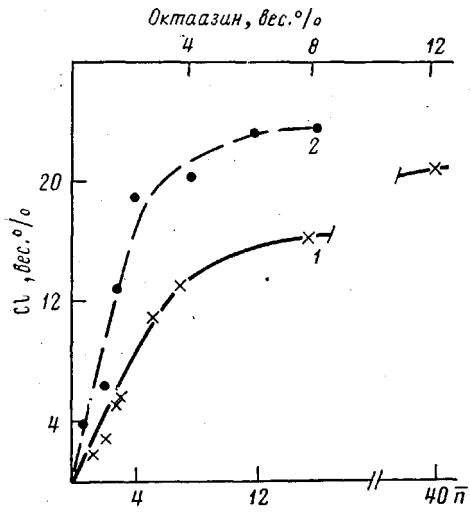


Рис. 1

Рис. 1. Влияние числа звеньев в цепи олигоазина (1) и содержания добавки октаазина (2) на содержание хлора в полимере. Продолжительность реакции 1 ч. Здесь и на рис. 2 скорость пропускания хлора 0,2 л/ч; температура реакции 20°; [ПДМС]=3 вес.%; содержание олигоазина 4 вес.% от массы ПДМС (1)

Рис. 2. Влияние продолжительности пропускания хлора в систему на глубину хлорирования ПДМС в присутствии олигоазина (1), без инициатора (2).

Рис. 3. Влияние содержания хлора в образцах (1) и продолжительности реакции без инициатора (2) на \bar{M}_n хлорированного ПДМС; 3 — расчетная кривая. Пояснения в тексте

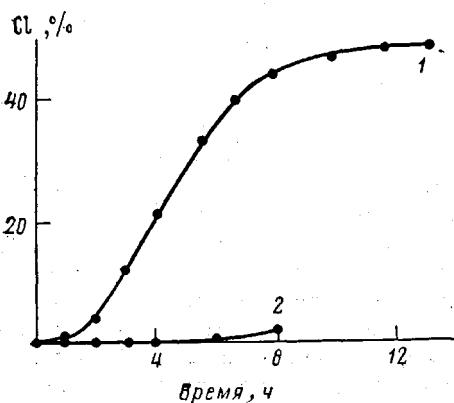


Рис. 2

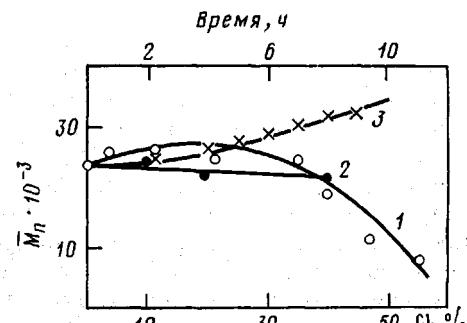


Рис. 3

На рис. 2 представлено влияние продолжительности пропускания хлора в систему на глубину хлорирования ПДМС в присутствии олигоазина (кривая 1) и без инициатора (кривая 2). Как видно, без инициатора в этих условиях реакция либо не идет совсем (время реакции 6 ч), либо глубина ее в 25 раз ниже. Это обстоятельство позволило проследить влияние среды ($CCl_4 + Cl_2$) на \bar{M}_n . Как видно из рис. 3 (кривая 2), в выбранных условиях идет деструкция, не связанная с замещением атомов водорода на хлор.

На рис. 3 отражено влияние продолжительности хлорирования и содержания галогена в образцах на \bar{M}_n ПДМС, хлорированного в присутствии олигоазина (кривая 1) и без инициатора (кривая 2). На кривой 1 видно два участка, характеризующихся различным влиянием содержания хлора на \bar{M}_n хлорированного полимера. Обращает на себя внимание тот факт, что при введении в полимер до 35% хлора его экспериментально определенные \bar{M}_n в пределах ошибки совпадают с рассчитанными с учетом введенного галогена и деструкции при хлорировании (рис. 3, кривые 2, 3). Это позволяет заключить, что замещение в среднем одного атома водорода в звене на хлор не вызывает

заметной деструкции макроцепи. Дальнейшее же увеличение содержания хлора сопровождается резким возрастанием деструктивных процессов. Так, \bar{M}_n образца, содержащего 55 вес.% галогена, в 3,7 раза ниже рассчитанной с учетом введенного галогена.

Хлорирование ПДМС в присутствии олигоазинов без освещения и нагревания не сопровождается побочными реакциями дегидрохлорирования или сшивания, так как все образцы полностью растворимы в хлорформе и не содержат двойных связей. Введение хлора в ПДМС приводит к изменению внешнего вида полимера: до 47% хлора это бесцветные вязкотекущие жидкости. При большем содержании хлора — каучукоподобные вещества.

Зависимость состава хлорированного ПДМС от содержания в нем хлора

| Содержание хлора по Шенигеру, вес. % | Суммарная степень замещения атомов водорода на хлор, % | | Распределение атомов хлора по группам, % | |
|--------------------------------------|--|---------------|--|------------------|
| | по Шенигеру | по данным ПМР | $-\text{CH}_2\text{Cl}$ | $-\text{CHCl}_2$ |
| 11 | 5,8 | 4,7 | 4,7 | 0 |
| 37 | 20,3 | 19,7 | 11,7 | 8,0 |
| 47 | 30,5 | 28,2 | 13,6 | 14,6 |
| 52 | 36,0 | 34,0 | 12,8 | 21,2 |

В таблице приведены данные по составу хлорированного ПДМС. Рассчитанная по данным ПМР общая степень замещения в пределах ошибки определения совпадает с результатами химического анализа. Такое совпадение подтверждает корректность интерпретации ПМР-спектров и сделанный на ее основе вывод о двойном хлорировании метильных групп уже при небольших глубинах замещения.

Полученные нами результаты согласуются с выводами работ [9, 10], основанными на результатах исследования кинетики свободно радикального хлорирования метил- и хлорметилсиланов.

Однако хлорирование ПДМС в присутствии олигоазинов без освещения и нагревания характеризуется и рядом особенностей. Прежде всего следует отметить запределивание зависимости «продолжительность реакции — содержание хлора» в хлорированном полимере при введении в последний около 55 вес.% хлора. Это соответствует замещению в среднем немногим более двух атомов водорода в звене полимера на хлор. Как видно из рис. 2 (кривая 1), увеличение продолжительности реакции вдвое не приводит к заметному возрастанию содержания галогена в образцах. Кроме того, увеличение общей степени замещения от 20,3 до 36% (таблица) протекает при практически стационарной концентрации в хлорированном ПДМС хлорметильных групп, в то время как содержание дихлорметильных возрастает с 8 до 21%. Сравнение полученных нами результатов по составу и \bar{M}_n показывает, что увеличение общей степени замещения до 20% не вызывает заметного изменения \bar{M}_n , более же глубокое замещение, напротив, сопровождается резким возрастанием деструкции (рис. 3, кривая 1).

Итак, приведенные результаты показывают, что использование олигоазинов с системой сопряжения позволяет эффективно хлорировать ПДМС в мягких условиях без освещения и нагревания. Процесс не осложнен побочными реакциями дегидрохлорирования или сшивания. Увеличение общей степени замещения выше 20% сопровождается глубокой деструкцией макроцепи хлорированного ПДМС.

ЛИТЕРАТУРА

- Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л. 1970. С. 489.
- Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И. А. с. 504792 СССР // Б. И. 1975. № 8.
- Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 335.

4. Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И., Шелих А. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2171.
5. Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И., Харькова А. И., Фазульжанова С. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1586.
6. Баландина В. А., Гурвич Д. Б., Клещева М. С., Никитина В., Николаева А. П., Новикова Е. М. Анализ полимеризационных пластмасс. М., 1967. 512 с.
7. Руководство к практическим работам по химии полимеров/Под ред. Иванова В. С. Л., 1982. 174 с.
8. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л., 1983. С. 141.
9. Булагай А. Х., Слоним И. Я., Азизов А. А., Кренцель Л. Б., Литманович А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1526.
10. Speir Y. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 824.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
23.IX.1986

УДК 541.64:536.7

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ МОНОМЕРОВ ВИНИЛОВОГО РЯДА

Карякин Н. В., Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д.,
Щеглова И. Г., Мадатова Р. С.

Радикальная сополимеризация — один из основных методов получения крупнотоннажных полимерных продуктов. В последние годы показано, что на формирование цепи сополимера оказывает влияние не только химическая активность мономеров, но и такие физические факторы, как ассоциация мономеров и их избирательная сорбция полимерными клубками. Влияние этих факторов приводит к возникновению эффектов, не описываемых классической теорией сополимеризации, в частности к зависимости состава сополимера от концентрации радикального инициатора и передатчика цепи [1].

Для более глубокого понимания сущности обнаруженного явления необходимо исследовать термодинамику растворов мономерных смесей и процессов растворения соответствующих сополимеров в этих смесях. В связи с этим в качестве первого этапа выполнены измерения энталпий смешения стирола с метакриловой кислотой (МАК), метилакрилатом (МА), акрилонитрилом (АН), метилметакрилатом (ММА) и бутилметакрилатом (БМА); винилацетата (ВА) с N-винилпирролидоном (ВПД) и 2-метил-5-винилпиридином (МВП); метилметакрилата с акрилонитрилом и МАК.

Все исследованные мономеры специально очищали и подвергали ректификационной перегонке. Их плотность и показатель преломления (табл. 1) соответствовали литературным данным.

Таблица 1

Плотность и показатель преломления исследованных мономеров

| Мономер | ρ_{4}^{20} , г/см ³ | n_D^{20} | Мономер | ρ_{4}^{20} , г/см ³ | n_D^{20} |
|---------|-------------------------------------|------------|---------|-------------------------------------|------------|
| Стирол | 0,9060 | 1,5468 | МА | 0,9564 | 1,4040 |
| ВА | 0,9342 | 1,3953 | АН | 0,8060 | 1,3911 |
| ММА | 0,9430 | 1,4146 | ВПД | 1,0458 | 1,5117 |
| МАК | 1,0153 | 1,4314 | МВП | 0,9521 (25°) | 1,5454 |
| БМА | 0,8936 | 1,4240 | | | |

Энталпии смешения во всей области концентраций определены при 298,15 К в адиабатическом калориметре [2], с погрешностью 1,0–1,5 %. Для предотвращения возможной полимеризации мономеров в калориметре в соответствующую мономерную смесь добавляли 2,2,6,6-тетраметилпиридиноксид в количестве $1 \cdot 10^{-5}$ мол. %.