

менте при различных температурах. Из приведенных кривых следует, что зависимость адсорбции от температуры изменяется по определенной закономерности. Наиболее оптимальным условием для максимальной адсорбции привитого сополимера на цементе является температура 363 К. При более высокой температуре количество адсорбированного привитого сополимера уменьшается.

На основании изложенного выше можно констатировать, что адсорбция сополимеров на минеральные наполнители из концентрированных растворов имеет довольно сложный характер, не всегда поддающийся интерпретации на основе существующих представлений по адсорбции полимеров. Это обусловлено вкладом, который вносят полярные привитые цепи, обуславливающие своеобразие адсорбции бикомпонентных систем на поверхности минерального наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 257 с.
2. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, 1972. 195 с.
3. Каҳраманов Н. Т., Каҳраманова Ҳ. Т., Аббасов К. А. // Азерб. хим. журн. 1984. № 4. 87 с.
4. Липатов Ю. С., Прошлякова Н. Ф. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 4. С. 513.
5. Каҳраманов Н. Т., Аббасов А. М., Буният-заде А. А., Аббасов К. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 227.

Азербайджанский институт нефти
и химии им. М. Азизбекова

Поступила в редакцию
06.07.90

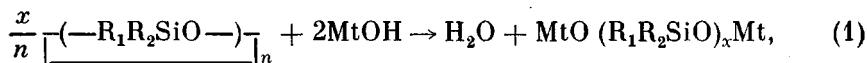
УДК 541.64 : 543.422.25

© 1991 г. О. В. Кононов, С. Я. Лазарев, В. Д. Лобков,
Л. В. Осетрова

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНДИОЛЯТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{29}Si

Методом ЯМР ^{29}Si исследовано строение полидиметил(метилфенил)силиксандиолятов лития, натрия, калия. Проведен анализ температурных изменений спектров. Между силиксанолятными группами протекает быстрая обратимая реакция межцепного обмена. Скорость этой реакции при комнатной температуре более чем на 2 порядка выше скорости разрыва силиксановых связей, не связанных с силиксанолятными группами.

В качестве инициатора анионной полимеризации циклосиликсанов среди большого числа нуклеофильных агентов широкое применение на практике нашли полиорганосиликсандиоляты щелочных металлов (**ПОСЩ**) — продукты олигомеризации циклосиликсанов гидроокисями щелочных металлов



где Mt — щелочной металл; R₁, R₂ — алкил или арил; x=2,3,4..., n=4,5,6...

Представления о структуре ПОСЩ сложились на основе главным образом данных кинетики анионной полимеризации и электропроводности [1]. Согласно этим представлениям, роль концевых ~SiOMt групп ПОСЩ в процессе полимеризации сводится к случайному [2] взаимодей-

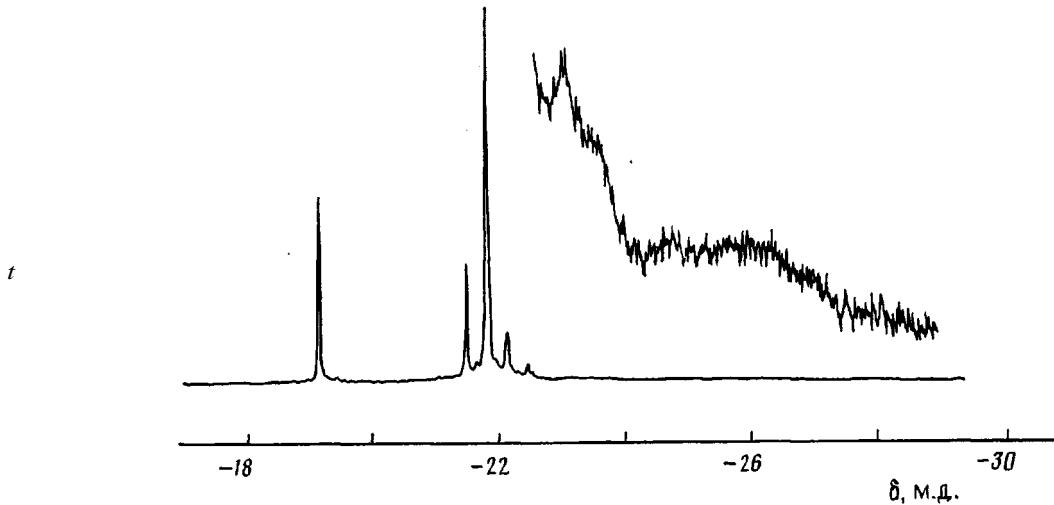
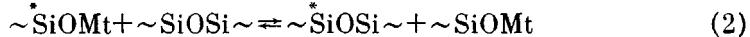


Рис. 1. Обзорный спектр ЯМР ^{29}Si ПСДК при 295 К

ствию с циклосилоксанами и полимерными цепями



Однако недавно были получены данные, не укладывающиеся в сложившиеся представления: при изучении полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (инициатор — винилоктаметилсилоксанолят лития) методом сверхкритической газовой хроматографии обнаружена реакция межцепного обмена, протекающая, по-видимому, исключительно между концевыми группами растущих полимерных цепей [3]. В связи с этим в настоящей работе предприняли попытку уточнить строение ПОСЦ с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si , используя высокую чувствительность резонанса ядер ^{29}Si к электронному влиянию заместителей и концевых групп в молекулах олигомеров [4].

ПОСЦ синтезировали из гексаметилциклотрисилоксана, 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана и гидроксидов лития, натрия, калия по методу [5]. Соотношение между количествами циклосилоксанов и щелочью выбиралось так, чтобы $x \approx 60$. Растворы ПОСЦ в толуоле- d_8 ($[-R_2R_2SiO-] = 30$ вес. %) абсолютизировали путем длительного выдерживания над калиевым (натриевым) зеркалом или гидридом лития и затем запаивали в ампулы ЯМР. Диметилэтилсиланолят калия получен по реакции диметилэтилсиланола с металлическим калием в толуоле- d_8 . Диметилэтанол синтезировали по методике [6]. Все операции проводили в атмосфере сухого аргона.

Спектры ЯМР ^{29}Si получали на спектрометре «Bruker AM-500», рабочая частота 99,36 МГц, в условиях полного подавления взаимодействия с протонами; ширина импульса 5 мкс, задержка между импульсами 120 с, число накоплений от 16 до 132; хим. сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта — тетраметилсилана.

При исследовании спектров ЯМР ^{29}Si ПОСЦ оказалось, что сигналы от концевых и предконцевых групп существенно уширены ($\Delta\nu_{\text{ш}} > 200$ Гц), независимо от природы Mt и органического обрамления атомов кремния. В качестве примера на рис. 1 приведен спектр ЯМР ^{29}Si полидиметилсилоксандиолата калия (ПСДК, $R_1=R_2=\text{Me}$, Mt=K). Резонансные сигналы от ПСДК при $\delta = -19,15, -21,50, -22,13, -22,21$ относятся к циклосилоксантам $\left[(-\text{Me}_2\text{SiO})_n\right]$ с $n=4, 5, 6, 7$ соответственно, а сигнал при $\delta = -21,62$ может быть отнесен к атомам кремния ПДМС-цепи [7]. При 32-кратном вертикальном усилении спектра удается различить так-

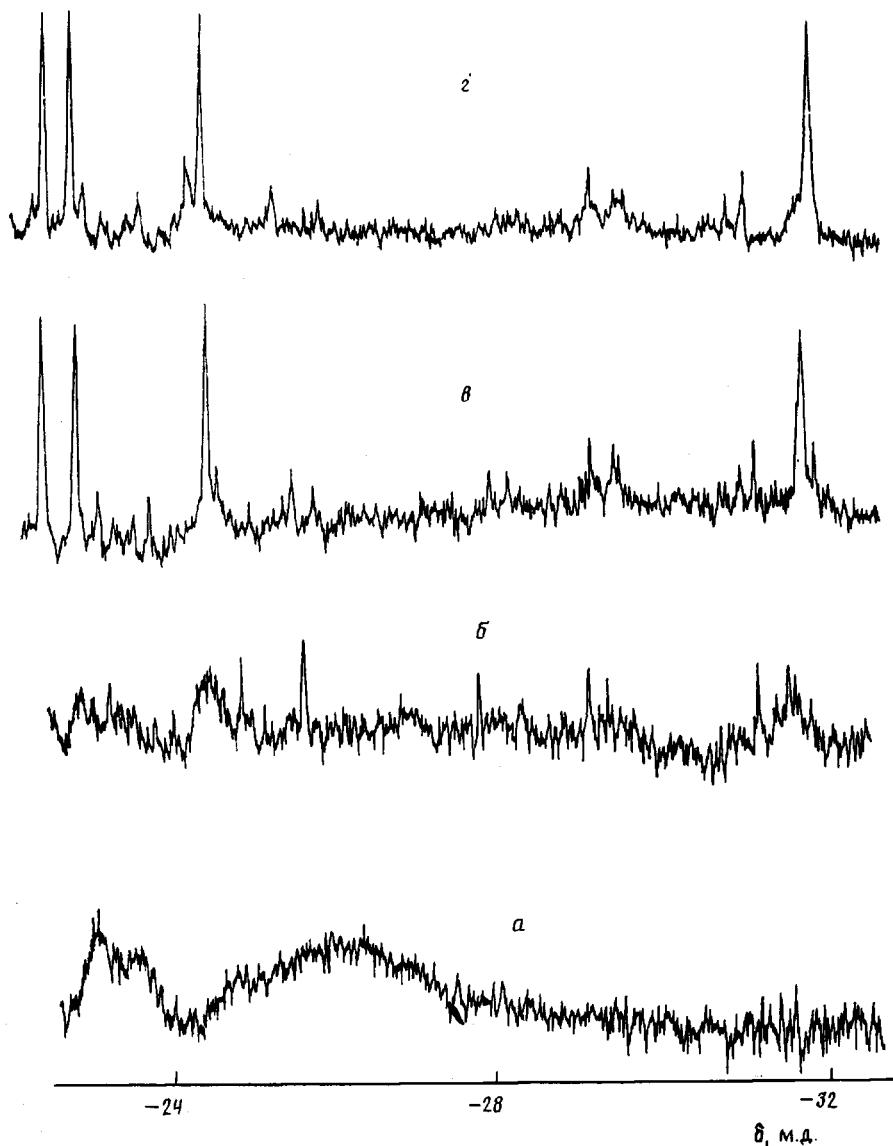
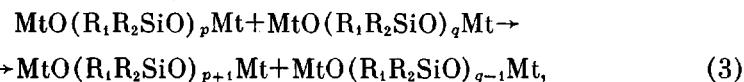


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{29}Si ПСДК (область поглощения концевых групп) при 295 (а), 270 (б), 250 (с) и 230 К (з)

же широкие сигналы в области от $-22,5\delta$ до $-28,0\delta$, которые, вероятно, относятся к концевым и предконцевым атомам кремния в $\text{KO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{n_0}\text{K}$ (I). Наблюдаемое уширение сигналов связано либо с протеканием в ПОСЦ межцепного обмена между $\sim\text{SiOMt}$ -группами



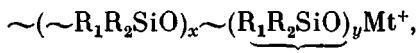
либо с самоассоциацией [8] этих концевых групп в агломераты, что может привести к эффективной, как в твердом теле [9], спин-спиновой релаксации ядер.

Характер температурного изменения спектров ЯМР ^{29}Si ПСДК однозначно доказывает [10] протекание реакции (3) между $\sim\text{SiOK}$ -группами, поскольку при уменьшении температуры до 250 К и ниже происходит существенное сужение сигналов (рис. 2), обусловленное уменьшением

скорости реакции (3). Сигналы при $\delta = -31,72; -24,29; -22,81; -22,43$ (рис. 2) имеют приблизительно одинаковую интенсивность и, следовательно, могут быть отнесены к концевым и предконцевым атомам кремния (в олигомере I). Правильность отнесения сигналов подтверждается совпадением величины ММ, рассчитанной исходя из площадей пиков концевых и внутренних диметилсилоxановых звеньев, со значением ММ, определяемым мольным соотношением между циклосилоxанами и щелочью при синтезе ПСДК.

Для более детальной идентификации сигналов ПСДК исследовали закономерности изменения хим. сдвигов модельных соединений. Было обнаружено, что при замене в молекуле диметилэтилсилоxанола атома водорода гидроксильной группы на атом калия происходит смещение сигнала ЯМР ^{29}Si на 30,28 в сильное поле ($+15,66 \rightarrow -14,66$). Аналогичное, но меньшее по абсолютной величине сильнопольное смещение следует ожидать [7] и от замены $\sim\text{OMe}_2\text{SiOH} \rightarrow \sim\text{OMe}_2\text{SiOK}$. Поскольку резонансный сигнал от фрагмента $\sim\text{OMe}_2\text{SiOH}$ находится в области $-11,98$ [4], то пики при $\delta = -31,7$ и $-24,3$ (рис. 2) можно с уверенностью отнести к концевым и предконцевым атомам кремния в олигомере I.

Повышение температуры >250 К приводит к уширению и изменению хим. сдвигов именно этих сигналов, но не сигналов от циклосилоxанов и от внутренних атомов кремния. При 295 К частота разрыва силанолятных силоxановых связей сопоставима, судя по ширине сигналов, с разностью резонансных частот пиков концевых и предконцевых групп (~ 800 Гц), а частота разрыва всех других силоxановых связей в циклических и линейных молекулах силоxанов много меньше этой величины (несколько Гц) [9]. Отсюда можно заключить, что за то время, пока произойдет один элементарный акт реакции (2), концевыми $\sim\text{SiOMt}$ -группами будут благодаря реакции (3) попеременно u концевых силоxановых звеньев ПОСЩ. Поэтому формула ПОСЩ может быть записана как



где отрицательный заряд может находиться на любом из u атомов кислорода. Величина u определяется соотношением скоростей реакции (2) и (3) и в изученных системах составляет, по крайней мере 4 — такое количество уширенных сигналов от концевых групп наблюдается в спектрах ЯМР ^{29}Si ПОСЩ. Из наших данных также следует, что число активных центров ПОСЩ, способных к расщеплению силоxановых связей по реакции (2), при комнатной температуре превышает число концевых $\sim\text{SiOMt}$ -групп, определяемых с помощью кислотно-основного титрования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М. Г., Мишешевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоxановая связь. Новосибирск, 1976. 431 с.
2. Chojnowski J., Mazurek M. // Makromolek. Chem. 1975. V. 176. № 10. S. 2999.
3. Suzuki C. // Polymer. 1989. V. 30. № 2. P. 333.
4. Harris R. K., Robins M. L. // Polymer. 1978. V. 19. № 10. P. 1123.
5. Grubb W. T., Ostoff R. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 6. P. 1405.
6. Berkofer L., Ritter A., Dickopp H. // Chem. Ber. 1963. V. 96. № 5. S. 1473.
7. Marsmann H. // NMR; Basic Principles and Progress. 1981. V. 17. P. 66.
8. Пчелинцев В. В., Южелевский Ю. А., Каган Е. Г. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 5. С. 1200.
9. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Колыцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л., 1983. 272 с.
10. Engelhardt G., Hoebbel D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. № 8. P. 514.