

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XIV

№ 5

1972

УДК 541.64:542.952:547.1'128

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКТАМЕТИЛ-
И ОКТАФЕНИЛЦИКЛОТЕРАСИЛЮКСАНОВ

К. А. Андрианов, Б. Г. Зазин, Г. Ф. Саблина

В последнее время возрастает интерес к синтезу линейных полиорганосилоксанических сополимеров, содержащих дифенилсилоксановые звенья в основной цепи [1, 2]. Важнейшим методом синтеза таких сополимеров является реакция анионной сополимеризации соответствующих органоцикlosилоксанов с дифенилцикlosилоксантами, и в частности сополимеризация октафенил- (ОФЦТС) и октаметилциклотрасилоксана (ОМЦТС). Однако до настоящего времени анионная сополимеризация ОФЦТС и ОМЦТС изучена мало. За исключением работы [2], где с помощью дилатометрического метода исследована сополимеризация указанных мономеров при невысоких мольных соотношениях ОФЦТС : ОМЦТС (доля ОФЦТС в исходной смеси не превышала 20 мол. %), других работ по кинетике этой реакции не появлялось. Между тем изучение этой реакции в более широком диапазоне соотношений ОФЦТС : ОМЦТС представляет значительный интерес по целому ряду причин. В частности, исследование закономерностей анионной сополимеризации ОМЦТС и ОФЦТС необходимо для направленного синтеза полимеров диметил(дифенил)силоксанового ряда заданного состава и молекулярного веса. Кроме того, изучение кинетики процесса и состава продуктов, образующихся при разных глубинах превращения, позволяет оценить относительную реакционную способность каждого из мономеров, а также роль вторичных реакций на разных стадиях сополимеризации. Как известно, наиболее распространенным методом определения относительной реакционной способности мономеров в реакциях сополимеризации является графический метод Майо и Льюиса, широко применяемый также и при анализе сополимеризации органоцикlosилоксанов [3—5].

Цель настоящей работы — рассмотрение кинетики сополимеризации ОФЦТС с ОМЦТС в широком интервале соотношений мономеров, а также оценка применимости уравнения Майо и Льюиса к определению относительной реакционной способности обоих мономеров в реакции ионной сополимеризации этих органоцикlosилоксанов.

До последнего времени изучение сополимеризации ОФЦТС и ОМЦТС тормозилось отсутствием надежного метода определения состава реакционной смеси на различных стадиях процесса, поскольку отделение высококипящих дифенилцикlosилоксанов от сополимера представляет значительные трудности. Выделение полимера методом пересаждения сопровождается значительными потерями вследствие повышенной растворимости фенилсилоксанов в обычных осадителях. Поэтому нами была разработана специальная методика определения состава реакционной смеси с помощью гель-хроматографии, позволяющая не только определить выход сополимера, но также разделить высококипящие дифенилцикlosилоксаны и ОФЦТС от непрореагировавшего ОМЦТС.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию проводили в блоке при 160° в присутствии 0,2 вес. % бис-(калийокси)тетрафенилдисилоксана в роли инициатора. Отбираемые по ходу процесса пробы растворяли в бензole до рабочей концентрации 1 г/100 мл, после чего немедленно определяли выход полимера и низкомолекулярных фракций методом гель-хроматографии. Хроматографирование проводили на колонке диаметром 10 мм и высотой 1200 мм с насадкой из сополимера стирола с дивинилбензолом (2 мол. % дивинилбензола). Элюентом служил перегнанный бензол. Колонку предварительно калибровали чистыми ОМЦТС, ОФЦТС, а также дважды переосажденными и свободными от низкомолекулярных примесей образцами промышенного полидиметилсилоксанового

каучука СКТ и сополимеров полидиметилполидифенилсилоксанового ряда различного молекулярного веса ($1 \cdot 10^4$ — $4,5 \cdot 10^5$). Рабочий объем пробы составлял 2 мл. Выход фракций определяли после удаления растворителя и длительного вакуумирования при $80^\circ/1$ мм до постоянного веса (точность 10^{-4} г).

Состав получаемых фракций определяли методом ЯМР — Н'-спектроскопии на спектрометре Perkin — Elmer R-12 (рабочая частота 60 Мгц) по соотношению интегральных интенсивностей поглощения протонов метильных и фенильных групп.

Полученные результаты по выходу и составу сополимера далее использовали для графического определения параметров r_1 и r_2 по способу Майо и Льюиса.

Результаты и их обсуждение

При исследовании кинетики сополимеризации было обнаружено, что скорость образования, а также равновесный выход сополимеров закономерно уменьшаются с увеличением мольного содержания ОФЦС в исходной смеси (рис. 1 и 2). Интересно отметить, что при этом также уменьша-

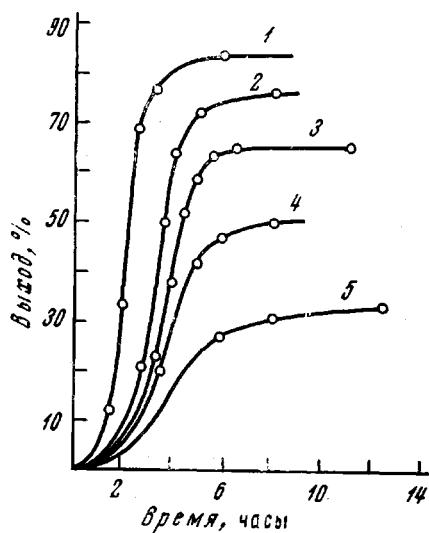


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров от времени полимеризации при мольном соотношении ОФЦС : ОМЦС в исходной смеси 0,1 : 0,9 (1); 0,3 : 0,7 (2); 0,4 : 0,6 (3); 0,6 : 0,4 (4) и 0,7 : 0,3 (5)

Рис. 2. Зависимость равновесного выхода сополимеров от состава исходной смеси

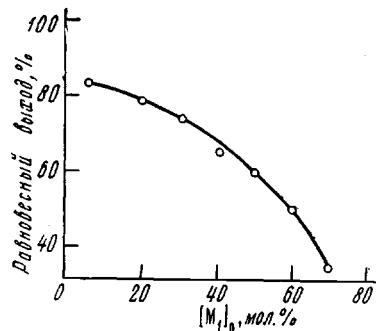


Рис. 2

ется вязкость образующихся сополимеров [1]. Из рис. 2 видно, что при увеличении мольного содержания ОФЦС (M_1) с 10 до 70% равновесный выход сополимеров падает с 82—85 до 30—35%. Уменьшение равновесного выхода сополимеров сопровождается соответствующим возрастанием выхода низкомолекулярных фракций.

Во всех случаях в ходе сополимеризации наблюдается постепенное изменение состава сополимера, а также низкомолекулярных фракций. На рис. 3, а представлено изменение содержания $(C_6H_5)_2SiO$ -звеньев m_1 в сополимере (по данным ПМР) в процессе сополимеризации для смесей различного состава. Видно, что при всех соотношениях ОФЦС : ОМЦС полимеры, образующиеся на начальных стадиях превращения обогащены $(C_6H_5)_2SiO$ -звеньями. Однако даже на начальных стадиях наблюдается полимеризация ОМЦС и включение диметилсилоксанных звеньев в цепь сополимера.

Содержание звеньев $(CH_3)_2SiO$, мол. %:

в исходной смеси	80,0	60,0	40,0
в сополимере	50,1	36,4	16,0
Выход сополимера, вес. %	13,0	19,0	13,0

Так, в системе, содержащей 20 мол. % ОФЦС, сополимер, образующийся при конверсии 13%, уже содержит 50 мол. % $(CH_3)_2SiO$ -звеньев.

Даже при сополимеризации смесей, сильно обогащенных ОФЦС, сополимеры, образующиеся при той же глубине превращения ($\sim 13\%$), все же содержат $\sim 16\%$ диметилсилоксановых звеньев. Таким образом, встречающееся в литературе [2] утверждение о том, что при сополимеризации ОФЦС с ОМЦС в начальных стадиях полимеризуется исключительно ОФЦС и лишь после его израсходования начинается полимеризация ОМЦС, нашими данными не подтверждается. Контрольные опыты на смесях, содержащих более 90 мол.% ОФЦС, а также на чистом ОФЦС

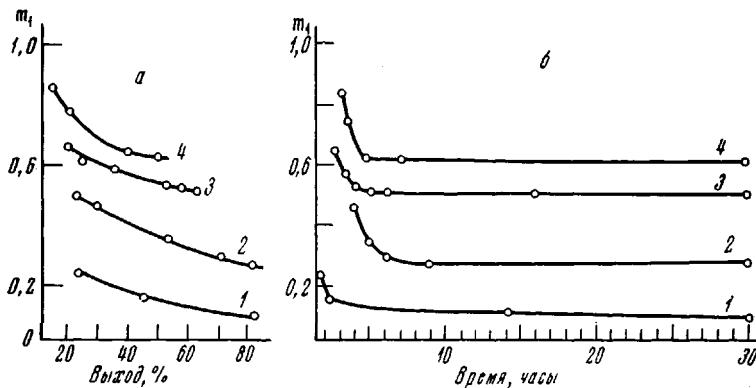
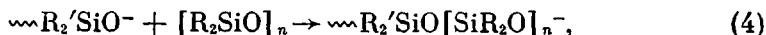
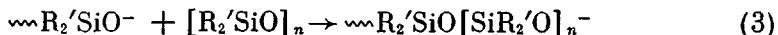


Рис. 3. Изменение состава сополимеров в зависимости от выхода (а) и от времени полимеризации (б) при мольном соотношении ОФЦС : ОМЦС 0,1 : 0,9 (1); 0,3 : 0,7 (2); 0,5 : 0,5 (3) и 0,6 : 0,4 (4)

показали полное отсутствие полимеризации в процессе выдерживания при 160° даже в течение длительного времени.

Таким образом, тенденция ОФЦС к гомополимеризации весьма незначительна, что подтверждается также результатами, приведенными на рис. 2. Описанная в [2] полимеризация ОФЦС при 230° с участием KOH в роли инициатора, вероятно, протекает благодаря побочным реакциям отрыва органического обрамления при атомах кремния, сопровождающимся выделением бензола. Как известно, побочные реакции в случае дифенилдигидроксисилана протекают с высокой скоростью даже при 130° [6].

Реакции роста цепи при сополимеризации органоциклоксилоксанов обычно выражают следующей схемой:



где $R = -CH_3$, $R' = -C_6H_5$, $m = n = 4$.

Однако при сополимеризации органоциклоксилоксанов параллельно с реакциями роста цепи возможны следующие элементарные процессы передачи цепи на полимер, сопровождающиеся разрывом связей $-Si-O-Si-$:



При учете возможности протекания реакций передачи цепи с разрывом связей SiOSi определение констант сополимеризации по методу Майо и Льюиса возможно только в том случае, когда скорости реакции передачи цепи сравнительно невелики по сравнению со скоростями роста цепи. Однако при интенсивной реакции передачи цепи с разрывом обычно применяемый при оценке реакционной способности органоцикlosилоксанов метод Майо и Льюиса может оказаться неприменимым, поскольку реакции (5) — (7) приводят к замене одного активного центра другим, т. е. к изменению соотношения активных центров. Отметим в этой связи, что обра-

Таблица 1
Изменение состава низкомолекулярных фракций с конверсией

Мольное соотношение ОФЦС : ОМЦС в исходной смеси	Выход полимера, %	A *, %	B **, %	B ***, %	Содержание звеньев $(CH_3)_2SiO$ в B, мол. %
0,3:0,7	2,0	98,0	64,0	34,0	0,17
	4,5	95,5	41,5	54,0	0,20
	9,5	90,5	38,5	52,0	0,21
	28,5	71,5	38,0	33,5	0,37
	32,5	47,5	27,5	20,0	0,50
	80,5	19,5	4,5	15,0	0,56
0,5:0,5	17,5	82,5	18,5	64,0	0,23
	23,0	77,0	23,5	53,5	0,25
	34,0	66,0	7,0	59,0	0,30
	51,0	49,0	6,5	42,5	0,32
	60,0	40,0	2,0	38,0	0,37

* А — общий выход органоцикlosилоксанов. ** Б — выход $[(CH_3)_2SiO]_n$. *** В — выход непрореагированного $[(CH_3)_2SiO]_n$ и высококипящих продуктов деполимеризации.

тимый (равновесный) характер полимеризации органоцикlosилоксанов удобно рассматривать как частный случай проявления передачи цепи на полимер, т. е. передачу цепи путем внутримолекулярного взаимодействия [7].

Согласно литературным данным [8], при анионной полимеризации метилфенилциклотрасилоксанов состава A_nD_{4-n} (где А и Д — звенья $CH_3(C_6H_5)SiO$ — и $(CH_3)_2SiO$ — соответственно) вплоть до конверсии порядка ~30% в реакционной массе отсутствуют другие цикlosилоксаны, кроме исходного мономера, что, как будто, свидетельствует об отсутствии реакций деполимеризации на начальных стадиях процесса полимеризации.

Для оценки роли реакций передачи цепи и их вклада в общую картину сополимеризации нами было предпринято изучение состава низкомолекулярных фракций на различных стадиях процесса, в том числе в начальных, когда выход полимера незначителен (менее 10%). Можно было бы ожидать, что передача цепи в этих условиях будет идти с незначительной скоростью. В этом случае низкомолекулярные органоцикlosилоксаны должны представлять собой смесь исходных ОФЦС и ОМЦС. При наличии же интенсивной реакции передачи цепи с разрывом уже на начальных стадиях сополимеризации в системе должны образовываться диметилдифенилцикlosилоксаны смешанного строения.

Результаты определения состава низкомолекулярных органоцикlosилоксанов приведены в табл. 1, из которой видно, что даже в начальной стадии процесса в системе наряду с исходными ОМЦС и ОФЦС появляются высококипящие цикlosилоксаны смешанного состава.

Другими словами, реакции передачи цепи протекают приблизительно с такой же скоростью, что и реакции роста цепи. Поэтому при определе-

нии констант сополимеризации по методу Майо и Льюиса возникает значительная неопределенность, так как получаемые величины r_1 и r_2 могут изменяться в широких пределах, в зависимости от глубины конверсии исходных мономеров.

Нами были определены значения констант r_1 и r_2 в системе ОФЦС — ОМЦС при различных степенях превращения — 20—30* и 50—60%

Таблица 2

Сополимеризация ОФЦС (M_1) с ОМЦС (M_2)

Содержание мономеров в исходной смеси, мол. доли		Выход полимера, %	Отношение $(C_6H_5)_2SiO/(CH_3)_2SiO$ по данным ПМР	Количество непрореагированного мономера, мол. доли	
M_1	M_2			M_1	M_2
0,101	0,899	44,5	0,187	0,031	0,524
0,201	0,799	53,0	0,360	0,058	0,409
0,297	0,703	51,0	0,579	0,121	0,379
0,388	0,612	64,0	0,666	0,132	0,228
0,738	0,262	33,0	1,569	0,535	0,135
0,200	0,800	27,5	0,663	0,090	0,635
0,306	0,694	22,0	0,966	0,197	0,582
0,503	0,497	34,0	1,370	0,307	0,353

(рис. 4). Результаты определения состава сополимеров и полученные параметры сополимеризации приведены в табл. 2 и 3.

Оказалось, что в зависимости от степени превращения соотношение между величинами r_1 и r_2 существенно меняется. Таким образом, приме-

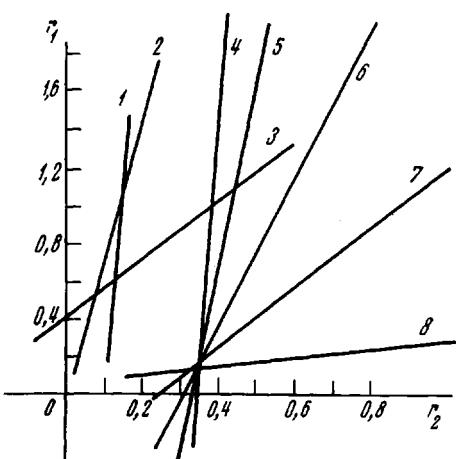


Рис. 4

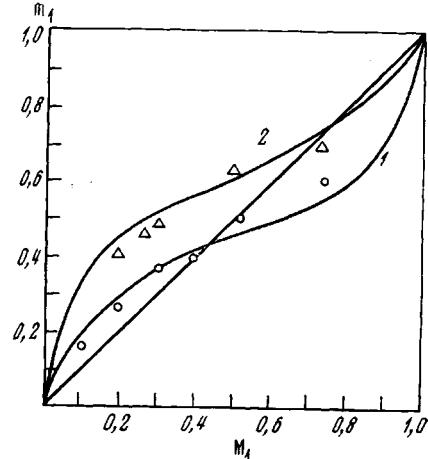


Рис. 5

Рис. 4. Выход полимера 20—30 (1—3) и 50—60% (4—8). Решение уравнения сополимеризации при мольном соотношении ОФЦС : ОМЦС 0,1 : 0,9 (1, 4); 0,3 : 0,7 (2, 6); 0,5 : 0,5 (3); 0,2 : 0,8 (5); 0,4 : 0,6 (7); 0,7 : 0,8 (8)

Рис. 5. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при выходе полимера 50—60 (1) и 20—30% (2)

нение метода Майо и Льюиса к анализу относительной реакционной способности различных органоциклоксилоксанов [5, 6] в реакциях ионной сополимеризации без учета влияния реакций передачи цепи на полимер не

* При конверсии ниже 20% реакционная смесь является гетерогенной, особенно при высоком содержании ОФЦС в исходной смеси.

является строгим и позволяет проводить лишь качественное, но не количественное сравнение относительной реакционноспособности.

Анализ полученных величин r_1 и r_2 указывает на то, что в системе ОФЦС — ОМЦС проявляется заметная склонность к чередованию звеньев в цепи сополимера. Произведение $r_1 \cdot r_2$ независимо от глубины превращения составляет 0,06—0,09. Вероятно, это вызвано тем обстоятельством, что атомы кремния в ОФЦС более чувствительны к нуклеофильной атаке, по сравнению с ОМЦС, тогда как анион $\sim(C_6H_5)_2SiO^-$ является менее реакционноспособным, чем анион $\sim(CH_3)_2SiO^-$.

Теоретический анализ зависимости состава сополимера от состава исходной смеси для систем, в которых протекает передача цепи с разрывом, выполнен Ениколопяном с сотр. [7]. Было показано, что характерной особенностью таких систем является зависимость положения точки пересечения кривой состава сополимера с линией азеотропного состава от глубины превращения сомономеров.

На рис. 5 представлены зависимости состава сополимера от состава исходной смеси, рассчитанные на основании найденных величин r_1 и r_2 , а также экспериментально найденные составы сополимеров. Положение точки пересечения кривых с линией азеотропного состава существенно меняется с конверсией, при которой определялись значения r_1 и r_2 . Таким образом, полученные результаты являются экспериментальным подтверждением справедливости соотношений, теоретически рассмотренных в [7], и свидетельствуют о том, что метод Майо и Льюиса не может служить основой для количественной оценки относительной реакционной способности органоцикlosилоксанов в реакциях ионной сополимеризации.

Выводы

1. Изучена сополимеризация октафенил- (ОФЦС) и октаметилциклотетрасилоксанов (ОМЦС) в широком интервале соотношений исходных мономеров. Определены выход и состав сополимеров и низкомолекулярных продуктов, образующихся на различных стадиях сополимеризации.

2. Определены кажущиеся константы сополимеризации r_1 и r_2 при различной конверсии исходных мономеров. Отмечено, что в системе ОФЦС — ОМЦС наблюдается склонность к чередованию звеньев в цепи сополимера.

3. Показано, что реакции передачи цепи на полимер протекают с заметной скоростью уже на ранних стадиях сополимеризации. Вследствие этого соотношение между найденными параметрами r_1 и r_2 , определенными по методу Майо и Льюиса, существенным образом меняется в зависимости от конверсии системы.

4. Наличие реакций передачи цепи ограничивает применимость метода Майо и Льюиса для количественной оценки относительной активности органоцикlosилоксанов в реакциях ионной сополимеризации.

Институт элементоорганических
соединений АН ССР

Поступила в редакцию
11 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, И. К. Кузнецова и др., Высокомолек. соед., А12, 1268, 1970.
2. З. Лайта, М. Елинецк, Высокомолек. соед., 5, 1268, 1963.
3. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., 142, 297, 1960.
4. M. Jelinek, Z. Laita, M. Kucera, J. Polymer Sci., C16, 431, 1967.

5. В. О. Рейхсфельд, А. Г. Иванова, Высокомолек. соед., 4, 1739, 1962.
 6. А. И. Петрашко, Докл. АН СССР, 180, 1116, 1968.
 7. Н. С. Ениколопян, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966, стр. 431.
 8. С. Н. Борисов, Т. В. Курлова, Ю. А. Южелевский, Е. А. Чернышев, Высокомолек. соед., А12, 332, 1970.
-

ANIONIC COPOLYMERIZATION OF OCTAMETHYL AND OCTAPHENYLCYCLOTETRAKSILOXANE

K. A. Andrianov, B. G. Zavin, G. F. Sablina

S u m m a r y

The bulk copolymerization of octamethyl- and octaphenylcyclotetrasiloxane with the use of potassium dihydroxy tetraphenyldisiloxane as an initiator has been studied in a wide range of the starting comonomers ratios. It has been shown that even at the initial copolymerization stages chain transfer reactions with scission occur in the system at an appreciable rate. The copolymerization constants r_1 and r_2 have been determined at various conversion degrees of starting reagents. The ratio r_1 / r_2 changes significantly with the change of conversion degree. Therefore the Mayo — Lewis method cannot be used for quantitative estimation of the relative reactivities of organocyclosiloxanes in reactions of ionic copolymerization.
