

УДК 66.095.26:678.84

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ
ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ**

*К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин,
Т. И. Сунекани*

Реакция полимеризации органоциклосилоксанов с участием кислотных или щелочных инициаторов является удобным методом получения высокомолекулярных кремнийорганических соединений. Кинетика процессов кислотной и щелочной полимеризации подробно изучена на примере циклических диметилсилоксанов. Для того, чтобы изучить полимеризацию других органоциклосилоксанов, а также оценить влияние различных заместителей при атоме кремния на реакционную способность мономеров при полимеризации, необходимо определять состав реакционной смеси на разных степенях превращения. Однако при переходе от диметилциклических силикоксанов к другим органоциклосилоксантам возникают трудности, связанные с высокими температурами кипения указанных соединений. В этом случае обычно применяемые методы удаления мономера требуют либо длительного вакуумирования

Таблица 1

Характеристики гель-хроматографической колонки *

(Гель-сополимер стирола с 4% дивинилбензола.
Степень набухания в бензоле
 $S_p = 2,91 \text{ мл/г}$ сухого геля. Ситовой состав
геля 0,25—0,50 мм. Элюент — бензол)

Характеристики	Величины
Диаметр d , см	1,0
Высота η , см	110,0
Отношение d/η	1 : 110
Количество набухшего геля, пошедшего на заполнение колонки a , г (в пересчете на сухое вещество)	22,0
Объем, занимаемый набухающей насадкой, мл	90
Объем растворителя внутри частиц набухшего геля V_i , мл	64,5
Свободный объем V_0 , мл	34,5

при повышенных температурах, при которых может протекать дальнейшая полимеризация, либо пересаждения проб реакционной смеси, при котором неизбежны значительные потери. Часто используемый вискозиметрический метод лишь косвенным образом связан с составом реакционной смеси и не может служить основой для количественной характеристики ее состава. Другие методы — дилатометрический, импульсный ультразвуковой — требуют предварительной калибровки, что не всегда оказывается возможным. Кроме того, применимость указанных методов ограничивается требованием постоянства некоторых физических характеристик компонентов (например, плотности полимера) в широком интервале молекулярных весов. Это требование обычно нарушается в начальных стадиях процесса полимеризации, когда молекулярный вес образующегося полимера еще не велик и его физические характеристики не являются постоянными. Между тем, именно

при которых может протекать дальнейшая полимеризация, либо пересаждения проб реакционной смеси, при котором неизбежны значительные потери. Часто используемый вискозиметрический метод лишь косвенным образом связан с составом реакционной смеси и не может служить основой для количественной характеристики ее состава. Другие методы — дилатометрический, импульсный ультразвуковой — требуют предварительной калибровки, что не всегда оказывается возможным. Кроме того, применимость указанных методов ограничивается требованием постоянства некоторых физических характеристик компонентов (например, плотности полимера) в широком интервале молекулярных весов. Это требование обычно нарушается в начальных стадиях процесса полимеризации, когда молекулярный вес образующегося полимера еще не велик и его физические характеристики не являются постоянными. Между тем, именно

начальные стадии процесса полимеризации представляют интерес для исследования процесса.

В литературе описано применение метода гель-хроматографии для анализа молекулярно-весового распределения ряда кремнийорганических полимеров [1, 2]. Этот метод был также использован Брауном и Слюсарчуком [3], которые показали, что в равновесной смеси после полимеризации диметилциклоксилоксанов присутствует большое количество олигомерных микроциклических соединений состава $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$, где $n = 12-200$. Авторам удалось выделить в чистом виде циклический олигомер с $n = 20$. В настоящем сообщении излагается методика применения гель-хроматографии в целях определения содержания высококипящих низкомолекулярных органоциклоксилоксанов, находящихся в смеси с продуктами полимеризации, позволяющая оценить содержание высококипящих кремнийорганических соединений в этой смеси. С небольшими видоизменениями указанную методику можно применить и для анализа других смесей, например образующихся при поликонденсации, полиэтерификации, сополимеризации и т. д.

Экспериментальная часть

Для работы использовали сополимер стирола с 4% дивинилбензола, полученный в отсутствие растворителя. Элюентом являлся сухой перегнанный бензол. Выбор элюента определялся его высокой летучестью, облегчающей удаление растворителя из полученных фракций; а также хорошей набухаемостью выбранного геля в бензole. Определение набухаемости геля в бензole проводилось статическим методом двумя различными способами — по привесу образцов после длительного (2–3 суток) набухания в бензole и по остатку растворителя после набухания. Средняя величина набухаемости данного геля в бензole, определенная из нескольких параллельных опытов, составляла 2,93 мл бензола на 1 г сухого геля.

Для хроматографирования была использована колонка длиной 110 см и диаметром 1,0 см, основные параметры которой приведены в табл. 1. Определение величины свободного объема колонки U_0 после заполнения ее набухшей насадкой производили пропусканием через колонку образца раствора высокомолекулярного полидиметилсиликсилоксанового каучука СКТВ-1 ($M = 450\,000$). Момент появления полимера на выходе из колонки регистрировали по появлению мути при попадании элюента в про-

Таблица 2

Значения элюентного объема V_e и коэффициента распределения K_d по данным калибровочных кривых

Соединение, №	Название соединения	Молекулярный вес	V_e	K_d
I	СКТВ-1	450 000	34,5	0
II	Октафенилциклотетрасилоксан	793,2	41,5	0,110
III	Гексафенилциклотрисилоксан	594,9	44,0	0,147
IV	1,3,5,7-Тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксан	544,9	45,0	0,163
V	1,1,5,5-Тетраметил-3,3,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан	544,9	45,0	0,163
VI	1,1,3,5,7-Пентаметил-3,5,7-трифенилциклотетрасилоксан	482,9	46,0	0,178
VII	1,1,3,3,5,7-Гексаметил-5,7-дифенилциклотетрасилоксан	420,8	46,5	0,186
VIII	1,1,3,3,5,5-Гексаметил-7,7-дифенилциклотетрасилоксан	420,8	46,5	0,186
IX	1,3,5-Триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан (чис-изомер)	408,7	47,0	0,194
X	Гептаметилфенилциклотетрасилоксан	358,7	47,5	0,202
XI	Октааметилциклотетрасилоксан	296,0	49,0	0,225
XII	Гексаметилтрисилоксан	222,5		
XIII	Ферроцен	186,0	64,0	0,458
XIV	Гексаметилдисилоксан	162,4	55,0	0,318

Примечание. Образец — 1 мл 1,5 г/100 мл раствора. Скорость 29 мл/см² час.

бирку с метанолом. Во всех опытах скорость оттока элюента из колонки составляла 28–30 мл/час. Предварительными опытами было установлено, что при увеличении скорости элюирования вплоть до 60 мл/час положение пика на кривой элюирования не изменилось, однако при этом наблюдалось некоторое расширение фронта на выходе из колонки.

Построение кривых элюирования производили путем отбора фракций объемом по 3 мл с последующим определением концентрации растворенного вещества в каждой фракции. Для калибровки колонки использовали некоторые кремнийорганические мономеры, обычно применяемые в реакциях полимеризации, а также гексаметилдисилоксан и ферропцен (табл. 2). Во всех опытах величина навески, поступающей в колонку, составляла 0,015 г (1,0 мл 1,5%-ного раствора).

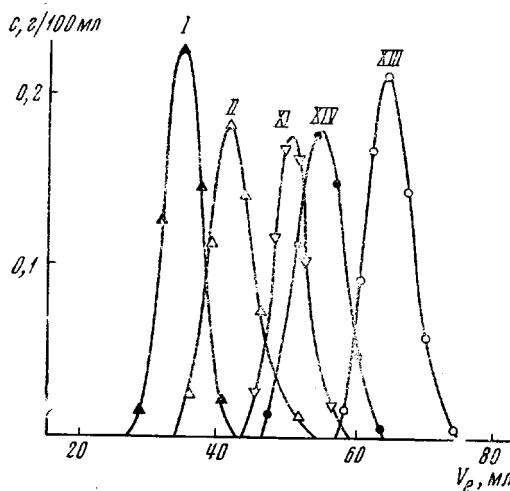


Рис. 1. Кривые элюирования индивидуальных компонентов. Цифры у кривых соответствуют номерам соединений в табл. 2

Обсуждение результатов

Полученные калибровочные кривые элюирования приведены на рис. 1. Используя найденные из этих кривых значения элюентных объемов V_e , были рассчитаны коэффициенты распределения K_d соединений, применяемых для калибровки. Расчет производили по формуле [4]:

$$K_d = \frac{V_e - V_0}{aS_p},$$

где V_e — элюентный объем для данного вещества, соответствующий положению максимума пика на кривой элюирования, мл; V_0 — свободный

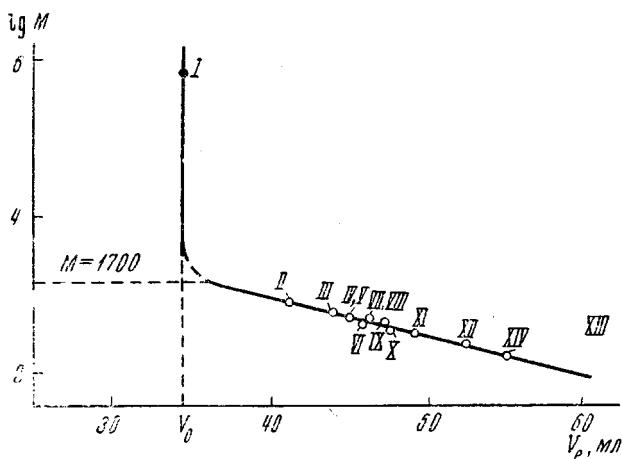


Рис. 2. Зависимость элюентного объема V_e отдельных компонентов от их молекулярного веса. Номера точек на кривой соответствуют номерам соединений в табл. 2

объем заполненной колонки, соответствующий объему растворителя между гранулами набухшего геля, мл; a — количество сухого геля, пошедшего на заполнение колонки, г; S_p — набухаемость геля, мл C_6H_6 /г сухого геля. Рассчитанные значения коэффициентов распределения приведены в табл. 2. Анализируя данные этой таблицы, можно видеть, что по

мере уменьшения молекулярного веса соединений наблюдается возрастание их элюентных объемов и величины K_d (от 0,110 для октафенилциклотетрасилоксана до 0,318 в случае гексаметилдисилоксана). Изомеры 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксан и 1,1,5,5-тетраметил-3,3,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан имеют одинаковые элюентные объемы и величины коэффициента распределения. Аналогичная картина наблюдается и для других изомеров, например для соединений VII и VIII (см. табл. 2).

На рис. 2 приведена зависимость элюентного объема от величины молекулярного веса компонента, построенная по данным табл. 3. Как видно из рисунка, предел проницаемости пор набухшего в бензole геля составляет величину порядка 1700, что согласуется с литературными данными [4]. Прямолинейный участок кривой, изображенной на рис. 2, описывается уравнением $\lg M = 5,1 - 0,0523 V_e$, связывающим значение элюентного объема компонента с величиной его молекулярного веса.

Опыты по разделению смесей заданного состава высокомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука СКТВ-1 с октаметилциклотетрасилоксаном показали, что удовлетворительное разделение достигается во всем диапазоне исследованных концентраций компонентов в смеси. Результаты, полученные при разделении смесей заданного состава, приведены в табл. 3 и свидетельствуют о хорошей воспроизводимости метода. Хорошая воспроизводимость подтверждается также результатами анализа параллельных проб реакционной смеси, отобранных при полимеризации циклотетрасилоксана VI (табл. 4). Поэтому представляло интерес сравнить результаты одновременного определения выхода полимера методом гель-хроматографии и весовым методом в качестве контрольного в реальных условиях процесса полимеризации октаметилциклотетрасилоксана. Данные о кинетике полимеризации октаметилциклотетрасилоксана, полученные обоими методами, представлены на рис. 3, из которого видно, что оба метода дают хорошо совпадающие между собой результаты. Типичные кривые элюирования проб реакционной смеси, отобранных на различных стадиях процесса, приведены на рис. 4, из которого наглядно видно увеличение площади пика полимера за счет соответ-

Таблица 3

Разделение смесей
октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС)
и СКТВ-1^{*} известного состава
(Образец — 0,5 мл 7 г/100 мл раствора.
Скорость 29 мл/см²час)

Содержание компонентов в исходном растворе, вес. %	Содержание СКТВ-1, г			Относительная ошибка $\frac{\Delta a}{a_1} \cdot 100\%$
	ОМЦТС	СКТВ-1	в исходном образце, a_1	
50	50	0,0175	0,0178	1,7
60	40	0,0140	0,0141	0,7
70	30	0,0105	0,0098	4,2
80	20	0,0070	0,0072	2,8

* СКТВ-1 после переосаждения и вакуумирования при 90° до постоянного веса.

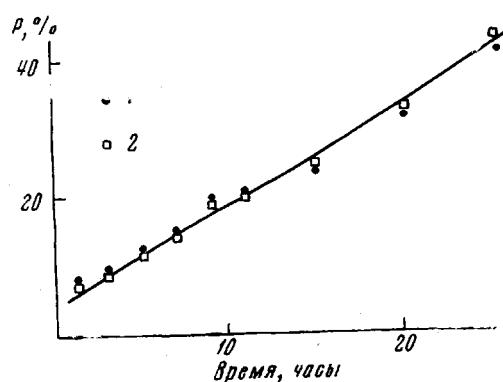


Рис. 3. Определение выхода полимера методом гель-хроматографии (1) и весовым методом (2) при полимеризации октаметилциклотетрасилоксана. Температура полимеризации 150°; инициатор — $C_6H_5Si[OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(ONa)_3$

хода полимера методом гель-хроматографии и весовым методом в качестве контрольного в реальных условиях процесса полимеризации октаметилциклотетрасилоксана. Данные о кинетике полимеризации октаметилциклотетрасилоксана, полученные обоими методами, представлены на рис. 3, из которого видно, что оба метода дают хорошо совпадающие между собой результаты. Типичные кривые элюирования проб реакционной смеси, отобранных на различных стадиях процесса, приведены на рис. 4, из которого наглядно видно увеличение площади пика полимера за счет соответ-

ствующего уменьшения пика низкомолекулярной части, представляющей собой исходный циклотетрасилоксан в смеси с другими циклосилоксантами, образовавшимися в системе вследствие обратной реакции деполимеризации. Изменение соотношения площадей пиков отражает процесс расходования мономера в ходе полимеризации. Из рис. 4 видно также, что при

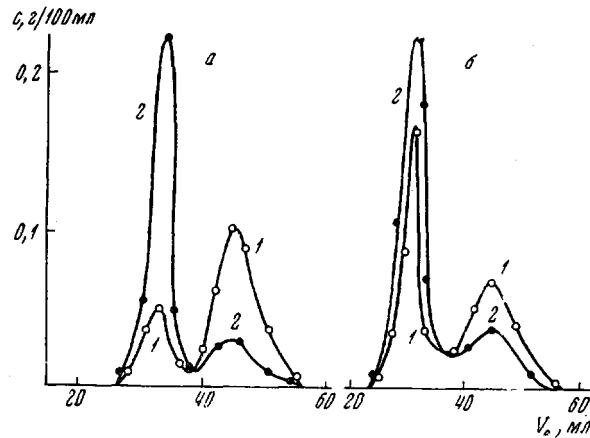


Рис. 4. Определение выхода полимера методом гель-хроматографии на разных стадиях процесса полимеризации:

- a* — 1,1,3,5,7-пентаметил-3,5,7-трифенилциклотетрасилоксана:
 1 — через 0,25 часа от начала полимеризации, выход 27,7%;
 2 — через 12,8 часа от начала полимеризации, выход 77%;
b — метилфенилциклотетрасилоксана:
 1 — через 0,6 часа от начала полимеризации, выход 53%;
 2 — через 12,6 часа от начала полимеризации, выход 73%

гель-хроматографическом определении содержания полимера в анализируемых пробах наблюдается хорошее разделение соответствующих пиков. Таким образом, при определении выхода полимера можно ограничиться определением концентрации растворенного вещества в элюируемых

Таблица 4

Сходимость результатов определения конверсии мономера методом гель-хроматографии при полимеризации 1,1,3,5,7-пентаметил-3,5,7-трифенилциклотетрасилоксана (VI, см. табл. 2)

Введено в колонку реакционной смеси	Получено в результате анализа		Выход полимера, %	Введено в колонку реакционной смеси	Получено в результате анализа		Выход полимера, %
	мономер	полимер			мономер	полимер	
0,0150	0,0084	0,0066	44,0	0,0150	0,0083	0,0067	44,67
0,0150	0,0084	0,0066	44,0	0,0150	0,0086	0,0064	42,67

объемах, содержащих соответственно низкомолекулярные органоциклосилоксаны и высокомолекулярные продукты полимеризации. Величины элюируемых объемов, отбираемых на выходе из колонки, устанавливаются в этом случае по данным предварительной калибровки колонки.

Выводы

1. Показано, что метод гель-хроматографии может быть использован для определения содержания полимера в пробах реакционной смеси при полимеризации высококипящих органоциклосилоксанов.

2. На примере полимеризации октаметилциклотрасилоксана показано, что метод гель-хроматографии дает практически совпадающие результаты с обычно применяемым весовым методом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Анидианов, Г. П. Бочкарева, М. А. Голубенко, Н. П. Гашникова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 664.
2. F. Rodriguez, R. A. Kulakowski, O. K. Clark, Industr. and Engng Chem., 58, 6, 1966; Prod. Res. Development, 5, 121, 1966.
3. J. F. Brown, G. M. F. Slusarczuk, J. Amer. Chem. Soc., 87, 931, 1965.
4. J. C. Moore, J. Polymer Sci., A2, 835, 1964.

DETERMINATION OF COMPOSITION OF THE REACTION MIXTURE IN POLYMERIZATION OF ORGANOCYCLOSILOXANES BY MEANS OF GEL-CHROMATOGRAPHY

*K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, B. G. Zavin,
T. I. Sunekants*

Summary

Gel-chromatographic technique for determination of the polymer content in the reaction mixture at polymerization of high boiling organocyclosiloxanes has been proposed. On the example of octamethylcyclotetrasiloxane polymerization, it has been shown that determination of the polymer yield by this technique practically coincides with usual weight method.
