

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 1

1968

УДК 541.64:678.84.678.01:53

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВ И ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ

*С. И. Бейлин, Е. Л. Воллерштейн, Б. А. Долгоплоск,
В. А. Карагин, М. Н. Шварц, Т. В. Фремель*

При изучении реакций свободных радикалов с кремнийорганическими соединениями нами было показано [1], что винильная группа у атома кремния обладает высокой реакционной способностью по отношению к свободным радикалам.

С целью сравнения реакционной способности винильной группы в силоксановых полимерах и индивидуальном соединении — винилгептаметилциклотрасилоксане (ВГМЦТС), принятом нами в качестве модельного соединения, были изучены реакции метильного радикала с низкомолекулярными полидиметилсилоксанами СКТНВ-1, СКТНВ-2 и СКТНВ-4, содержащими соответственно 1, 2 и 4 мол. % винильных групп.

Таблица I

Взаимодействие метильного радикала с полидиметилсилоксантами,
содержащими винильные группы, при 80°

Полимер	Отношение звеньев $\frac{(\text{CH}_3)_2\text{Si}}{(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{Si}}$ в полимере	Концентрация перекиси ацетила, моль/л	Отбор проб газов за период времени, мин.	Отношение $\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2}$	k_2/k_1 для полимера	k_2/k_1 для ВГМЦТС
СКТНВ-1, мол. вес 60 000	99	0,102	0—5 0—19 30—40 0—150	0,320 0,387 0,650 0,500	132	140
СКТНВ-2, мол. вес 32 000	49	0,110	0—5 0—19 30—40 0—150	0,208 0,250 0,452 0,353	128	140
СКТНВ-4, мол. вес 60 000	24	0,103	0—5 0—19 27—37 38—48 50—80 0—150	0,110 0,120 0,200 0,243 0,281 0,200	140	140

Из приведенных в табл. 1 экспериментальных данных следует, что активность винильной группы в реакции «улавливания» метильного радикала (k_2) по отношению к реакции отрыва Н-атома от CH_3 -группы (k_1) практически не меняется в зависимости от того, находится ли винильная группа в циклическом мономере или в полимере.

Повышение бензостойкости кремнийорганических каучуков обычно достигается введением в состав мономера некоторого количества атомов фтора, нитрильных или других полярных групп, которые одновременно приводят к существенному повышению температуры стеклования полимера и к понижению морозостойкости резин.

Подобная антибатная зависимость между бензостойкостью и морозостойкостью полимеров характерна для всех случаев, когда полярный компонент в процессе полимеризации статистически распределяется по цепи. В этом отношении принципиальные отличия наблюдаются в случае привитых и блок-полимеров.

Таблица 2

Прививка ПАН к полидиметилвинилсилоксану

Опыт, №	Количество АН (вес. %) в системе полимер—мономер	Мол. вес исходного полисилоксана	Инициатор (0,5 вес. % к раствору)	Образовалось ПАН, % от теоретич.	Выход гомополимера ПАН, % от образовавшегося ПАН	Эффективность прививки ПАН	Эффективность использования полисилоксана	Мол. вес привитого ПАН
1	10	160 000	ДАК	98,0	0	1,00	0,44	
2	20	160 000	То же	97,0	5	0,95	0,48	
3	30	160 000	»	99,0	26	0,74	0,52	
4	43	160 000	»	97,7	60	0,40	0,55	
5	10	240 000	Перекись ацетила	100,0	0	1,00	0,50	
6	20	240 000	То же	96,5	2	0,98	0,57	
7	28	240 000	»	96,8	7	0,93	0,61	
8	43	240 000	»	98,5	42	0,58	0,60	
9	10	320 000	ДАК	98,0	0	1,00	0,55	
10	23	320 000	То же	98,0	1	0,99	0,61	4 500
11	30	320 000	»	98,0	4	0,96	0,68	5 000
12	37,5	320 000	»	98,7	20	0,80	0,66	5 500
13	47,5	320 000	»	98,7	62	0,38	0,68	11 000

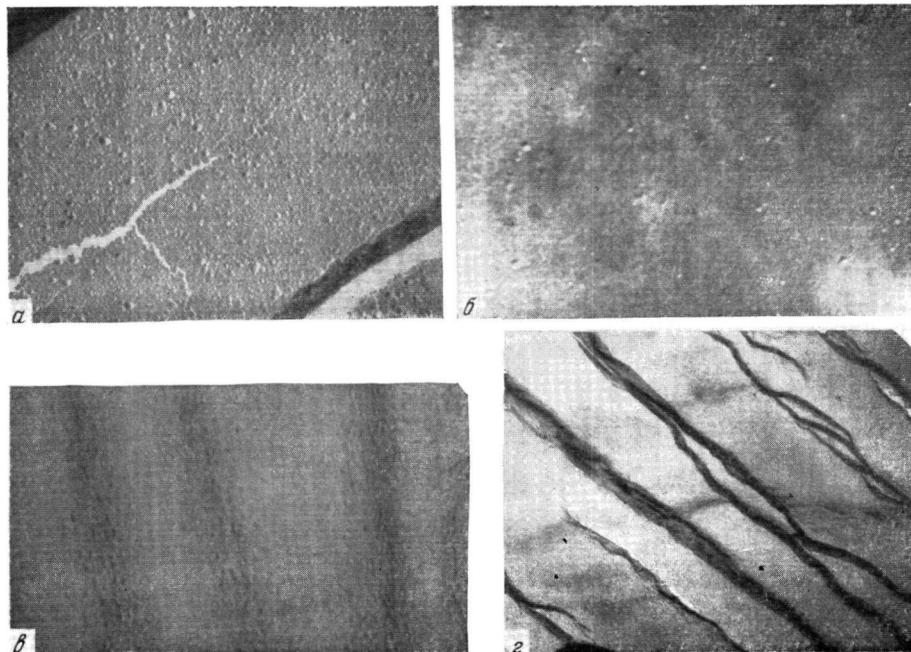
В этой связи нами была осуществлена прививка полярных винильных мономеров (акрилонитрил (АН), трифторметилорэтилен, тетрафторэтилен и др.) к полидиметилсилоксану, содержащему некоторое количество винильных групп. Наиболее подробно этот вопрос был изучен на примере прививки поликарилонитрила.

Прививка поликарилонитрила (ПАН) к винилсодержащим полисилоксанам. Прививку ПАН к диметилвинилполисилоксану проводили в 10%-ном бензольном растворе полимера при 60° с использованием в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) или перекиси ацетила. Исходный полисилоксанный полимер содержал 2 мол. % винильных групп.

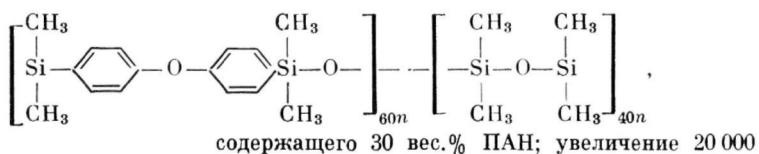
Полученный сополимер подвергали селективной экстракции деметилформамидом в течение 48 час. при 25° для определения гомополимера ПАН и кипящим бензолом в течение 20 час. для определения не вошедшего в сополимеризацию полисилоксана. Возможность применения указанных приемов для количественной экстракции гомополимеров была предварительно доказана нами на примерах смесей ПАН и полисилоксана.

Эффективность прививки ПАН оценивали по отношению привитого ПАН ко всему образовавшемуся, а эффективность использования полисилоксана соответственно по отношению полисилоксана, вступившего в реакцию сополимеризации, к исходному полисилоксану. Экспериментальные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при достаточно высоком молекулярном весе исходного полисилоксана (160 000—320 000) эффективность прививки ПАН в большей степени зависит от исходного соотношения «сомономеров», чем от молекулярного веса используемого полисилоксана. С увеличением отно-



a — Реплика со свежей поверхности излома полидиметилвинилсилоксана, мол. вес 320 000, винильных групп — 2 мол.%, увеличение 20 000; *б* — образец того же полимера из разбавленного ксиолевого раствора; увеличение 19 000; *в* — реплика со свежей поверхности излома полидиметилвинилсилоксана, содержащего 30 вес.% привитого ПАН; увеличение 20 000; *г* — реплика со свежей поверхности излома полимера



сительного количества АН в системе возрастает вероятность образования гомополимера ПАН.

Казавшийся вначале неожиданным факт наличия предельных значений эффективности использования полисилоксана нашел объяснение после выяснения некоторых топографических особенностей изучаемого процесса.

На основе синтезированных нами каучуков методом перекисной вулканизации были получены резины, некоторые свойства которых приведены в табл. 3*.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что в отличие от обычных сopolимеров температура стеклования (T_c) привитого полидиметилсилок-

Таблица 3

Свойства привитых полисилоксанов, содержащих ПАН

Поли- мер, №	Структура исходного полисилоксана	Ко- личес- ти- во при- вите- го ПАН, вес. %	T_c , °C	Набухаемость резин в топливе $T-1$ при 150° за 10 суток, %
1)		10	-110	10
2)		23	-110	9
3)		37,5	-110	7
4)		30	-34**	67

* Изготовление резин и изучение их свойств проводились в НИИРП'е.

** Температура стеклования исходного полисилоксана по данным работы [2].

*** Содержание винильных групп в сополимере составляет 2 мол. %.

санового полимера находится на уровне T_c исходного полисилоксана и что бензостойкость этих сополимеров практически не зависит от содержания ПАН в цепи. Аналогичный эффект наблюдается в случае использования вместо АН других полярных виниловых мономеров: трифторхлорэтилена и тетрафторэтоксилена.

Известно, что высокомолекулярные полидиметилсилоксаны характеризуются сравнительно низкой вязкостью как в массе, так и в растворах, что связано с глобулярной структурой полимеров. Электронномикроскопическое исследование реплик с поверхности излома образцов полидиметилсилоксана с молекулярным весом 320 000 и содержанием винильных групп 2 мол. % (рисунок, а) показывает, что они состоят из глобул. При исследовании 1%-ных ксиоловых растворов полидиметилвинилсилоксанов (рисунок, б) также обнаруживается глобулярная структура.

Полярные мономеры (АН, тетрафторэтоксилен, трифторхлорэтоксилен), плохо растворимые в полисилоксанах, в первую очередь реагируют с винильными группами на поверхности глобул, образуя защитную привитую пленку, препятствующую проникновению растворителя и мономера и, следовательно, вовлечению всего полисилоксана в процесс привитой полимеризации.

В связи с этим высокий эффект бензостойкости наблюдается уже при малом количестве привитого ПАН в сополимере.

Электронномикроскопические исследования реплик с поверхности излома образцов привитого полисилоксана, содержащего 30 вес. % ПАН, показали (рисунок, в), что сохраняется глобулярная структура полимера, однако четкий рельеф плотно упакованных глобул заменяется слаженной поверхностью, что связано, вероятно, с наличием молекулярной пленки ПАН на поверхности агрегатов полисилоксанных глобул.

Как известно, сополимер, содержащий 60 мол. % дифениленоксидных силоксанных звеньев и 40 мол. % тетраметилдисилоксанных звеньев,

представляет собой аморфный каучук с $T_c = 34^\circ$ [2]. Наличие достаточно жесткого дифениленоксидного фрагмента в основной полимерной цепи препятствует образованию глобулярных структур.

Поэтому можно было ожидать, что указанные выше экранирующие эффекты в данном случае не будут проявляться. Как показано в табл. 3, указанный полимер, содержащий 30 вес. % привитого ПАН, в отличие от аналогичного сополимера на основе полидиметилсилоксана характеризу-

Таблица 4

Прививка винильных мономеров к полисилоксанам

Опыт №	Структура исходного полисилоксана	Прививаемый мономер (содержание в полимер-мономерной смеси, вес. %)	Растворитель	Индикатор	Содержание винильного полимера в сополимере, вес. %	Эффективность использования полисилоксана
1		Трифторметил этилен (30)	Хлорбензол	Перкиксид ацетила	17	0,74
2	То же	Тетрафторэтап (80)	То же	То же	10,8	0,83
3	То же	Винилакрилат (30)	Бензол	ДАК	28	0,97
4	То же	Бутилакрилат (30)	То же	То же	29	0,98
5		Акрилонитрил (30)	»	»	29	0,95

* Содержание винильных групп в сополимере составляет 2 мол. %.

ется высокой набухаемостью. Электрономикроскопические исследования реплик с поверхности излома образцов полимеров (рисунок, г) показывают отсутствие глобулярной структуры.

Указанные выше особенности топографии процесса сополимеризации полидиметилванилилсилоксанов с полярными мономерами разъясняют также смысл наличия пределов для эффективности использования полисилоксанов (табл. 2).

Как показали исследования, не вступивший в реакцию сополимеризация полисилоксана, экстрагируемый из сополимера бензолом, имеет такой же молекулярный вес и содержит такое же количество винильных групп,

Таблица 5
Сополимеризация АН (M_1) с ВГМЦС (M_2)

Мол. доля M_2	Время сополимеризации, часы	Конверсия, %	Содержание азота в сополимере, %	Мол. доля в сополимере
0,9	18	0,1	3,6	0,525
0,7	3,3	0,1	10,0	0,220
0,5	2	1	16,6	0,093
0,3	2	10,8	20,3	0,052
0,1	0,4	8	24,5	0,0137

акрилат и винилакрилат, эффективность использования полисилоксанов приближается к единице (табл. 4).

Интересно отметить, что в случае прививки ПАН к дифениленоксидному силоксановому сополимеру (табл. 4) эффективность использования

как и исходный силоксановый полимер, и он может быть использован вновь для процесса привитой сополимеризации с эффективностью использования 0,68.

В тех случаях, когда для прививки применяются менее полярные мономеры, более совместимые с полисилоксантами, как, например, бутил-

полисилоксана также высока (0,95) ввиду отсутствия глобулярных структур.

В качестве исходного полимера (табл. 4, опыты 1—4) использовали диметилсилоксановый каучук с молекулярным весом 320 000, содержащий 2 мол. % винильных групп.

Константы радикальной сополимеризации фторолефинов с винилсилоксантами отличаются незначительно, например, для пары мономеров три-фторэтилен (M_1) — винил-*трис-*(trimethylsiloxy) силан (M_2) они равны соответственно $r_1 = 0,05$ и $r_2 = 0,20$ [3]. Поэтому прививка к полисилоксантам фторолефинов осуществляется при значительном избытке последних.

Определение длины привитых блоков ПАН. Длину привитых блоков ПАН в основном определяли косвенным методом, заключающимся в определении средней длины полинитрилакрильного участка в статистическом сополимере АН и ВГМЦТС, полученном в условиях, аналогичных условиям привитой сополимеризации (температура, время, концентрация инициатора, двойных связей, метильных групп). Возможность использования этого метода вытекает из одинаковой активности винильных групп в циклическом мономере и полимере. Экспериментальные данные приведены в табл. 5.

Предварительно нами исследовалась гомополимеризация ВГМЦТС и сополимеризация его с АН. Проведенные опыты показали, что гомополимеризация протекает под воздействием γ -излучения и различных радикальных инициаторов (перекисей ацетила, бензоила и третичного бутила). Коэффициент полимеризации во всех случаях невелик и составляет 8—10. Сополимеризацию ВГМЦТС с АН проводили при 60°, используя в качестве инициатора перекись ацетила. Экспериментальные данные приведены в табл. 4.

Расчет состава сополимера производили исходя из данных элементарного анализа на азот. Предварительно была установлена хорошая сходимость результатов при определении содержания кремния, углерода и водорода. Рассчитанные значения r_1 и r_2 по методу (4) составляют соответственно $r_1 = 7,6 \pm 0,2$; $r_2 = 0,1 \pm 0,01$.

Необходимо отметить, что описанный метод определения длины блока ПАН несколько условен, так как не учитывает топографических особенностей процесса привитой сополимеризации.

Длину привитых блоков ПАН в сополимерах определяли также прямым методом путем разрушения полисилоксановой цепи едким натром в присутствии тетрагидрофурана.

Натриевая соль полиакриловой кислоты, полученная в результате полимераналогичных превращений привитого ПАН, по данным элементарного анализа не содержала азота. Содержание кремния для опыта 11, табл. 2 не превышало 0,12 %. Коэффициент полимеризации этой соли (молекулярный вес определяли вискозиметрически [5]) принимали за коэффициент полимеризации привитого ПАН.

Молекулярный вес привитого ПАН, определенный этим методом для опыта 11, табл. 2, близко совпадает с молекулярным весом, определенным косвенным методом.

Экспериментальная часть

Силоксановые полимеры были синтезированы методом гидролитической сополиконденсации винилметилдихлорсилана и диметилдихлорсилана или сополимеризацией октаметилциклотетрасилоксана и ВГМЦТО *.

Содержание винильных групп в полимерах рассчитывали по бромному числу, молекулярный вес — по вязкости [6].

Прививка винильных мономеров к винилдиметилсилоксановому полимеру. Процесс привитой сополимеризации в случае использования

* Образцы полимеров были предоставлены В. М. Трофимовым и С. Н. Борисовым, за что авторы выражают им благодарность.

АН, винилацетата и бутилакрилата проводили в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником, механической мешалкой и водяной рубашкой. Сополимеризацию проводили в 10%-ных бензольных растворах полисилоксана в токе аргона, выдерживая систему последовательно 10 час. при 60° и 10 час. при 80°. Полученный сополимер высаживали метанолом, промывали им несколько раз и сушили в вакууме при 40°.

При использовании для прививки фторолефинов процесс сополимеризации проводили при 60° в растворе в хлорбензоле в стальных автоклавах в течение 15—17 час. и давлении соответственно для трифторхлорэтилена — 7 ат и тетрафторэтилена 30 ат.

Определение длины привитых блоков ПАН. а. Косвенный метод. В условиях, аналогичных условиям привитой сополимеризации, проводили сополимеризацию АН с ВГМЦТС. Для создания одинаковой концентрации диметилсилоксановых групп в этом случае в систему добавляли соответствующее количество октаметилциклотрасилоксана. В выделенном сухом сополимере определяли содержание кремния и на основании этого рассчитывали состав. Длину цепи ПАН, заключенной между двумя винилкремниевыми группами, принимали за длину привитых блоков ПАН.

б. Прямой метод. 2 г привитого сополимера растворяли при кипении под аргоном в смеси 60 мл 40%-ного раствора едкого натра и 20 мл тетрагидрофурана в течение 20 час.

Полимер осаждали метанолом и многократно промывали им, затем промывали бензолом и эфиrom и сушили в вакууме при 20°.

Часть полученного полимера растворяли в 2 н. NaOH для определения молекулярного веса по характеристической вязкости [5].

Электрономикроскопические исследования полимеров. Реплики с полимерами получали обычным способом. На свежую поверхность излома напыляли платину под углом 20°, уголь — под углом 90° и затем наносили слой 20%-ного раствора желатины. После высыхания желатину с репликой отделяли от полимера и помещали в дистиллированную воду для растворения желатины. Реплики исследовали при увеличении ~20 000.

Выводы

1. Изучен процесс прививки полярных винильных мономеров (акрилонитрила и других) к полидиметилвинилсилоксану. Полученные сополимеры характеризуются низкой температурой стеклования (-110°) и высокой бензостойкостью.

2. Показано, что полидиметилсилоксановые каучуки в растворах и в массе характеризуются глобуллярной структурой.

3. Рассмотрены топографические особенности процесса в связи со структурой и свойствами полимера.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
11 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Бейлин, Н. А. Покатило, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед. 7, 1085, 1965.
2. С. Б. Долгоплоск, А. Л. Клебанский, Л. П. Фомина, В. С. Фихтенгольц, Е. Ю. Шварц, Докл. АН СССР, 150, 813, 1963; А. П. Клебанский, С. Б. Долгоплоск, Л. П. Фомина, Е. Ю. Шварц, Международный симпозиум по кремнийорганической химии, Прага, 1965.
3. R. M. Pike, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 22, 55, 1956.
4. M. Fine man, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
5. R. Sakamoto, J. Chem. Soc. Japan, 83, 386, 1962.
6. A. I. Barr, J. Appl. Phys., 17, 1020, 1946.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF GRAFT-COPOLYMERS BASED ON POLYSILOXANES AND POLAR MONOMERS

S. I. Beilin, E. L. Vollerstein, B. A. Dolgoplosk,
V. A. Kargin, M. N. Shwarts, T. V. Fremel

Summary

By means of radical copolymerization of polydimethylvinylsiloxanes with polar vinyl monomers (acrylonitrile, trifluorochloroethylene, tetrafluoroethylene) graft-copolymers with high resistance to organic solvents and enhanced frost behavior have been obtained. The conditions permitting to avoid homopolyacrylonitrile formation and length of grafted chains have been found. On the basis of the data obtained and electronmicroscopic study of the initial and graft-copolymers some considerations about structure of the polymers are put-forward.