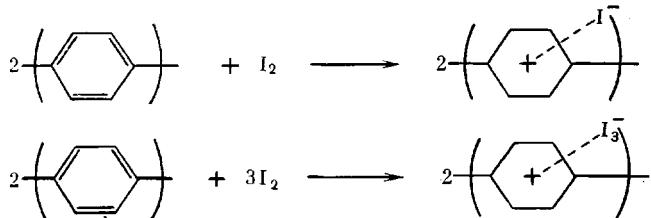


вании полиацетилена, легированного иодом. Можно предположить, что до 400° в результате легирования значительных изменений не происходит. При температурах $>400^{\circ}$ влияние иода на структуру ППФ становится существенным. Можно предполагать, что примесь оттягивает электроны от относительно слабых π -связей и образуются ассоциаты, а в цепи полимера возникает положительный заряд или дырка по схемам



Дырка влияет на основные цепи таким образом, что в результате полимер принимает хиноидную структуру, для которой может быть характерным биполаронный механизм проводимости [12, 13].

При использовании брома процессы, вероятно, происходят аналогичным образом. Не исключено существование примеси в ППФ также в электрически неактивной форме и обмен между активными и неактивными формами примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. I., Shirakawa H., Louis E. I., McDiarmid G. A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 11. P. 5098.
2. Shacklette L. W., Eckhardt H., Chance R. R., Miller G. G., Ivory D. M., Baughman R. M. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 8. P. 4098.
3. Shacklette L. W., Chance R. R., Ivory D. M., Miller G. G., Baughman R. H. // Synt. Met. 1979. V. 1. P. 307.
4. Pron A., Billaud D., Kulszewicz I., Budrowski C., Przylaski J., Suwalski J. // Mat. Res. Bull. 1981. V. 16. № 10. P. 1229.
5. Sichel E. K., Rubner M. F., Tripathy S. K. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. № 1. P. 12.
6. Danno T., Miyasaka K., Ishikawa K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 12. № 6. P. 1527.
7. Kuivalainen P., Stubb H., Isotalo H., Yli-Lahti P., Holmström C. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 12. P. 7900.
8. Yaniger S. I., David J. R., McKenna W. P., Eyring E. M. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2579.
9. Kovacic P., Oziomek J. // J. Organ. Chem. 1964. V. 29. № 1. P. 100.
10. Jones M. B., Kovacic P., Lanska D. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 1. P. 89.
11. Brown C. E., Kovacic P., Wilkie C. A., Kinsiger J. A., Hein R. E., Yaniger S. J., Cody R. B. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 24. № 2. P. 255.
12. Chance R. R., Bredas J. L., Silbey R. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 8. P. 4491.
13. Bredas J. L. // J. Molec. Struct. THEOCHEM. 1984. V. 107. P. 169.

Таллинский политехнический
институт

Поступила в редакцию
7.I.1988

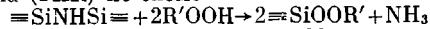
УДК 541.64:547.245

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЕРОКСИОЛИГООРГАНОСИЛАЗАНОВ

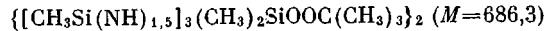
Яблокова Н. В., Александров Ю. А., Иванов В. И.,
Шехтер С. М.

Пероксидные производные полиорганосилазанов до сих пор не известны. Сочетание в одном соединении пероксидной и силазановой группировок представляет интерес с точки зрения создания новых перспективных инициаторов вулканизации олигоорганосилоксанов и силазанов.

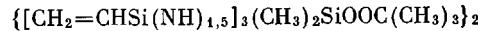
Пероксилиоограносилазаны общей формулы
 $\{[RSi(NH)_{1,5}]_3(CH_3)_2SiOOR'\}_2$, где $R=CH_3$, $CH_2=CH$, $R'=C(CH_3)_3$ или
 $C(CH_3)_2C_6H_5$ впервые получены нами из известных [1] полиметилдиметилсилазана
 $\{[CH_3Si(NH)_{1,5}]_3(CH_3)_2SiNH\}_x$ (ПММС) и соответственно поливинилдиметилсилазана
 $\{[CH_2=CHSi(NH)_{1,5}]_3(CH_3)_2SiNH\}_x$ (ПВМС), где $x=10-15$, с гидропероксидами трет-
бутила (ГПТБ) и кумила (ГПК) по схеме



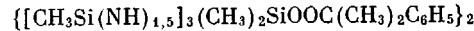
Трет-бутилпероксиметилдиметилсилазан (ПВМС) получали при взаимодействии 11,26 г ПММС и 4,5 г (0,05 моля) ГПТБ в 100 мл сухого гексана. Раствор выдерживали 1 сут при комнатной температуре. По данным ГЖХ-анализа, спустя 24 ч в растворе практически отсутствовал ГПТБ. Аммиак и гексан удаляли из реакционной смеси при пониженном давлении (0,1 мм рт. ст.); выход ПВМС 14,3 г (96%); ММ, определенная криоскопическим методом, составила 679; элементный анализ, содержание пероксидного кислорода, определенное иодометрическим методом [2], а также структура исходного ПММС позволили нам приписать полученному соединению формулу



Аналогично получали трет-бутилпероксивинилдиметилсилазан (ПВС) из 12,7 г ПВМС и 4,5 г (0,05 моля) ГПТБ; формула соединения



(расчетная ММ составляет 758,4, измеренная — 730), и кумилпероксиметилдиметилсилазан (КПМС) из 11,2 г ПММС и 7,61 г (0,05 моля) ГПК; формула его

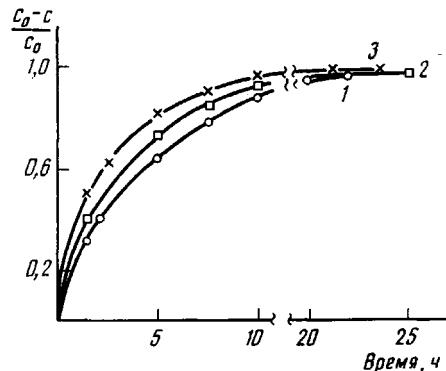


(расчетная ММ составляет 810,5, измеренная — 756).

Кинетические кривые взаимодействия ПММС с ГПТБ показаны на рисунке. Скорость реакции зависит от концентрации ГПТБ, 96–99% последнего расходуется в течение 20–24 ч.

Иодометрический анализ пероксидов проводили по методике [2], предварительно растворив навеску анализируемого соединения (0,1–0,15 г) в 20 мл уксусной

Кинетические кривые
реакции взаимодействия
1 г ПММС с 0,005 (1);
0,0075 (2) и 0,01 молями
ГПТБ (3) в 10 мл гексана
при 298 К. c_0 и c —
начальная и текущая
концентрации ГПТБ



кислоты (при растворении происходит ацидолов). Синтезированные пероксилиоограносилазаны содержали от 95 до 102% от расчетного значения пероксидного кислорода.

Хроматографический анализ при получении и разложении пероксилиоограносилазанов осуществлялся на хроматографе Цвет-104 с детектором по теплопроводности (газ-носитель гелий (40 мл/мин)). ГПТБ, трет-бутиanol, ацетон определяли на стеклянной колонке (100×0,4 см), заполненной диоктилсебацинатом (5%), на хроматоне N-AW-HMDS (0,2–0,25 мм) при 323 К; динонилы — на колонке (100×0,4 см), заполненной SE-30 (5%), на том же носителе при 453 К. Кинетические исследования разложения олигомерных пероксидов проводили в вакуумированных ампулах по методике, описанной в работе [2].

Синтезированные пероксилиоограносилазаны — стабильные вязкие вещества, способные храниться в закрытом сосуде при 273–288 К в течение 1–2 лет, а при комнатной температуре — 6–8 мес.

С точки зрения оценки инициирующей активности полученных пероксидов важно знать константы скорости их разложения k_p в исходных полисилазанах ПММС и ПВМС и для сравнения в инертной невулканизующейся среде — ионане. Кинетические параметры разложения указанных пероксидов в различных растворителях представлены в таблице. До глубины превращения 60–80% разложение пероксидов в указанных

Кинетические и активационные параметры разложения пероксиолигооргансилазанов в полиоргансилазанах и нонане

Пероксид	Растворитель	T, K	$k_p^* \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$	$E^*, \text{ кДж/моль}$	$\lg k_0^*$
БПМС	ПММС	413	2,5±0,07	104±4	8,6±4
		423	4,6±0,1		
		433	9,8±0,2		
		443	19,2±0,2		
	Нонан	423	2,2±0,06	124,3±1,7	10,7±0,2
		433	5,12±0,05		
		443	11,2±0,2		
		453	22,7±0,3		
БПВС	ПВМС	413	21,7±0,3	96,6±2,3	8,2±0,6
		413	9,4±0,09		
		423	19,3±0,2		
КПМС	ПММС	413	10,7±0,2	111±12	9,5±1,5
		413	3,3±0,1		
		423	6,26±0,09		
		433	17,7±0,3		
		443	26,4±0,5		

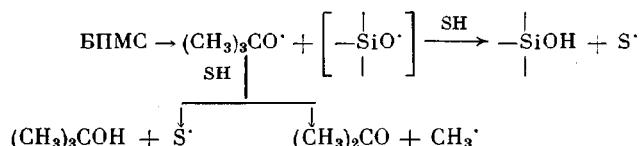
* Рассчитаны методом линейного регрессионного анализа на ЭВМ «Электроника ДЗ-28».

растворителях описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка.

Как следует из таблицы, наиболее стабильным из синтезированных пероксидов является БПМС, который разлагается с удобной для измерения скоростью в ПММС при 413–443 K, а в нонане при 423–453 K. Отсюда следует, что в реальной вулканизующейся системе БПМС разлагается в ~2 раза быстрее, чем в инертной среде. Это согласуется с представлениями об ускорении разложения инициатора в полимерной среде за счет комплексообразования с мономером или олигомером [3].

При замене метильной группы в БПМС на винильную (БПВС) k_p увеличивается в 5–8 раз, а энергия активации процесса снижается на ~30 кДж/моль. Это, вероятно, связано с изменением энергии стабилизации радикалоподобных частиц в переходном состоянии и изменением пространственных эффектов заместителей в основном состоянии при переходе от метильного к винильному аналогу [4]. Если сравнивать стабильность БПМС и КПМС, то, согласно данным таблицы, замена трет-бутильного фрагмента на кумильный при переходе от БПМС к КПМС приводит к возрастанию скорости разложения пероксида в 1,5–2 раза как в полисилазане, так и в нонане, что согласуется с данными, полученными ранее для соответствующих кремнийорганических пероксидов [5].

Методом ГЖХ были проанализированы продукты разложения БПМС в нонане при 423 K. В продуктах найдено 1,6 моля трет-бутанола, 0,28 моля ацетона, 0,25 моля метана, а также 1,2 моля изомерных динонилов на 1 моль пероксилилазана, содержащего два пероксидных фрагмента. В остатке обнаружен олигомерный силоксилилазан. Таким образом, разложение БПМС идет по радикальному механизму в соответствии со схемой (SH-растворитель)



Характер кинетических кривых разложения пероксидов (первый порядок до глубины превращения исходного пероксида 60–80% и отсутствие изломов на кинетических кривых) свидетельствует о том, что пероксидные группы в пероксиолигооргансилазанах распадаются в инертном растворителе независимо друг от друга. В ПММС и ПВМС образующиеся при термораспаде пероксиолигооргансилазанов радикалы расходятся на сшивание олигомеров.

Таким образом, впервые синтезированные нами пероксиолигооргансилазаны распадаются в интервале 413–453 К по радикальному механизму. Природа силазановых звеньев влияет на термостабильность пероксидов. Винильные производные менее стабильны, чем их метильные аналоги. Под влиянием пероксиолигооргансилазанов происходит сшивание ПММС и ПВМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., 1975. С. 62.
2. Яблоков В. А., Тарабарина А. П., Яблокова Н. В., Стальнова М. П. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 3. С. 887.
3. Ництрович Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д., Яблокова Н. В., Кабанова Е. Г., Курский Ю. А., Александров Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 825.
4. Рюхардт Х. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 11. С. 2014.
5. Яблоков В. А., Яблокова Н. В., Тарабарина А. П., Шемуранова М. Н. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 5. С. 1565.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
15.I.1988

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ АКТИВНОСТИ ПОДЛОЖКИ И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ

Ляхович А. М., Михайлова С. С., Повстугар В. И.

Определение закономерностей формирования межфазных слоев при адгезионном контакте является весьма важным и актуальным, поскольку это позволяет целенаправленно регулировать адгезионные свойства композиций. При рассмотрении процессов формирования поверхностных и граничных слоев полимеров [1] было выделено два наиболее важных фактора, влияющих на их формирование — это термодинамические характеристики поверхности, гибкость и подвижность макромолекулярных цепей и их звеньев. Существенную роль играют также способы формирования граничных слоев. Учитывая тот факт, что при формировании граничных слоев должно удовлетворяться требование минимума межфазной энергии на границе «подложка — полимерное покрытие» [2], высокими адгезионными свойствами будут обладать полимеры с реакционноспособными группами в контакте с полярной подложкой. Однако не всегда хорошая адгезия свойствена полярным полимерам. Существенную роль играют особенности молекулярной и надмолекулярной структуры полимеров, приводящей к различной ориентации полярных групп в граничных слоях [3]. В последнее время для решения этого круга задач успешно исполь-