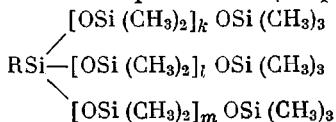


УДК 678.84

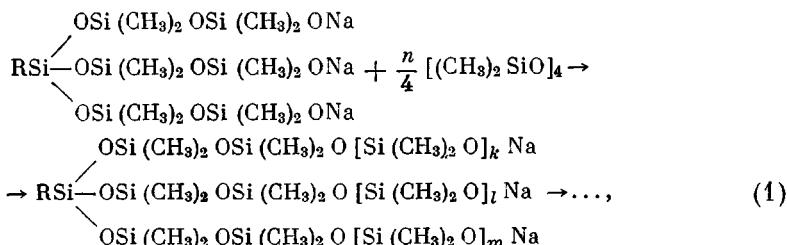
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ С ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ БЕТВЛЕНИЙ

К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Н. В. Перцова

Как сообщалось [1], нами были синтезированы полидиметилсилоксановые полимеры разветвленного строения общей формулы

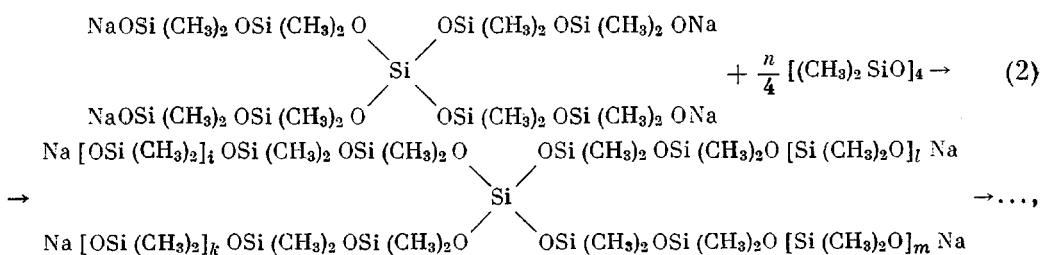


Указанные полимеры были получены полимеризацией октаметилциклотетрасилоксана в присутствии инициаторов, представляющих собой натриевые соли разветвленных полидиметилсилоксантриолов общей формулы $\text{RSi(OSi(CH}_3)_2\text{OSi(CH}_3)_2\text{O}^-\text{Na}^+$ [2] по следующему уравнению:



где $k + l + m = n$.

Полидиметилсилоксаны аналогичного звездообразного строения с четырехфункциональными разветвляющими центрами были синтезированы полимеризацией октаметилциклотрасилоксана с использованием в роли инициатора тетранатриевой соли разветвленного строения — тетракис-(4-натрийокситетрагидроксиметилдисилокси)циклоана [3]:



где $i + k + l + m = n$.

Как видно из уравнений реакции полимеризации октаметилциклотетрасилоксана, применяемые инициаторы содержат по три (или четыре) активных группы $\equiv SiONa$ в молекуле, по которым может происходить рост полимерных цепей. Поскольку активные силенолятные группы $\equiv SiONa$

молекул инициатора удалены друг от друга и взаимонезависимы, полимеризация протекает путем последовательного присоединения молекул октаметилциклотрасилюксана к каждой из растущих цепей. Образующиеся в результате полимеризации звездообразные макромолекулы должны обладать одним разветвляющим центром известной функциональности f с выходящими из него f цепями. Такие макромолекулы могут служить удобными моделями для изучения влияния разветвленности на ряд свойств полидиметилсилооксанов. Как известно, методы построения подобных модельных разветвленных макромолекул (т. е. молекул с заданным числом и функциональностью разветвляющих центров) довольно сложны и до последнего времени ограничивались, в основном, лишь областью реакций

Выход и характеристика полученных фракций

| Фракция, № 1 | $w_i \cdot 10^2$ | [η] в толуоле при 20° | $M_w \cdot 10^4$ светорас- сеяние | Результаты анализа, % | | | Примечание |
|---------------------|------------------|-----------------------------|---|-----------------------|------|-------|-------------------------|
| | | | | C | H | Si | |
| Образец 1 | | | | | | | |
| 1 | 5,71 | 0,04 | 25,0 | — | — | — | |
| 2 | 5,68 | 0,15 | 42,6 | 32,17 | 8,26 | 37,32 | |
| 3 | 8,71 | 0,22 | 62,5 | 32,44 | 8,30 | 37,43 | |
| 4 | 14,59 | 0,43 | 107,2 | 31,97 | 7,17 | 37,91 | |
| 5 | 14,57 | 0,62 | 233,0 | 32,68 | 8,36 | 37,55 | M_w седимент = 111,00 |
| 6 | 20,14 | 0,72 | 263,0 | 32,74 | 7,98 | 38,07 | M_w седимент = 202,00 |
| 7 | 7,98 | 0,74 | 268,0 | 32,61 | 8,08 | 37,81 | M_w седимент = 251,00 |
| 8 | 4,81 | 0,80 | 278,0 | — | — | — | M_w седимент = 258,00 |
| 9 | 5,79 | 0,82 | 303,3 | 31,96 | 8,35 | 38,13 | |
| 10 | 8,48 | 0,85 | 312,5 | 32,07 | 8,19 | 37,64 | |
| 11 | 1,59 | 0,86 | 312,5 | — | — | — | |
| 12 | 1,99 | 0,89 | 333,0 | — | — | — | |
| Нефракционированный | — | 0,68 | 200,0 | 32,21 | 7,93 | 38,02 | M_w седимент = 185,00 |
| Образец 2 | | | | | | | |
| 1 | 10,84 | 0,08 | 8,76 | 32,84 | 8,27 | 37,12 | |
| 2 | 6,51 | 0,13 | 18,27 | 32,31 | 8,34 | 37,64 | |
| 3 | 6,56 | 0,18 | 29,95 | 32,47 | 8,27 | 38,16 | |
| 4 | 5,65 | 0,24 | 50,00 | 31,96 | 8,18 | 37,68 | |
| 5 | 2,28 | 0,31 | 95,00 | — | — | — | |
| 6 | 6,09 | 0,33 | 111,00 | 32,16 | 8,08 | 38,03 | |
| 7 | 7,88 | 0,42 | 166,70 | 32,53 | 7,87 | 37,51 | |
| 8 | 13,16 | 0,43 | 200,00 | 32,86 | 8,30 | 37,36 | |
| 9 | 25,41 | 0,50 | 222,00 | 32,99 | 8,06 | 37,71 | |
| 10 | 13,16 | 0,54 | 250,00 | 32,28 | 8,17 | 37,57 | |
| Нефракционированный | — | 0,37 | 144,00 | 32,67 | 8,11 | 37,58 | M_w седимент = 136,00 |

* Рассчитано для $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, %: C—32,39, H—8,16, Si—37,88.

поликонденсации [4—6]. В рассматриваемом случае такие молекулы образуются в результате полимеризации октаметилциклотрасилюксана в присутствии многоцентровых инициаторов разветвленного строения. Исследуя реакции (1) и (2) в свете предложенной схемы, было интересно выяснить состав и строение полимера, образующегося в результате полимеризации октаметилциклотрасилюксана в присутствии трех- или четырехцентрового инициатора полимеризации. Для этого мы использовали предложенную Зиммом и Килбом [7] теорию, связывающую количество разветвляющихся центров известной функциональности в макромолекуле с характеристической вязкостью полимера. Для молекул с трех- и четырехфункциональными центрами ветвлений авторами были вычислены и представлены в виде таблицы значения величины $g_n = [\eta]_{\text{разв}} / [\eta]_{\text{лин}}$ в зависимости

от числа разветвляющих центров в молекуле, причем $[\eta]_{\text{разв}}$ и $[\eta]_{\text{лин}}$ обозначают характеристические вязкости разветвленного и линейного полимеров одного и того же молекулярного веса соответственно. Полученные расчетные величины удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для линейных и разветвленных полипамидов и полистиролов. Ранее Прайсом с сотр. [8] было проведено исследование ряда сильно разветвленных полидиметилсилоксанов с трифункциональными разветвляющими центрами (соотношение R/Si равнялось 1,5 и 1,8). По мере увеличения разветвленности (уменьшения соотношения R/Si) вязкость и константы

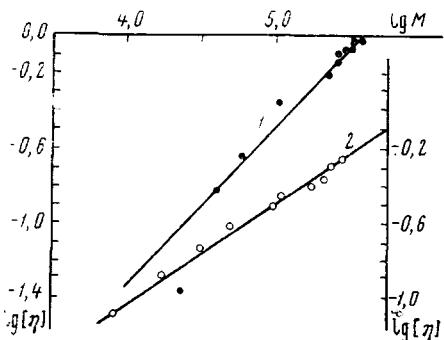


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta] - \lg M$ разветвленных полидиметилсилоксанов:
1 — образец 1; 2 — образец 2

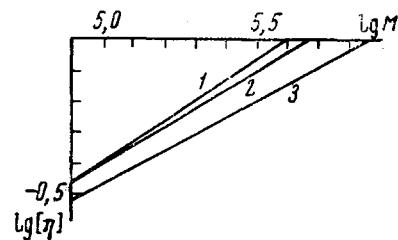


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta] - \lg M$ разветвленных полидиметилсилоксанов линейного (1) и разветвленного (2, 3) строения:

$$1 - [\eta] = 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}; \quad 2 - [\eta] = 2,39 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,64}; \quad 3 - [\eta] = 6,45 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,54}$$

K и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка уменьшаются в соответствии с количественными выводами теории Зимма и Килба для сильно разветвленных макромолекул.

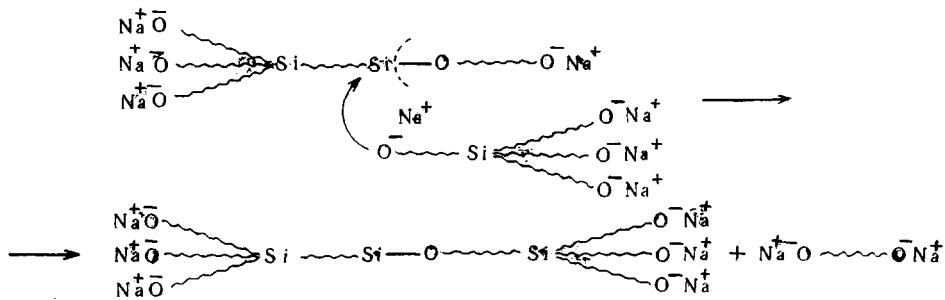
Нами были исследованы два образца разветвленных полидиметилсилоксанов: образец 1 с трифункциональными центрами ветвлений, полученный по реакции (1), и образец 2 с четырехфункциональными центрами ветвлений, полученный по реакции (2). Оба образца были подвергнуты фракционированию. Полученные фракции исследовали методами вискозиметрии и светорассеяния. Результаты фракционирования образцов 1 и 2 представлены в таблице. Там же приведены характеристическая вязкость и молекулярный вес каждой фракции по данным светорассеяния, а также их элементарный состав. Для некоторых фракций, а также для нефракционированных полимеров приведены также молекулярные веса, определенные методом седиментации в ультрацентрифуге. Полученные данные были использованы для расчета констант K и a уравнения Марка — Куна — Хаувинка. Графические зависимости $\lg [\eta]$ — $\lg M$ для растворов фракций полимеров 1 и 2 в толуоле при 20° представлены на рис. 1. Как видно из этих графиков, в исследованной области молекулярных весов экспериментальные точки удовлетворительно следуют линейной зависимости. Уравнение Марка — Куна — Хаувинка для полидиметилсилоксана с трифункциональными центрами ветвлений имеет вид: $[\eta] = 2,39 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,64}$; для полидиметилсилоксана с четырехфункциональными центрами ветвлений — $[\eta] = 6,45 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,54}$ (для растворов в толуоле при 20°).

На рис. 2 в логарифмических координатах изображены аналитические зависимости $[\eta] = KM^a$ для линейного [9] и разветвленных полимеров. Как видно из рис. 2, вязкости линейного и разветвленных полидиметилсилоксанов одного молекулярного веса различны, причем разветвленные полимеры обладают меньшей вязкостью, чем линейный. Приблизительная

оценка числа трифункциональных центров ветвлений, приходящихся в среднем на одну макромолекулу, довольно хорошо согласуется с заданным в соответствии со схемой реакций полимеризации. Так, рассчитанное из рис. 2 среднее соотношение $g_{\eta}^{cp} = [\eta]_{разв} / [\eta]_{лин}$ для разветвленного полидиметилсилооксана с трифункциональными центрами ветвлений составляет 0,936, тогда как теоретическая величина для полимеров с одним трифункциональным разветвляющим центром на молекулу согласно Зимму и Кильбу равна 0,955. Это означает, что полимеризация октаметилциклотетрасилюоксана в присутствии многоцентровых инициаторов действительно происходит в соответствии с приведенной выше схемой путем ступенчатого присоединения молекул октаметилциклотетрасилюоксана по каждой из имеющихся в молекуле инициатора силанолятных групп независимо друг от друга. Результаты фракционирования дают возможность предположить, что в процессе роста макромолекул может происходить дальнейшее увеличение степени ветвленности некоторых из них.

Как видно из рис. 3, разветвленность фракций полимера действительно постепенно увеличивается по мере увеличения молекулярного веса. В качестве ординаты на этом рисунке отложена величина $g_{\eta}^i = [\eta]_{разв}^i / [\eta]_{лин}^i$, характеризующая экспериментальное понижение характеристической вязкости отдельных фракций полимера с четырехфункциональными центрами ветвлений ($[\eta]_{разв}^i$) относительно характеристической вязкости линейного полимера того же молекулярного веса ($[\eta]_{лин}^i$).

Следует отметить, что при глубоких степенях превращения исходного мономера наблюдается желирование полимера, которое можно объяснить дальнейшим увеличением разветвленности высших фракций в ходе полимеризации в присутствии инициаторов указанного типа. Причиной увеличения разветвленности высших фракций может являться реакция передачи цепи на полимер с разрывом цепи [10]. При полимеризации в присутствии многоцентровых инициаторов возрастают возможности межцепного взаимодействия, протекающего как по внутримолекулярному, так и по межмолекулярному механизму. В общем виде этот процесс можно изобразить следующим образом:



Согласно этой схеме, увеличение разветвленности некоторых макромолекул сопровождается появлением соответствующего числа «линейных осколков» меньшего молекулярного веса. Действительно, расчеты, выполненные для образца с четырехфункциональными центрами ветвлений, показывают, что среднее число центров ветвлений, приходящихся на одну мак-

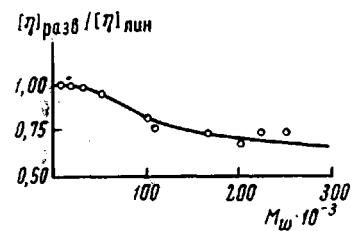


Рис. 3. Зависимость $[\eta]_{разв} / [\eta]_{лин}$ от величины молекулярного веса фракций полимера (образец 2)

ромолекулу (m_{cp}), рассчитанное по формуле $m_{cp} = \sum m_i n_i / \sum n_i$, остается неизменным. (Расчетная величина составляет 0,80, что в пределах ошибок измерений хорошо согласуется с заданной величиной, равной 1.) Поскольку метод оценки разветвленности макромолекул по снижению их характеристической вязкости сравнительно с линейным полимером того же молекулярного веса мало чувствителен к наличию очень коротких боковых цепей, полученные результаты показывают, что размеры цепей разветвленных макромолекул приблизительно одного порядка с обычной полидисперсностью по длине цепей. Таким образом, полимеризация октаметилциклотетрасилоксана в присутствии трех- и четырехцентровых инициаторов действительно протекает независимо по каждому из имеющихся в молекуле многоцентрового инициатора активных центров, в соответствии с приведенной выше схемой.

Экспериментальная часть

Образцы разветвленных полимеров были получены полимеризацией октаметилциклотетрасилоксана (т. кип. 174–176° при 760 мм рт. ст., d_4^{20} 0,9563) в течение 25–35 час. при 130° в присутствии инициаторов следующего строения: образец 1 — $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{ONa}]_3$, Na 11,64%; образец 2 — $\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{ONa}]_4$, Na 11,50%. По окончании полимеризации реакционную смесь нейтрализовали триметилхлорсиланом (Cl 32,68%), и полимер переосаждали в метаноле. Фракционирование проводили методом осадительной хроматографии на колонке [11], заполненной кварцевым песком с размером частиц 150–200 мк. Длина колонки 1500 мм, диаметр — 15 мм. Вдоль колонки создавали температурный градиент ~0,2° см. Выход фракций определяли после отгонки растворителя и вакуумирования их при 80° и 5 мм рт. ст. до постоянного веса. Определение $[\eta]$ и светорассеяния производили при 20° в толуоле. Светорассеяние измеряли на визуальном нефелометре под углом 90°. Инкременты показателя преломления составили: для образца 1—0,115; для образца 2—0,081.

Авторы выражают благодарность С. А. Павловой за ценные замечания, сделанные при обсуждении результатов настоящей работы.

Выводы

1. Проведено фракционирование образцов разветвленных полидиметилсилоксанов, полученных полимеризацией октаметилциклотетрасилоксана в присутствии трех- и четырехцентровых инициаторов полимеризации, а также исследование полученных фракций методами вискозиметрии и светорассеяния.

2. Найдено, что среднее число центров ветвлений, приходящихся на макромолекулу, соответствует числу центров в исходном инициаторе.

3. Сделан вывод о росте полимерных цепей независимо по каждой из имеющихся в исходном инициаторе силанолятных групп ($\equiv\text{SiONa}$).

4. Высказано предположение о том, что по мере роста разветвленных макромолекул протекают побочные процессы передачи цепи с разрывом.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

- К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Н. В. Перцова, Тр. конференции по новым кремнийорганическим соединениям, М., ГНИИХТЭОС, 1966, вып. 4, стр. 60.
- К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Изв. АН СССР, серия неорганич. материалы, 2, 881, 1966.
- К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Ж. неорганич. химии, 12, 2261, 1967.
- К. А. Андрианов, Авт. свид. 148236, 1962.
- К. А. Андрианов, И. А. Курашева, Н. В. Делазари, Авт. свид. 159989, 1962.
- D. L. Bailey, F. M. O'Connell, Пат. США 2 834 748, 1958; Chem. Abstrs, 52, 15965c, 1958.
- B. H. Zimm, R. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
- F. Price, S. Martin, I. Bianchi, J. Polymer Sci., 22, 41, 1956.

9. A. J. Barry, J. Appl. Phys., **17**, 1020, 1946.
 10. H. C. Ениколопян, J. Polymer Sci., **58**, 1301, 1962.
 11. C. A. Baker, R. I. P. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.
-

STUDY OF POLYSILOXANES WITH THREE- AND FOUR-FUNCTIONAL CENTERS OF BRANCHING

K. A. Andrianov, B. G. Zavin, N. V. Pertsova

Summary

Samples of branched polydimethylsiloxanes prepared by polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in presence of three- and four-centers initiators have been fractionated and studied by viscosimetric technique and light scattering. Average number of branches per one macromolecule corresponds to the number of reaction centers that indicates the occurrence of the reaction on all reaction centers. On the basis of fractionation data the chain transfer reaction resulted in higher branching of some macromolecules is proposed.
