

УДК 541.(24+64):678.84:539.199

**ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛЮКСАНА НА ИНИЦИATORАХ
РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ**

*Н. В. Перцова, К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова,
С. А. Павлова*

В последнее время в ряде работ [1—4] обсуждалась возможность возникновения вторичных реакций, обусловленных реакцией передачи цепи с разрывом, при анионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (D_4) в присутствии KOH при больших степенях превращения. Активными центрами в таких реакциях служат ионы силанолята калия, образуемые KOH и растущим концом цепи. При температуре реакции активные центры реагируют с —Si—O—Si—связями образовавшихся макромолекул полимера, при этом молекулярно-весовое распределение полимера меняется.

В данной статье обсуждается возможность протекания вторичных реакций за счет передачи цепи с разрывом (ПЦР) при полимеризации D_4 с NaOH и с натриевой солью разветвленного полидиметилсилоксанетрагола [5, 6]. О превращениях полимеров за счет реакций ПЦР мы судили по изменению коэффициента полидисперсности образцов, прогретых в условиях реакции как в присутствии NaOH, так и без него. С целью изучения возможности ПЦР в отсутствие NaOH, т. е. для изучения возможности протекания вторичных реакций только за счет взаимодействия —Si—O—Si—связей между собой был получен полидиметилсилоксан на специально синтезированном инициаторе $(CH_3)_3SiO-[N(CH_3)_4]^+$. Этот инициатор примечателен тем, что при температуре немного выше температуры реакции он разлагается и дальнейшие превращения полимера, если они имеют место, происходят уже без него.

Экспериментальная часть

Полимеризацию D_4 на инициаторе $(CH_3)_3SiO-[N(CH_3)_4]^+$ проводили при 80° в течение 265 мин. (образец П-1), при соотношении 0,3 г инициатора на 100 г мономера (конверсия $\sim 80\%$). Для удаления инициатора из полимера последний прогревали в течение 120 мин. при 130° , затем полимер переосаждали из раствора бензола метанолом и сушили до постоянного веса. Полидиметилсилоксаны П-2, П-3 и П-4 получали, применяя в качестве инициатора реакции NaOH, при соотношении 0,33 г NaOH на 100 г D_4 . Образец П-2 полимеризовали при 130° в течение 58,5 часа; образец П-3 — 125 час., П-4 — 92 час. Полимеры П-2 и П-3 не переосаждали, и дальнейшее прогревание смеси этих полимеров в соотношении 1 : 1 вели при 130° , в течение 18,5 и 50 час. Разветвленный полидиметилсилоксан (образцы П-5 и П-6) был получен полимеризацией D_4 на инициаторе — тетракис-(4-натрийокситетраметилдисилокси)силикан по методике, описанной в [6], нагреванием при 130° в течение 132 и 176,5 час. соответственно (конверсия 46 и 79%). Образец П-6 был расфракционирован на 16 фракций, П-4 — на 8 фракций, П-1 — на 28 фракций дробной экстракцией в системе циклогексан : CCl_4 (3 : 1), осадитель — метанол при 25° .

Вязкость полимеров измеряли в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем в гептане при 25° ; молекулярный вес — светорассеянием на нефелометре под углом 90° в толуоле; $d\eta / dc$ для всех исследованных линейных образцов полидиметилсилоксана в толуоле равен 0,087, для разветвленных образцов — 0,081.

Кривые молекулярно-весового распределения рассчитывали по методу Гостинга [7] из седиментационных кривых, полученных на ультрацентрифуге МОМ-120 при скорости вращения ротора 50 000 об/мин (температура 20° в гептане, концентрация 0,5, 0,75, 0,85 и 1,0 г / 100 мл). Седиментационные кривые, полученные при $c = 1$ г / 100 мл пересчитаны кривые в $dc/dS - S_0$ с помощью установленных нами соотношений $1/S_c = 1/S_0(1 + k_s \cdot c)$, где для линейных образцов полидиметилсилоксана $k_s / [\eta] = 0,88$, а для разветвленных — 2,43. Для получения кривых молекулярно-весового распределения из кривых распределения по контактам седиментации было проведено графическое фракционирование, с использованием найденной зависимости $\Sigma w_i - [\eta]$ (рис. 1) в гептане для образца П-4 и П-6. Для каждого данного S и $[\eta]$ рассчитывали значение $M_{w\eta}$ по формуле Мандельберга

$$M_{w\eta}^{2/3} = \frac{[\eta]^{1/3} \eta_0 N_a S}{\Phi^{1/3} p^{-1} (1 - V_p)},$$

$p^{-1}\Phi^{1/3}$ брали равным $2,5 \cdot 10^6$. Величина $(1 - V_p)$ для линейного образца полидиметилсилоксана в гептане при 20° равна 0,3639, в толуоле — 0,1468, для разветвленного образца в гептане — 0,2627. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе МОМ при режиме нагревания 6 и 9 град/мин на воздухе*.

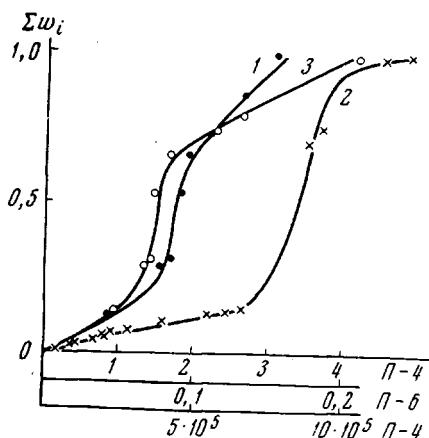


Рис. 1. Интегральные кривые распределения по характеристической вязкости (1, 2) и молекулярным весам $M_{w\eta}$ (3): 1 — П-4; 2 — П-6; 3 — интегральная кривая распределения по молекулярным весам образца П-4

ксаны «звездного» строения (также имели коэффициенты полидисперсности, соответствующие правилу Флори, т. е. $M_w/M_n = 1 + 1/f$, где f — функциональность инициатора. Таким образом, при относительно малых степенях превращения у полидиметилсилоксанов наблюдается распределение по молекулярным весам, соответствующее теории Флори.

Рассмотренные в данной работе полидиметилсилоксаны были получены при степенях превращения более 30%, но метод и условия определения коэффициента полидисперсности были те же, что и в работе [8]. Коэффициенты полидисперсности, как видно из табл. 1, для образцов П-1 — П-4 оказались значительно ниже двух. Для полидиметилсилоксана П-2, степень конверсии которого равна 36,5%, значение $M_w/M_n = 1,19$ при $[\eta] = 0,3$ и $M_w = 76\,000$. При достижении степени конверсии 71,3% $[\eta] = 1,77$, $M_w = 357\,000$ (образец П-3) и величина $M_w/M_n = 1,21$, т. е. несколько увеличивается (табл. 1, рис. 2), причем максимум на дифференциальной кривой смещается в область более высоких молекулярных весов.

Смесь полимеров П-2 и П-3 в соотношении 1 : 1 после прогревания в условиях реакции в течение 18,5 час. имела значение $M_w/M_n = 1,23$, а после прогревания в течение 50 час. величина M_w/M_n изменилась до 1,18 при общем увеличении вязкости и M_w полимера. Значение величины $(1 - V_p)$ в толуоле для полидиметилсилоксанов П-1 — П-4 до и после прогревания полимера в течение 50 час. не изменилось и оставалось равным 0,1468, т. е. не наблюдалось ощутимого изменения структуры макромолекулы. Однако наблюдаемое относительное уменьшение значения полидисперсности после прогревания смеси в течение 50 час., вероятно, можно объяснить возникновением вторичных процессов при больших степенях превращения поли-

* Авторы выражают благодарность И. В. Журавлевой и В. В. Холмогоровой за снятие термогравиметрических кривых.

Обсуждение результатов

При анионной полимеризации D_4 в присутствии NaOH или монофункциональных силанолятов натрия при малых степенях превращения (до 30%), как было показано ранее [8], значение полидисперсности $M_w/M_n = 2$. В этой же работе было показано, что разветвленные полидиметилсило-

ксаны при малых степенях превращения

имели коэффициенты полидисперсности, соответствующие правилу Флори,

т. е. $M_w/M_n = 1 + 1/f$, где f — функциональность инициатора. Таким об-

разом, при относительно малых степенях превращения у полидиметилси-

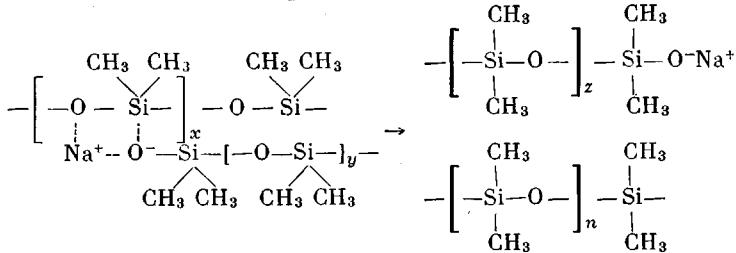
локсанов наблюдается распределение по молекулярным весам, соответст-

вующее теории Флори.

Рассмотренные в данной работе полидиметилсилоксаны были получены при степенях превращения более 30%, но метод и условия определения коэффициента полидисперсности были те же, что и в работе [8]. Коэффициенты полидисперсности, как видно из табл. 1, для образцов П-1 — П-4 оказались значительно ниже двух. Для полидиметилсилоксана П-2, степень конверсии которого равна 36,5%, значение $M_w/M_n = 1,19$ при $[\eta] = 0,3$ и $M_w = 76\,000$. При достижении степени конверсии 71,3% $[\eta] = 1,77$, $M_w = 357\,000$ (образец П-3) и величина $M_w/M_n = 1,21$, т. е. несколько увеличивается (табл. 1, рис. 2), причем максимум на дифференциальной кривой смещается в область более высоких молекулярных весов.

Смесь полимеров П-2 и П-3 в соотношении 1 : 1 после прогревания в условиях реакции в течение 18,5 час. имела значение $M_w/M_n = 1,23$, а после прогревания в течение 50 час. величина M_w/M_n изменилась до 1,18 при общем увеличении вязкости и M_w полимера. Значение величины $(1 - V_p)$ в толуоле для полидиметилсилоксанов П-1 — П-4 до и после прогревания полимера в течение 50 час. не изменилось и оставалось равным 0,1468, т. е. не наблюдалось ощутимого изменения структуры макромолекулы. Однако наблюдаемое относительное уменьшение значения полидисперсности после прогревания смеси в течение 50 час., вероятно, можно объяснить возникновением вторичных процессов при больших степенях превращения поли-

мера и, в частности, реакциями, обусловленными ПЦР [9, 10], протекающими между $-Si-O-Si-$ -связями «мертвой» цепи и концами растущей цепи. Схематично это можно представить следующим образом:



Однако не исключена возможность протекания и других видов вторичных процессов, а именно, частичное сшивание и разветвление по концевым группам.

Применение аммонийного инициатора позволило вести реакцию полимеризации в относительно мягких условиях. Уже за 265 мин. при 80° был получен полидиметилсилоxан П-1 с $[\eta] = 1,25$ и степенью конверсии 61 %. Присутствие инициатора $(CH_3)_3SiON(CH_3)_4$ в полимере, как показали термогравиметрические исследования, не влияет на термическую устойчивость полидиметилсилоxана (рис. 3). При температуре $\sim 100^\circ$ инициатор начинает разлагаться. Как видно из рис. 3, а, температура начала разложения образца П-1 совпадает с температурой разложения образца П-3, из которого удален инициатор реакции ($NaOH$). Если $NaOH$ присутствует в полидиметилсилоxане, то, как видно из рис. 3, б (кривая 4), температура начала разложения полимера сдвигается в область более низких температур.

После прогревания при 130° в течение 120 мин. (рис. 3, а) образец П-1 не содержит инициатора. Такой прогретый полидиметилсилоxан (табл. 1, рис. 4) — П-1 имел узкое молекулярно-весовое распределение ($M_w / M_n = 1,11$). Дальнейшее прогревание П-1 в условиях реакции (80°) в течение 18 и 50 час. практически не изменило значения M_w / M_n . Это может быть объяснено тем, что в отсутствие активных концевых групп не протекают реакции, обусловленные ПЦР.

При полимеризации D_4 на четырехфункциональном натриевом инициаторе общего строения $Si[OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2ONa]_4$ при степенях превра-

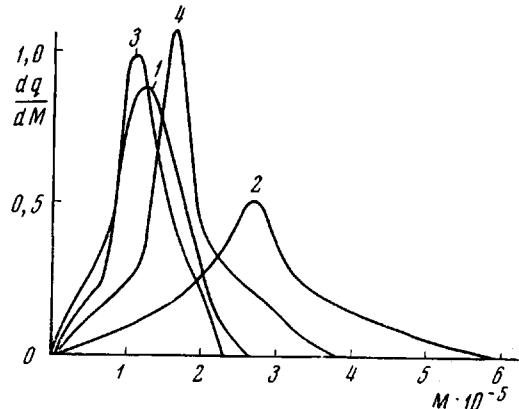


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам линейного полидиметилсилоxана:

1 — П-2; 2 — П-3; 3, 4 — П-2 + П-3; смесь прогрета 18,5 (3) и 50 час. (4)

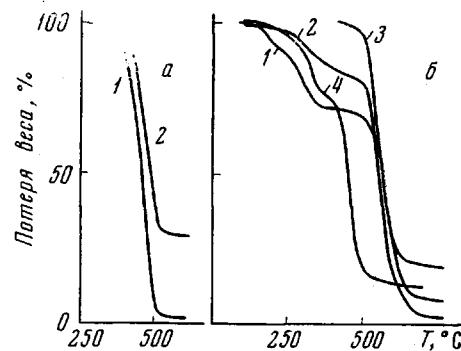


Рис. 3. Кривые ТГА линейного полидиметилсилоxана:

а: 1 — П-3 и 2 — П-1 с удаленным инициатором; б: 1 — П-1, $[\eta] 0,975$; 2 — П-2, $[\eta] 1,250$; 3 — П-3 (из полимера удален инициатор); 4 — П-3 с неудаленным инициатором. Скорость нагревания образца 900 град/100 мин

щения более 30 %, как видно из табл. 2, число центров ветвления в макромолекуле становится в среднем больше одного. При степенях конверсии 46 (образец П-5) и 79 % (образец П-6) $g^w = \frac{[\eta]_p}{[\eta]_n} \approx 0,55$, что, согласно [11], соответствует $m \sim 15$, (m — среднее число ветвлений на макромоле-

Таблица 1

Гидродинамические параметры линейного полидиметилсилоксана

Тип полимера	$[\eta]$ (гептан)	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_w \cdot 10^{-3}$ (свето- рассея- нием)
Инициатор NaOH					
П-2	0,300	137,8	116,1	1,19	117,9
П-3	0,770	294,45	243,1	1,21	357,1
П-2 + П-3 (механическая смесь 1 : 1)	0,972	216,1	157,1	1,37	250
То же, прогрета 18,5 час.	0,467	122,3	99,7	1,28	142,8
» прогрета 50 час.	0,925	187,15	158,2	1,18	222
Инициатор — триметилсиланолят тетраметиламмония					
П-1 исходный	1,25	173,35	146	1,19	—
П-1, прогрет 18 час.	1,23	173,35	144,3	1,20	—
П-1, прогрет 50 час.	1,18	150,5	126	1,19	—

кулу). Значение m для каждой данной величины молекулярного веса было рассчитано из уравнения Марка — Хаувинка, константы которого найдены нами для линейного образца полидиметилсилоксана (П-4) в гептане при 25°: $[\eta] = 1,207 \cdot 10^{-4} M^{0.74}$. Однако, как было показано в [5], в таких звездных полидиметилсилоксанах ($f = 4$, конверсия 62 %), в определенном диапазоне молекулярных весов имеются регулярно построенные четырехфункциональные звездные макромолекулы с $m = 1$. С увеличением молекулярного веса фракций регулярность четырехзвездной структуры нарушается и m возрастает. При этом среднее значение m для нефракционированного образца также больше единицы.

Таблица 2

Гидродинамические параметры разветвленного полидиметилсилоксана

Мол. вес	$[\eta]_p$	$[\eta]_n$	$[\eta]_p/[\eta]_n$	m
48 500	0,195	0,380	0,544	~ 15
66 700	0,253	0,453	0,588	~ 15
95 300	0,205	0,590	0,347	> 25

Увеличение молекулярного веса при постоянном m и возрастающей конверсии, вероятно, может быть объяснено просто ростом макромолекул без каких-либо межмолекулярных реакций.

Если активные концы у разветвленных макромолекул полимера «закрыть» переосаждением полимера из бензола метанолом с добавлением $(CH_3)_3SiCl$ в соотношении 1 моль соли на 4 моля $(CH_3)_3SiCl$, то последующее нагревание смеси полимера П-5 и П-6 в соотношении 1 : 1 (после того, как непрореагировавший мономер удален) в течение 50 час. приводит к

далнейшему росту разветвленности и m становится больше 25 (табл. 2). Значение полидисперсности увеличивается и становится равным 1,68; максимум на дифференциальной кривой смещается в область более низких молекулярных весов, а высокомолекулярный хвост удлиняется (рис. 5). Все это свидетельствует о протекании межмолекулярных реакций, а именно

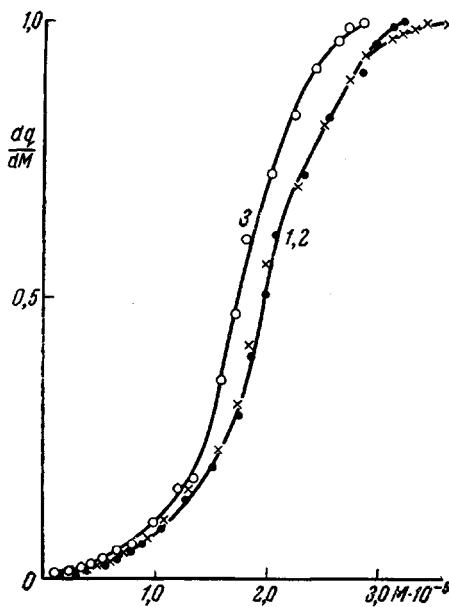


Рис. 4. Интегральные кривые распределения по молекулярным весам линейного полидиметилсилоxана:
1 — П-1; 2 — П-1 (прогрет 18 час.); 3 — П-2
(прогрет 50 час.)

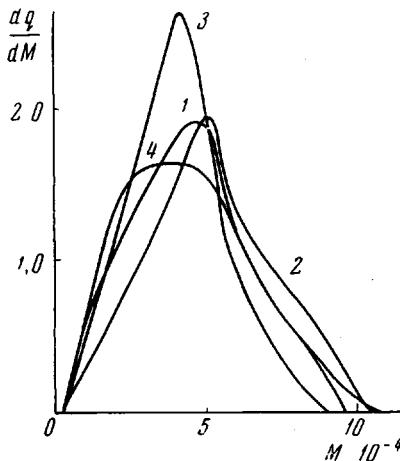


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам разветвленного полидиметилсилоxана:
1 — П-5; 2 — П-6; 3, 4 — П-5 + П-6; смесь прогрета 18 (3) и 50 час. (4)

реакций, обусловленных ПЦР и передачей цепи без разрыва. В данной смеси путем удаления непрореагировавшего мономера мы имитировали условия 100 %-ной конверсии. Тот факт, что в этих условиях все же имеют

Таблица 3

Гидродинамические параметры разветвленного полидиметилсилоxана

Тип полимера	$[n]$ (гептан)	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_n \cdot 10^{-3}$ (свето- рассея- нием)
П-5	0,195	46,5	35,4	1,31	48,5
П-6	0,253	52,1	40,9	1,27	66,7
П-5 + П-6 (механическая смесь 1 : 1)	0,218	68	54,1	1,26 (1,20) *	62,5
То же, прогрета 18 час.	0,166	43,4	35,3	1,23	30
» прогрета 50 час.	0,205	44,3	26,3	1,68	59,8

* 1,20 — рассчитанное значение.

место межмолекулярные реакции, по-видимому, можно объяснить только тем, что не удалось полностью удалить инициатор.

Следует заметить, что в данной работе при обсуждении характера протекания вторичных реакций мы можем говорить об относительных изменениях коэффициентов полидисперсности, так как диффузионное уширение

ние в нашем случае соизмеримо с уширением за счет полидисперсности — форма кривой распределения по константам седиментации, как правило, имеет характер гауссовой кривой, полученной только за счет диффузии. Однако характер относительных изменений коэффициента полидисперсности для данного исследования кажется надежным доказательством наличия вторичных процессов, обусловленных ПЦР при анионной полимеризации D_4 на щелочных инициаторах, и отсутствия таковых при полимеризации на аммонийном инициаторе с последующим удалением его из сферы реакции. Кроме того, абсолютное значение коэффициента полидисперсности, полученное из данных фракционирования образца П-4 (конверсия 55,4%), как видно из табл. 1 и рис. 1, меньше двух (1,35).

Выводы

1. По изменению характера молекулярно-весового распределения сделано заключение, что при полимеризации октаметилциклотрасилюксана на инициаторе NaOH при глубоких степенях превращения протекают вторичные процессы, обусловленные передачей цепи с разрывом.

2. При полимеризации на инициаторе $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-[N(\text{CH}_3)_4]^+$ и последующем удалении его из сферы реакции при глубоких степенях превращения вторичные процессы, обусловленные передачей цепи с разрывом, отсутствуют.

3. При полимеризации октаметилциклотрасилюксана на четырехфункциональном звездном натриевом инициаторе при степенях превращения выше 70% звездность структуры нарушается.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Давыдова, Н. А. Правикова, Т. А. Якушина, В. И. Яковлева, Высокомолек. соед., 8, 436, 1966.
2. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, Высокомолек. соед., А10, 401, 1968.
3. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, И. А. Грязных, Высокомолек. соед., А9, 2226, 1967.
4. М. Кучера, М. Елипек, Высокомолек. соед., 2, 1860, 1960.
5. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Н. В. Перцова, Высокомолек. соед., А10, 46, 1968.
6. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Н. В. Перцова, Труды конференции по новым кремнийорганическим соединениям, НИИТЭХим, 1966, вып. 4, стр. 60; К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Ж. неорганич. химии, 12, 2261, 1967.
7. G. Gosting. J. Amer. Chem. Soc., 74, 1548, 1952.
8. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Б. Г. Завин, Высокомолек. соед., Б10, 16, 1968.
9. Ал. Ал. Берлин, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б9, 61, 1967.
10. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. Е. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 154, 1965.
11. B. Zimm, R. Kill, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.

CHANGES IN MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYOCTAMETHYLCYCLOTETRA-SILOXANE OBTAINED WITH INITIATORS OF DIFFERENT STRUCTURE

N. V. Pertsova, K. A. Andrianov, T. I. Tverdoxhlebova, S. A. Pavlova
Summary

Polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane with mono- and trisodium initiators up to 30% conversion results in the polymers with «genuine» most probable molecular-weight distribution. The secondary processes (chain transfer with rapture) start at the higher conversions. In polydimethylsiloxane prepared on trifunctional initiator growth of branching and of M_w/M_n occur. At polymerization on $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-[N(\text{CH}_3)_4]^+$ with following separation of the catalyst from the reaction zone, the secondary reactions are not observed.