

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1966

УДК 678.01:53+678.84

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ МЕТОДОМ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

*В. П. Давыдова, Н. А. Правикова, Т. А. Якушина,  
В. И. Яковлева*

Согласно современным представлениям процессы полимеризации органосилоксанов с кислыми и основными катализаторами протекают по ионным механизмам [2—5]. Полимеризация октаметилциклотрасилоксана довольно подробно изучена с точки зрения кинетики процесса [1—6]. Тем не менее исследование полимеризации нельзя считать полным без выяснения молекулярновесового распределения (МВР), которое является одной из основных характеристик полимера.

Сведения о МВР полисилоксановых эластомеров ограничивались до сих пор лишь сообщением Льюиса [8], который считает эластомеры, полученные с кислым катализатором, более равномерными по МВР, чем эластомеры, полученные с основным катализатором. Он объясняет этот факт тем, что основания и кислоты по-разному реагируют с циклическими и линейными молекулами полисилоксанов.

Так как сообщение [8] является обзорным и не содержит экспериментальных данных, то неизвестно, какие именно катализаторы и условия полимеризации имеет в виду автор. Ранее [7] нами была показана возможность использования метода турбидиметрического титрования для быстрого определения МВР полидиметилсилоксановых эластомеров. В данной работе этот метод применен для выяснения МВР эластомеров, полученных с катализаторами кислого и основного характера.

#### Экспериментальная часть

Для исследования были взяты полисилоксановые эластомеры, полученные полимеризацией октаметилциклотрасилоксана с кислыми и щелочными катализаторами в лаборатории и опытном производстве. Согласно разработанным рецептам в эластомеры вводили небольшое количество метилвинилсилоксановых звеньев. Кислый катализатор представлял собой силоксановую пасту сернокислого алюминия с небольшой добавкой серной кислоты [10]. Для получения эластомера обычно вводят 2% сернокислого алюминия; полимеризация идет 5—6 час. при 100°, затем следует «созревание» при комнатной температуре до требуемого молекулярного веса, которое может продолжаться от 2 до 10 суток. Щелочные катализаторы были приготовлены на основе едкого кали и введены в расчете на содержание 0,01% KOH по весу.

Катализатор МСК (моносилоксанолят калия) был получен простым растворением едкого кали в октаметилциклотрасилоксане при 140—150°. Полимеризация продолжалась 3 часа.

Катализатор ПСДК — полисилоксандиолят калия, в котором практически отсутствуют гидроксильные окончания [4]. Полимеризация с этим катализатором продолжалась 2 часа при 140—150°. После полимеризации и с кислым, и со щелочными катализаторами эластомеры промывали водой и высушивали на вальцах. Перед

определенением МВР образцы эластомеров переосаждали из 2%-ных растворов в бензоле двукратным избыtkом метилового спирта, затем тщательно высушивали в вакуум-сушильном шкафу при 50—60°.

Методом турбидиметрического титрования в установленных ранее условиях [7] было определено МВР свыше 20 образцов эластомеров. Условия титрования были следующие: растворитель — метилптилкетон, осадитель — метиловый спирт, начальная концентрация эластомеров в кювете 0,003 г/100 мл, температура 25° ± 0,1, скорость добавления осадителя 0,5 мл/мин, скорость перемешивания раствора — 60 об/мин.

Для построения кривых МВР по данным турбидиметрического титрования были использованы установленные нами для исследуемых эластомеров зависимости оптической плотности ( $D_2$ ) от весовой доли ( $W$ ) и молекулярного веса ( $\bar{M}_v$ ) от объемной доли осадителя ( $\gamma$ ) и весовой доли полимера ( $W$ ) [7].

### Обсуждение результатов

По результатам турбидиметрического титрования были построены кривые МВР. Исследованные нами полисилоксановые эластомеры по характеру МВР мало отличаются друг от друга. Почти на всех кривых МВР имеется резко выраженный максимум в низкомолекулярной части (до 100·10<sup>3</sup>). На рис. 1—4 показаны два типа кривых МВР, которые мы считаем наиболее характерными. Основное различие этих типов кривых — более размытый максимум в низкомолекулярной области (ср. кривые МВР на рис. 1, 2, 3, 4). На рис. 1 и 2 изображены кривые МВР для эластомера, полученного со щелочным катализатором ПСДК в опытно-производственных условиях, и эластомера, полученного в лаборатории с кислым катализатором при небольшом времени созревания.

Как видно из рисунков, эти кривые почти идентичны. Эластомеры, кривые МВР которых изображены на рис. 3 и 4, были получены при полимеризации октаметилциклотрасилоксана с кислым катализатором при длительном времени созревания (рис. 3) и со щелочным катализатором, содержащим гидроксильные группы — МСК (рис. 4). Возможно, что «размывание» низкомолекулярного максимума кривой МВР обусловливается поликонденсацией за счет гидроксильных окончаний, которая идет одновременно с полимеризацией. Оба типа эластомеров, синтезированных как с кислым, так и с основным катализатором, имеют большую неоднородность (показатель полидисперсности  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  — от 3 до 8). Нами было замечено, что увеличение среднего молекулярного веса не снижает, а повышает степень неоднородности, что указывает на образование молекул с большой длиной цепи, в то время как состав низкомолекулярной части остается почти неизменным. Причину большой неоднородности полисилоксановых эластомеров следует искать в особенностях механизмов полимеризации органоцикlosилоксанов. Молекулярные веса и показатели полидисперсности некоторых полидиметилсилоксановых эластомеров приведены в таблице.

**Молекулярные веса и показатели полидисперсности некоторых полидиметилсилоксановых эластомеров**

Тип катализатора	Найдено		Вычислено по кривым МВР	
	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
Кислый	500	546	115	3,9
	790	770	150	5,1
	--	1230	150	8,3
Щелочной	--	247	96	2,9
	656	682	202	3,4
	500	574	150	3,8
	725	650	135	5,0
	970	1030	125	8,3

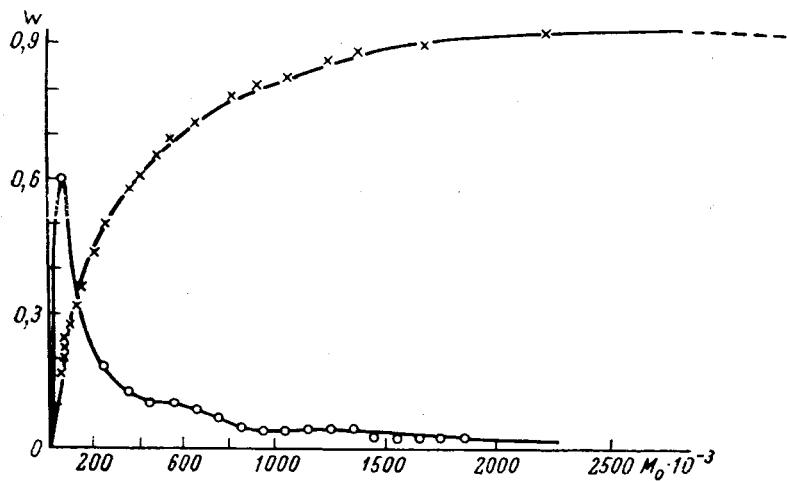


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые МВР для полиметилсиликсанового эластомера СКТВ, полученного со щелочным катализатором — полидиметилсилоксандиолятом калия

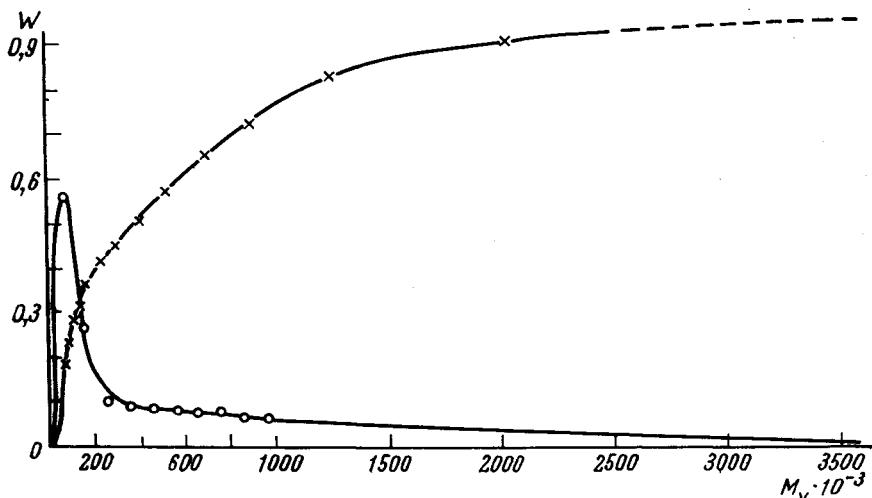


Рис. 2. Интегральная и дифференциальная кривые МВР для полидиметилсиликсанового эластомера СКТВ, полученного с кислым катализатором

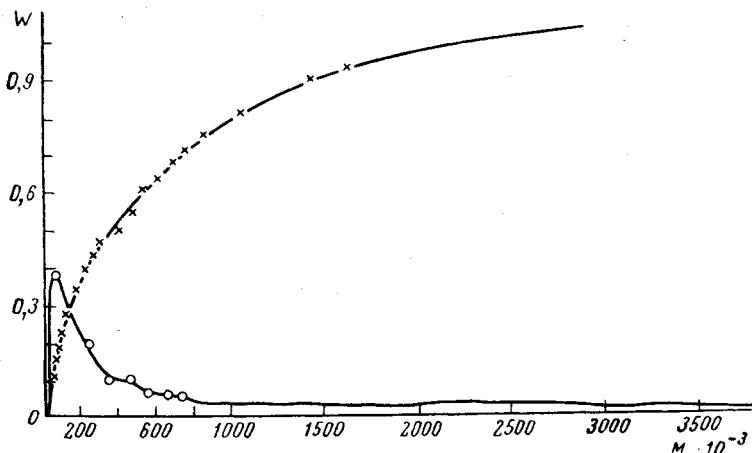


Рис. 3. Кривые МВР для полисиликсанового эластомера СКТВ, полученного с кислым катализатором

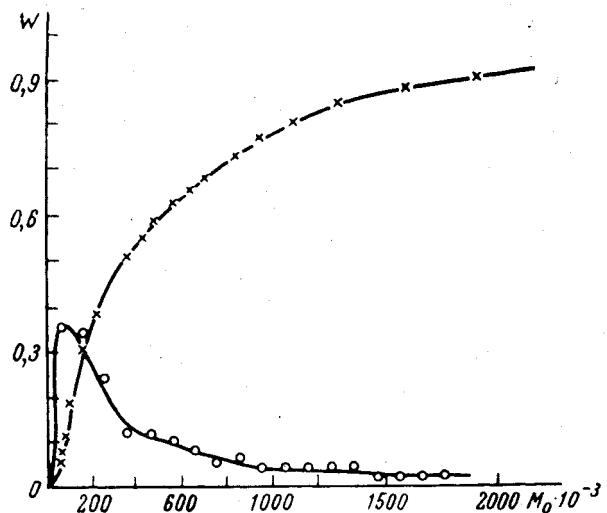


Рис. 4. Кривые МВР для полидиметилсилоксанового эластомера СКТВ, полученного со щелочным катализатором — моносилоксанолятом калия

Современные представления о существовании «живых полимеров» [5, 9] приводят к заключению, что исследованные нами полисилоксановые эластомеры не могут быть однородными. Для правильной оценки влияния катализатора полимеризации на МВР полисилоксановых каучуков необходимо изучение роли других факторов, например, продолжительности и температуры полимеризации, интенсивности перемешивания, наличия гидроксильных групп в катализаторе и т. д.

Авторы благодарят А. И. Шатенштейна и Ю. П. Вырского за внимание к работе и ценные советы, а также Т. Ф. Рогозину и Е. А. Антонову за предоставление полидиметилсилоксановых эластомеров, полученных с кислым катализатором.

### Выходы

1. Методом турбидиметрического титрования получены кривые МВР для образцов полисилоксановых эластомеров, синтезированных с катализаторами кислого и основного характера.

2. Показано, что все исследованные эластомеры, независимо от катализатора полимеризации, имеют большую неоднородность, которая растет с увеличением их средних молекулярных весов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
25 III 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. P. Price, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 871, 1948.
2. К. А. Андрианов, С. Е. Якушина, Высокомолек. соед., **1**, 613, 1959.
3. Э. В. Коган, А. Г. Иванова, В. О. Рейхсфельд, Н. И. Смирнов, В. Н. Грубер, Высокомолек. соед., **5**, 1183, 1963.
4. W. T. Grubb, E. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1405, 1955.
5. М. Кучера, М. Елинец, Collection, **25**, 536, 1960.
6. М. Кучера, М. Елинец, Высокомолек. соед., **2**, 1860, 1960.

7. Н. А. Правикова, В. П. Давыдова, Техническая и экономическая информация, сер. Методы анализа, контроля и регулирования в химической и нефтехимической пром-сти, вып. 2, НИИТЭХим, М., 1965, стр. 6.
  8. F. M. Lewis, Rubber Chem. and Technol., 35, 1222, 1962.
  9. М. Кучера, М. Елинек, И. Ланикова, К. Веселы, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960 г., секция II, стр. 232.
  10. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. И. Крюковская, В. А. Кириченко, В. Н. Чурмасева, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, Труды конф., вып. 2, Л., 1958, стр. 57.
- 

**STUDYING OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION  
OF POLYDIMETHYLSILOXANE ELASTOMERS BY MEANS  
OF TURBIDIMETRIC TITRATION**

*V. P. Davydova, N. A. Pravikova, T. A. Yakushina,  
V. I. Yakovleva*

Summary

By means of turbidimetric titration it were obtained the MWD curves for the samples of dimethylsiloxane elastomers synthesized with acid and base catalysts. It was shown that all the elastomers regardless of the polymerization catalyst are characterized with the unhomogeneous distribution increasing with the average molecular weights.