

УДК 66.095.26:678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВЫХ
ЭЛАСТОМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, И. А. Грязных

Продолжая начатые ранее исследования молекулярновесового распределения (МВР) полисилоксановых эластомеров методом турбидиметрического титрования [1, 2], мы изучали изменение МВР в процессе анионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (D_4) в зависимости от времени полимеризации и регулятора молекулярного веса — линейного силоксана с концевыми триметилсилоxси-группами.

Применение экспресс-метода дало возможность определить МВР у большого числа проб, отобранных в процессе полимеризации, проследив таким образом изменение МВР во времени при полимеризации D_4 с участием регулятора молекулярного веса (МВ) и без него.

Экспериментальная часть

Методика проведения анионной полимеризации D_4 подробно описана ранее [3]. Полимеризацию проводили в блоке с катализатором — полидиметилсилоxандиолятом калия (0,01 вес.%) при 140° в атмосфере аргона с отбором проб через определенные промежутки времени. Пробы полисилоксана быстро охлаждали льдом, помешивали в метилэтилкетоне и пиратализовали в процессе растворения при помощи ионообменной смолы КУ-2 при перемешивании магнитной мешалкой в течение 10 час. Концентрация полимера в растворе составляла 4—5%, количество ионообменной смолы 0,03—0,05 г на 1 г полисилоксана. Затем смолу отделяли фильтрованием, полисилоксан переосаждали из раствора четырехкратным избытком метанола и высушивали в вакууме 5—10 мм рт. ст. при $50 \pm 5^\circ$ до постоянного веса. Турбидиметрическое титрование детально описано ранее [1, 2].

Обсуждение результатов

На рис. 1 даны кривые МВР проб полисилоксана, отобранных через определенные промежутки времени при полимеризации D_4 с полидиметилсилоxандиолятом калия при 140° . Все кривые унимодальны, имеют максимум в области МВ $\sim 1 \cdot 10^5$. С течением времени полимеризации изменения наблюдаются лишь в области очень высоких молекулярных весов, что приводит к росту неоднородности полисилоксана (табл. 1), причем неоднородность изменяется прямо пропорционально степени конверсии. При полимеризации свыше трех часов достигается максимальная степень конверсии и средневискозиметрический МВ, а также кривая МВР в дальнейшем почти не изменяются. После медленного остывания полисилоксана от 140° до комнатной температуры (так называемого «дозревания») положение максимума не меняется, уменьшается количество фракций со средним МВ ($2 \cdot 10^5$ — $1 \cdot 10^6$), зато появляются фракции с МВ более $6 \cdot 10^6$, причем неодно-

родность значительно повышается (табл. 1). В случае полимеризации с участием регулятора МВ уже через 45 мин. МВР перестает зависеть от времени (рис. 2), а показатель полидисперсности не изменяется даже после «дозревания», оставаясь в пределах $\sim 3,2$ (табл. 2). Опыты с переменным количеством регулятора МВ при времени полимеризации 4 часа показали,

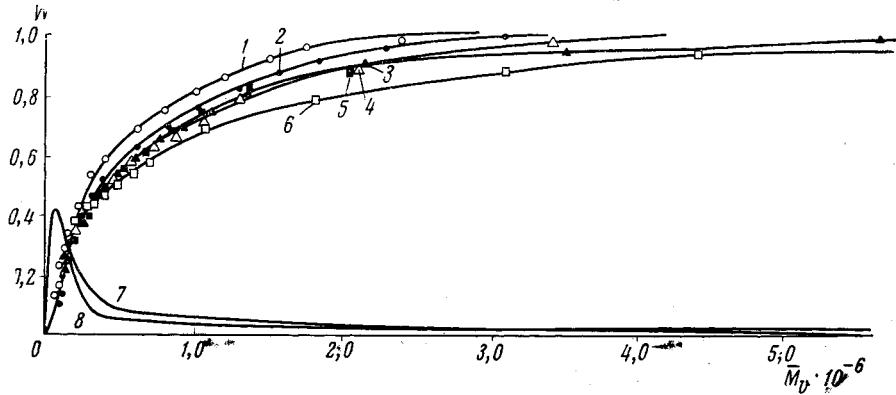


Рис. 1. МВР полидиметилсилоксановых эластомеров, полученных без регулятора:
1—6 — интегральные, 7, 8 — дифференциальные кривые. Продолжительность полимеризации
(часы): 1 — 0,5; 2 — 1; 3, 7 — 2; 4 — 3; 5 — 4; 6, 8 — после «дозревания»

что количество регулятора влияет на форму и интенсивность максимума в низкомолекулярной области, причем в случае малого количества регулятора отмечается незначительный сдвиг максимума вправо (рис. 3). Степень

Таблица 1

Молекулярные веса и показатели полидисперсности * полисилоксана
при различном времени полимеризации \bar{D}_4 без регулятора МВ

Время, часы	Конверсия, %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
0,25	26,9	618	564,5	155,5	2,6
0,50	45,46	1059	499,5	155,5	3,22
1,0	64,84	1316	623,0	142,0	4,38
2,0	82,03	—	763,0	179,0	4,26
4,0	85,21	1388	859,0	180,0	4,77
«Дозревание» **	85,92	2730	1766,0	132,5	8,05

* \bar{M}_v — определялся по формуле $[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,65}$ (в толуоле); \bar{M}_w , \bar{M}_n — рассчитывали по интегральным кривым МВР методом Шульца.

** «Дозреванием» мы называли медленное естественное охлаждение до комнатной температуры.

Таблица 2

Молекулярные веса и показатели полидисперсности полисилоксана
при различном времени полимеризации \bar{D}_4 с регулятором МВ — декаметил-
тетрасилоксаном

Концентрация регулятора 1,887 ммоля/кг

Время, часы	Конверсия, %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
0,5	29,6	500	447	150	2,98
0,75	44,53	576	549	164	3,34
1,0	51,92	683	532	165	3,20
1,5	74,64	740	542	167	3,24
2,5	84,14	743	530	164	3,23
«Дозревание»	85,44	760,8	612,0	188	3,20

неоднородности при этом остается почти постоянной, колебляясь в пределах 2,7–3,2 (табл. 3).

Таким образом, рост неоднородности с увеличением средних МВ полисилоксанов, отмеченный в предыдущей статье [4], наблюдается только при проведении полимеризации без регуляторов молекулярного веса (табл. 1 и 3).

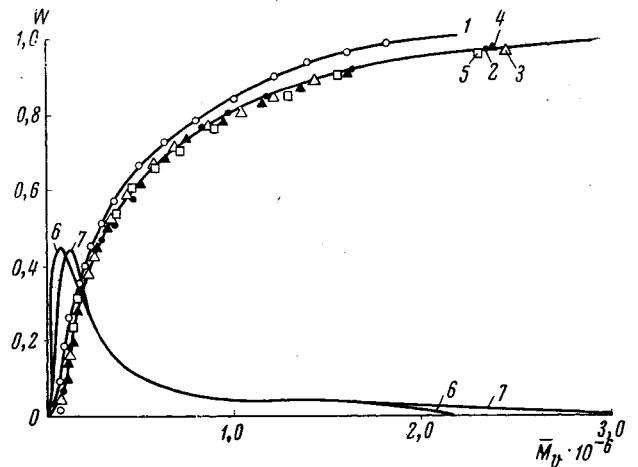


Рис. 2. МВР полидиметилсилоксанов, полученных при анионной полимеризации D_4 с декаметилтетрасилоксаном
Продолжительность полимеризации (мин): 1, 6 — 30; 2 — 45; 3 — 60;
4 — 90; 5, 7 — после «доозревания»;
1—5 — интегральные; 6, 7 — дифференциальные кривые

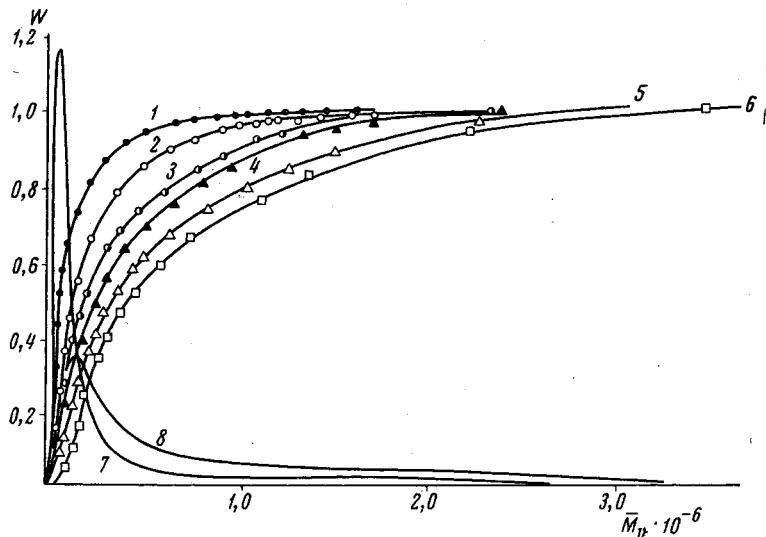


Рис. 3. МВР полидиметилсилоксановых эластомеров, полученных с различными количествами декаметилтетрасилоксана (ммоль/кг D_4):
1, 7 — 21,08; 2 — 10,53; 3 — 6,32; 4 — 3,16; 5 — 1,887; 6, 8 — 0,523; 1—6 — интегральные, 7, 8 — дифференциальные кривые

Исследуя кинетику щелочной полимеризации D_4 , катализируемую KOH, Грабб и Остгофф [4] пришли к заключению, что активными частицами при полимеризации являются свободные ионы силанолята, которые появляются при диссоциации силанолята калия:



Кучера с сотр. [5] считают, что активный центр образует группа $O^{6-} - K^{4+}$, ионизированная в различной степени в зависимости от диэлектрической постоянной среды. Окончание роста макромолекул наступает только вследствие реакции активного центра с кислотой.

С нашей точки зрения, полимеризацию D_4 в присутствии щелочного катализатора можно считать одной из разновидностей реакции передачи цепи через полимер с разрывом [6]. При температуре выше 140° активные центры быстро реагируют как с D_4 , так и с образовавшимся «живым» поли-

Таблица 3

Молекулярные веса и показатели полидисперсности полисилоксанов, полученных при полимеризации D_4 с различными количествами декаметилтетрасилоксана
(Продолжительность полимеризации 4 часа)

Количество регулятора МВ, ммоли/кг	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Конверсия, %
21,08	90,7	168,0	59,0	2,85	84,72
10,53	168,6	258,0	94,0	2,74	85,16
6,32	352,0	388,0	128,0	3,03	85,54
3,161	460,9	457,0	155,0	2,95	85,34
1,887	760,8	612,0	188,0	3,20	85,44
0,523	980,6	714,0	244,0	2,92	85,47

мером. Приблизительно через два часа после начала полимеризации устанавливается равновесие и степень неоднородности изменяется незначительно до тех пор, пока не начинается охлаждение полимера.

Можно полагать, что в начальных стадиях полимеризации при быстром увеличении вязкости среды большую роль играет гель-эффект, который приводит к сильному возрастанию количества молекул с большим МВ. При «дозревании» происходит процесс, аналогичный пост-эффекту. Хотя при остывании полимера анионная полимеризация постепенно прекращается, «живые» молекулы продолжают реагировать между собой и дают агрегаты с очень большими МВ (рис. 1), а неоднородность сильно увеличивается.

Регулятор МВ — линейный полидиметилсилоксан с концевыми триметилсилокси-группами — реагирует с активными центрами, при этом происходит передача цепи и появление неактивных триметилсилокси-групп на концах цепи. Результатом реакции передачи цепи является уменьшение среднего коэффициента полимеризации [7]. Так как активные центры на концах больших молекул замещаются триметилсилокси-группами, гель-эффект проявляется лишь в самом начале полимеризации (рис. 2), а «дозревание» практически не имеет места (рис. 2 и 3).

Выходы

1. С увеличением продолжительности полимеризации октаметилциклотетрасилоксана без регулятора МВ неоднородность образующихся полисилоксанов по молекулярному весу растет вместе с конверсией за счет появления молекул с очень высоким молекулярным весом. После достижения равновесной конверсии показатель полидисперсности становится постоянным и не зависит от времени полимеризации.

2. Неоднородность полидиметилсилоксана по МВ значительно повышается в результате медленного остывания (дозревания) после полимеризации без регулятора МВ.

3. Введение декаметилтетрасилоксана приводит к получению полидиметилсилоксана со стабильной неоднородностью, независящей от степени конверсии и дозревания. Количество регулятора МВ влияет на форму и интенсивность максимума в низкомолекулярной области кривой МВР.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
14 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Давыдова, Н. А. Правикова, Т. А. Якушина, В. И. Яковлева, Высокомолек. соед., 8, 436, 1966.
 2. Н. А. Правикова, В. П. Давыдова, В. А. Кирichenко, Т. А. Якушина, Каучук и резина, 1965, № 10, 19.
 3. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, В. Г. Оплачко, Каучук и резина, 1966, № 2, 2.
 4. W. T. Grubb, R. C. Osthoff. J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
 5. М. Кучера, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Труды конференции, вып. 2, ЦБТИ, 1958, стр. 71.
 6. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Докл. АН, 170, 351, 1966.
 7. М. Кучера, М. Елинец, Высокомолек. соед., 2, 1860, 1960.
-

STUDY OF CHANGE OF MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYDIMETHYLDISILOXANE ELASTOMER IN COURSE OF ANIONIC POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILANE

V. P. Davydova, Z. S. Lebedeva, I. A. Gryaznykh

Summary

By means of express-method of turbidimetric titration change of MWD of polydimethylsiloxane elastomers in course of amionic polymerization of octamethylcyclotetrasilane with potassium polydimethylsiloxanoiolate in presence or in absence of regulator of molecular weight has been studied. MWD analysis enabled to clear some features of anionic polymerization of organocyclosiloxanes.