

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Краткие сообщения*

Том (Б) XXX

1988

№ 6

УДК 541(515+64) : 547.4'128

## ОБРАЗОВАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИКАЛОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛВИНИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Молчанов Б. В., Рыжова О. Г., Коваленко В. И.,  
Макаров И. Г., Казакова В. М., Бабушкина С. А.

Радикальная полимеризация органических мономеров при глубоких превращениях сопровождается в ряде случаев образованием долгоживущих радикалов в результате структурных факторов и сворачивания макромолекул в клубки. Однако с повышением температуры до 60° эти факторы для ряда полимеров становятся неэффективными [1]. Малая зависимость физико-химических характеристик кремнийорганических олигомеров от температуры [2] позволяет предположить, что долгоживущие радикалы могут образовываться при более высоких температурах в условиях полимеризации винилсилоксановых олигомеров (170°). Проверка этого предположения и явилась целью настоящей работы.

Для исследования выбраны метилвинилфенилсилоксановые олигомеры (**МФВО**) с различной степенью разветвленности. Полимеризацию проводили в присутствии перекиси дикумила (**ПДК**) при 170°. Поскольку в этих условиях возможно образование полярных частиц [3], для контроля процесса полимеризации наряду со спектроскопией ЭПР использовали кондуктометрический метод.

Слаборазветвленный МФВО I  $(Me_3SiO_{0,5})_{0,25}(Me_2SiO)_{0,5}(PhSiO)_{0,4}(MeVinSiO)_{0,6} \times (PhSiO_{1,5})_{0,5}$  с  $M=(1,2-1,8) \cdot 10^4$  соответствует ТУ 6-02-844-78. Олигомер II с высокой степенью разветвленности  $(Me_3SiO_{0,5})(PhSiO_{1,5})(VinSiO_{1,5})(Me_2SiO)$  и  $M=(4-5) \cdot 10^3$  получали по методике [4]. Олигомер III без винильных групп  $[PhSiO_{1,5}] \cdot [Me_2(SiO)_{0,99}] [MeSiO_{1,5}]_{0,024}$  с  $M=5 \cdot 10^3$  соответствует ТУ 6-02-682-76. Синтез силанового олигомера IV  $[VinSi(NH)(O)_{0,5}] [Me_2SiO]_{1000} [VinSi(NH)_{1,5}]_{50}$  с  $M=7 \cdot 10^6$  проводили в соответствии с работой [5].

Электропроводность исследовали измерителем малых токов ИМТ-05 в блоке с потенциометром КСП-4 и источником питания Б-7 при напряжении 30 В. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1306 (Х-диапазон) с высокочастотной модуляцией магнитного поля 100 кГц. Расчет концентрации радикалов проводили двойным интегрированием первой производной сигнала ЭПР.

Процесс полимеризации, как показали кондуктометрические исследования указанных олигомеров, протекает в две стадии, поскольку на графике изменения удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_v$  от времени было зарегистрировано два пика с максимумами через 8 и 30 мин (рис. 1).

Для выяснения характера процессов, протекающих на каждой стадии, методом ЭПР был исследован разветвленный олигомер II, для которого после термообработки при 170° в течение 8 и 30 мин соответственно наблюдался спектр ЭПР. Поскольку и в том, и в другом случае спектр ЭПР представлял собой синглет, ширина которого приближалась к 36 Э, а  $g$ -фактор был близок к двум, можно предположить, что образующиеся и на первой, и на второй стадиях полимеризации радикалы имеют близкую природу. В то же время олигомер III, не содержащий винильных

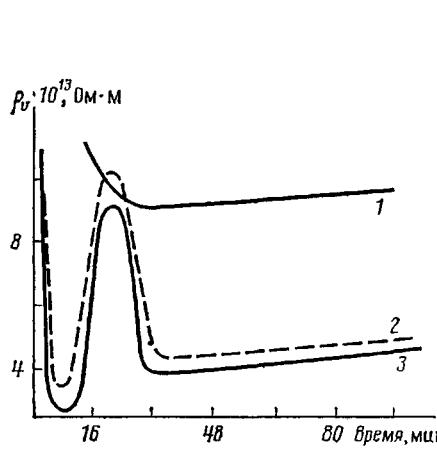


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от времени в процессе полимеризации олигомеров III (1), I (2) и II (3) при 170°

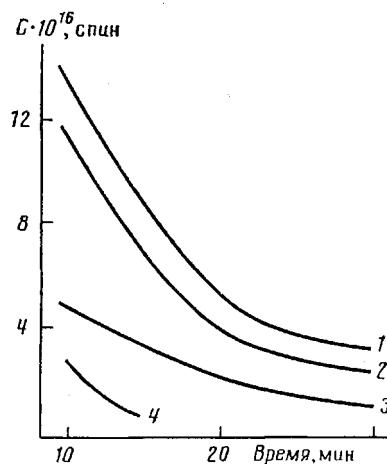


Рис. 2

Рис. 2. Изменение концентрации долгоживущих радикалов от времени при 20° в зависимости от продолжительности термообработки олигомера II при 170° в течение 8 мин (1); после первой повторной термообработки в течение 8 мин (2); после второй повторной термообработки в течение 8 (3) и 30 мин (4)

группы, по данным кондуктометрических исследований, в присутствии ПДК не полимеризуется. Этот олигомер не дает также сигналов ЭПР<sup>1</sup>. Следовательно, для получения долгоживущих радикалов и регистрации их спектров ЭПР необходимо присутствие в олигомерах винильных групп.

Несмотря на одинаковые характеристики спектров ЭПР радикалов, образующихся на первой и второй стадиях процесса полимеризации, в поведении таких радикалов обнаружены существенные различия. Так, анализ спектров ЭПР показал (рис. 2), что концентрация свободных радикалов, образующихся на второй стадии процесса (кривая 3), существенно ниже, чем на первой стадии (кривая 1). Характерной особенностью первой стадии, выявленной при кондуктометрических измерениях и по спектрам ЭПР, является способность радикалов возрождаться при повторной термообработке (кривые 2 и 4). Время полураспада радикалов при 20° составляет 15 мин на первой стадии и 22 мин — на второй.

Обнаруженные различия в характере поведения радикалов на первой и второй стадиях процесса, по-видимому, связаны с различиями в структуре изучаемых систем на этих стадиях. Так, первая стадия, характеризуемая низким содержанием пространственных сшивок, связана с образованием полимера преимущественно линейного строения, тогда как на второй стадии происходит быстрый рост поперечных сшивок и образование трехмерной структуры. В результате подвижность радикалов уменьшается, а время жизни увеличивается. Поэтому, как и следовало ожидать, при полимеризации олигомеров типа IV со значительно большей ММ наблюдается один пик электропроводности, характеризующий по времени и по форме вторую стадию процесса, а первый пик отсутствует.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гладышев Г. П., Попов В. А. // Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. С. 128.
- Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение/Под ред. Соболевского М. В. М., 1985. С. 7.

<sup>1</sup> Необходимо отметить, что образующиеся при распаде ПДК радикалы не могут быть зарегистрированы методом ЭПР из-за их малого времени жизни.

3. Хабибулина Л. Н., Гумерова С. В., Кузыев А. Р., Халилов Л. Н., Юрьев В. П., Толстиков Г. А. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 12. С. 2732.
  4. Иванов В. И., Коваленко В. И., Антонова Т. П., Молчанов Б. В., Чернышев Е. А., Поливанов А. Н., Ершов О. Л., Тетюкин Ю. В. А. с. 1239133 СССР // Б. И. 1986. № 23.
  5. Жинкин Д. Я., Семенова Е. А., Маркова Н. В. А. с. 539909 СССР // Б. И. 1976. № 47.

Государственный научно-исследовательский  
институт химии и технологии  
элементоорганических соединений

Поступила в редакцию  
2.V.1987

УДК 541.64 : 547.431

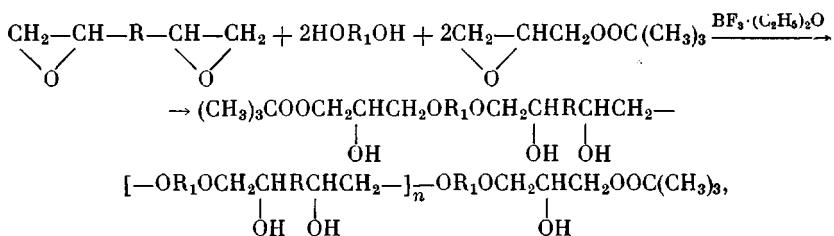
# СИНТЕЗ ПЕРОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ТЕЛОГЕНА 1,2-ЭПОКСИ-3-*тет*-БУТИЛПЕРОКСИПРОПАНА

Братычак М. Н., Вострес В. Б., Пучин В. А.

Ранее было показано [1, 2], что пероксидные олигомеры (ПО) могут быть получены теломеризацией бифункциональных соединений с использованием в качестве телогена веществ, содержащих лабильные связи  $-O-O-$ . Катализаторами реакции служат неорганические основания [1] и кислоты Льюиса [2]. Применение кислот Льюиса, как следует из работы [2], позволяет синтезировать бифункциональные ПО при умеренных температурах.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения ПО теломеризацией диглицидиловых эфиров этиленгликоля (ДГЭЭГ) и дифенилолпропана (ДГЭДФП) с этиленгликolem (ЭГ) или дифенилолпропаном (ДФП) и 1,2-эпокси-3-трит-бутилпероксипропаном (ЭП) в качестве теломера в присутствии эфирата трехфтористого бора.

Синтез ПО на основе ЭП можно представить уравнением



где  $R = -\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2-$ ;  $R_1 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   
 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $n = 0-3$ .

ДГЭЭГ получали по методу, описанному в работе [3]; ДГЭЭГ имел эпоксидное число (ЭЧ) 49,40% (вычислено 49,42%),  $n_D^{20}$  1,4498 (лит. данные 1,4498). ДГЭДФП полученный так же, как в работе [4], имел ЭЧ=25,30% (вычислено 25,29%),  $n_D^{25}$  1,5690 (лит. данные 1,5690). ЭГ очищали перегонкой при 365 К и остаточном давлении 13,3 гПа,  $n_D^{20}$  1,4319 (лит. данные 1,4319); ДФП – перекристаллизацией из толуола,  $T_{пл}$ =429 К (лит. данные 429–430 К); ЭП получали по методу, описанному в работе [5], содержание активного кислорода в ЭП=10,90% (вычислено 10,95%),  $n_D^{20}$  1,4180 (лит. данные 1,4180). Использовали эфират трехфтористого бора, перегнанный при 399 К. Применяемый в качестве реакционной среды хлороформ очищали по методу работы [6] ( $T_{кип}$ =334 К,  $n_D^{20}$  1,4467 (лит. данные 1,4467). В качестве ненасыщенных соединений использовали продукт конденсации этиленгликоля и пропиленгликоля с малеиновым и фталевым ангидридами (ПН-1) с  $M$ =1400 и кислотным числом 40,0 мг КОН/г [7], а также  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрилат триэтиленгликоля (промышленный образец ТГМ-3, ТУ6-16-2010-76).