

УДК 541.64:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ
МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ

*К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин,
Г. Ф. Саблина*

Метод гель-хроматографии получил широкое распространение для определения фракционного состава и анализа молекулярно-весового распределения полимеров [4, 2]. В последнее время этот метод начинает использоваться также и для определения состава реакционной смеси на различных стадиях процесса полимеризации и для контроля глубины превращения мономеров [3—6]. Это объясняется рядом преимуществ гель-хроматографии в сравнении с другими методами, например дилатометрическим, импульсным ультразвуковым, вискозиметрическим или методом газожидкостной хроматографии. В отличие от наиболее перспективного из них — метода газожидкостной хроматографии — метод гель-хроматографии свободен от ограничений, налагаемых высокими температурами кипения исходных соединений. Это обстоятельство особенно важно для кремнийорганических циклических мономеров, большинство из которых являются высококипящими веществами. Существенными преимуществами являются также высокая универсальность метода в сочетании со сравнительной экспериментальной простотой и малыми затратами времени для проведения анализа.

Впервые применение гель-хроматографии для изучения кинетики гомополимеризации органоциклоксилоксанов было описано в работе [7]. Существует необходимость в дальнейшем развитии этого метода и применении его к реакциям сополимеризации органоциклоксилоксанов.

Как известно, ионная сополимеризация органоциклоксилоксанов является важнейшим методом получения линейных кремнийорганических полимеров различного состава. Однако исследования в этой области в значительной мере тормозятся отсутствием надежного метода определения состава реакционной смеси на различных этапах сополимеризации.

При ионной сополимеризации органоциклоксилоксанов паряду с раскрытием циклов и образованием макромолекул протекают также реакции передачи цепи с разрывом связей Si—O—Si, приводящие к значительному усложнению состава реакционной смеси. Результат этих реакций проявляется в том, что в системе паряду с макромолекулами и исходными мономерами появляется большое число различных органоциклоксилоксанов смешанного строения.

По мере расходования мономеров непрерывно меняется соотношение между отдельными компонентами смеси, а также химический состав макромолекул и низкомолекулярных органоциклоксилоксанов.

Метод гель-хроматографии позволяет проследить изменение выхода полимера и содержание низкомолекулярных веществ во времени. При preparативной гель-хроматографии можно накопить необходимые функции в количествах, достаточных для исследования их состава. Таким образом, сочетание гель-хроматографии с известными аналитическими методами позволяет подробно изучить кинетику и относительную реакционноспособность органоциклоксилоксанов в реакциях сополимеризации.

Цель настоящей работы — разработка такого метода применительно к сополимеризации октаметил- и октафенилциклотрасилоксанов.

С небольшими видоизменениями указанную методику можно применять и для изучения других реакций получения полимеров.

Экспериментальная часть

В качестве пасадки в работе использовали сополимер стирола с 2 мол.% дивинилбензола, полученный сuspензионной полимеризацией. Элюентом служил перегнанный бензол. Набухаемость выбранного геля в бензole, определенная статическим методом (по привесу образцов после выдерживания их в растворителе 2–3 суток), составляла 5,35 г бензола на 1 г сухого геля. Хроматографирование проводили в колонке диаметром 10 мм и высотой 120 см. Свободный объем колонки составлял 20,0 мл. Определение элюентного объема V_e , а также построение хроматографических кривых проводили по методике [7]. Для калибровки колонки и определения оптимальных условий хроматографирования примеряли октафенилциклотрасилюксан (ОФЦТС) (т. пл. 200,5–201,0°), а также дважды переосажденные и свободные от низкомолекулярных примесей образцы СКТВ-1 ($M_w = 4,5 \cdot 10^6$) и полидиметил(полидифенил)силоxановые сополимеры различного молекулярного веса (от 1·10⁴ до 3,5·10⁵), в которых содержание дифенилсилоxановых звеньев составляло 20–70 мол.%. Сополимеризацию октаметилциклотрасилюксана (ОМЦТС) с ОФЦТС проводили при 140–160° в присутствии 0,1 вес.% дикалиевой соли тетрафенилдисилоксандиола-1,3 без растворителя в инертной атмосфере. Пробы, отбираемые в ходе сополимеризации, растворяли в бензole до рабочей концентрации 1–2 г/100 мл, после чего анализировали их на колонке. Рабочий объем пробы составлял 2 мл. Выход фракций определяли после удаления растворителя и длительного вакуумирования при 80°/1 мм взвешиванием на аналитических весах.

Состав полученных фракций [содержание групп $(CH_3)_2SiO$ и $(C_6H_5)_2SiO$] определяли методом ЯМР-Н¹* на спектрометре Perkin—Elmer R-12 с рабочей частотой 60 МГц по соотношению интегральных интенсивностей поглощения протонов метильных и фенильных групп [8, 9].

Обсуждение результатов

В изучаемой системе最难分离的是来自聚合物的组分。因此，在进行初步校准之前，我们使用了含有聚二甲基硅油的柱子。在混合物中加入聚二甲基硅油后，低分子量组分的分离效果显著改善。为了确定最佳的聚二甲基硅油浓度，进行了实验，结果表明，在混合物中加入聚二甲基硅油后，低分子量组分的分离效果显著改善。

在图1中展示了在不同条件下获得的色谱图，这些条件包括OMCTS与OFCTS的摩尔比以及反应温度。图中显示了两个主要的峰，它们的相对强度随条件的变化而变化。通过分析这些数据，可以得出最佳的色谱分离条件。

图2展示了浓度对分离效果的影响。从图中可以看出，浓度在一定范围内增加时，分离效果会变好，但超过某个值后，效果可能会变差。因此，需要找到一个平衡点，使得分离效果最好且操作成本最低。

在OFCTS与OMCTS的共聚过程中，会形成各种不同的产物，包括低分子量的硅油和高分子量的聚二甲基硅油。通过分析图1中的色谱图，我们可以确定这些产物的相对比例，并据此推断出最佳的分离条件。

* Спектры ЯМР были сняты Б. Д. Лаврухиным, которому авторы приносят глубокую благодарность.

Разделение полимерных и низкомолекулярных фракций в ходе хроматографирования удобно использовать для определения скорости образования сополимера и контроля за изменением его состава. Однако непосредственный обсчет хроматограмм по изменению соотношения площадей соответствующих пиков осложнен сравнительно высокой летучестью некоторых низкомолекулярных циклосилоксанов, например самого ОМЦТС. В результате выход низкомолекулярных фракций оказывается заниженным, а их состав искаженным.

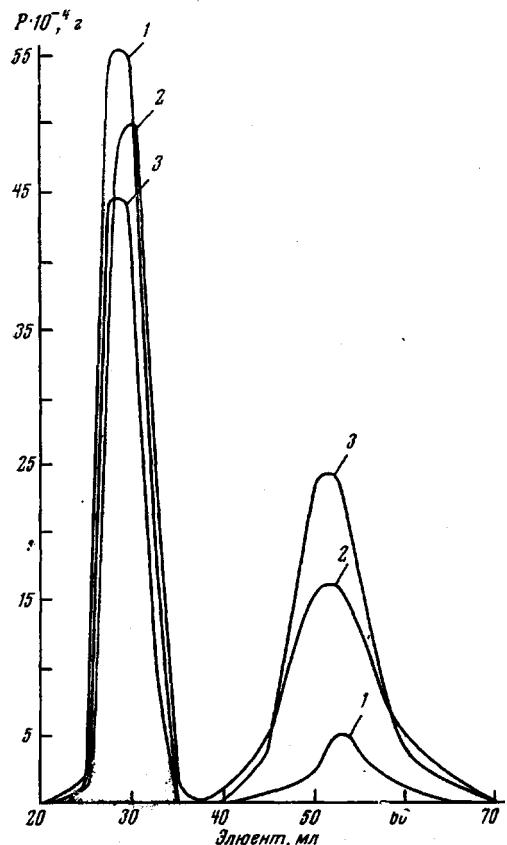


Рис. 1. Разделение проб реакционной смеси при сополимеризации ОМЦТС и ОФЦТС. Скорость элюирования 1 мл/мин, концентрация раствора 1%. Мольное соотношение ОФЦТС: ОМЦТС в исходной смеси:

1 — 0,2 : 0,8; 2 — 0,5 : 0,5; 3 — 0,65 : 0,35

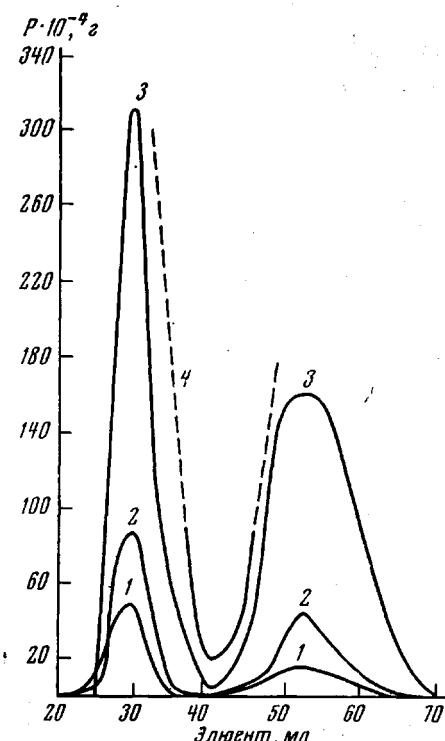


Рис. 2. Гель-хроматограммы анализируемых проб при рабочей концентрации 1 (1); 2 (2); 5 (3) и 10 вес.% (4). Скорость элюирования 1 мл/мин

Общие погрешности, вызванные улетучиванием низкокипящих фракций, а также возникающие при анализе, можно оценить из условий материального баланса. Обозначим долю нелетучих полимерной и низкомолекулярной фракций в реакционной смеси индексами P_n и P_v соответственно, причем мольная доля звеньев $(C_6H_5)_2SiO$ в этих фракциях составляет x_n и x_v . Тогда доля летучих фракций составляет $1 - (P_n + P_v)$. Примем для простоты, что последние представляют собой низкокипящие диметилциклосилоксаны, не содержащие звеньев $(C_6H_5)_2SiO$. Если это условие справедливо, то содержание дифенилсилоксановых и диметилсилоксановых звеньев, рассчитанное из условий материального баланса с учетом всех фракций, должно совпадать с величиной, полученной непосредственно при анализе пробы реакционной смеси, без ее предвари-

тельного разделения. Иначе говоря, должны выполняться следующие соотношения:

$$x_{\text{нефр}} = P_{\text{n}} \cdot x_{\text{n}} + P_{\text{v}} \cdot x_{\text{v}} \quad (1)$$

$$(1 - x)_{\text{нефр}} = P_{\text{n}}(1 - x_{\text{n}}) + P_{\text{v}}(1 - x_{\text{v}}) + [1 - (P_{\text{n}} + P_{\text{v}})] \quad (2)$$

Правая часть соотношений (1) и (2) обозначает соответственно суммарное содержание дифенил- и диметилсилоксановых звеньев, рассчитанное по результатам определения выхода и состава фракций; левая часть — содержание тех же звеньев непосредственно в реакционной смеси.

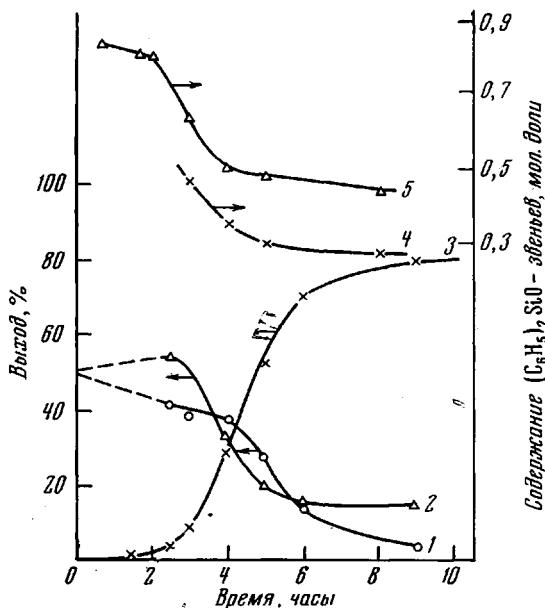


Рис. 3. Сополимеризация ОФЦС с ОМЦТС в мольном соотношении 0,3 : 0,7:

1 — содержание ОМЦТС в реакционной смеси; 2 — выход низкомолекулярных органических силикоксанов; 3 — выход сополимера; 4 — состав сополимера; 5 — состав низкомолекулярных фракций (после удаления ОМЦТС)

В табл. 2 представлены результаты проверки материального баланса с использованием соотношения (1). Хорошее совпадение расчетной и экспериментально найденной величин для смесей различного состава на различных глубинах превращения свидетельствует о справедливости высказанного предположения о составе летучих фракций. Таким образом, метод гель-хроматографии в сочетании с анализом получаемых фракций методом ЯМР позволяет получить данные о скорости образования сополимеров и высококипящих дифенилдиметилсилоксанов, а также данные о динамике изменения их состава. Одновременно

можно контролировать скорость расходования исходного ОМЦТС. На рис. 3 представлены полученные таким образом кривые, характеризующие сополимеризацию ОФЦС с ОМЦТС, в системе, содержащей 30 мол. % ОФЦС. Видно, что в начальных стадиях сополимеризации происходит

Таблица 1

**Воспроизводимость результатов определения выхода полимера и низкомолекулярной части при сополимеризации ОМЦТС и ОФЦС
(Мольное соотношение ОМЦТС : ОФЦС = 0,2 : 0,3)**

Результаты, полученные на колонке				Полимер + низкомолекулярная часть, %	Контрольный опыт (полимер + низкомолекулярная часть)		
полимерная фракция		низкомолекулярная фракция					
г	%	г	%		г	%	
0,0045	22,5	0,0105	52,5	75,0	0,0149	74,5	
0,0045	22,5	0,0107	53,5	76,0	0,0145	72,5	
0,0103	51,5	0,0070	35,0	86,5	0,0172	86,0	
0,0106	53,0	0,0073	36,5	89,5	0,0174	87,0	
0,0125	62,5	0,0058	29,0	91,5	0,0183	91,5	
0,0126	63,0	0,0058	29,0	22,0	0,0184	92,0	

Таблица 2

**Материальный баланс по фракциям при различной конверсии и составе
реакционной смеси**

P_{Π} , вес. доли	x_{Π} , мол. доли	$P_{\Pi'}$, вес. доли	$x_{\Pi'}$, мол. доли	$\Sigma x_i P_i$ по результатам гель-хроматографии	$x_{\text{неф}}$, мол. доли	Относительная ошибка, %
0,525	0,35	0,200	0,50	0,28	0,27	+3,7
0,700	0,30	0,155	0,49	0,28	0,27	+3,7
0,800	0,24	0,150	0,43	0,28	0,27	+3,7
0,230	0,61	0,530	0,75	0,54	0,53	+1,9
0,510	0,53	0,420	0,68	0,55	0,53	+3,8
0,560	0,51	0,360	0,66	0,53	0,53	0,0
0,610	0,51	0,310	0,65	0,51	0,53	-3,8
0,600	0,51	0,330	0,65	0,52	0,53	-1,9
0,370	0,63	0,560	0,75	0,65	0,64	+1,6
0,480	0,62	0,500	0,71	0,65	0,64	+1,6
0,500	0,59	0,460	0,70	0,62	0,60	+3,3
0,280	0,69	0,680	0,79	0,74	0,75	-1,3

расходование ОМЦТС и накопление дифенил(диметил)цикlosилоксанов смешанного строения. Образование сополимера происходит на более поздних стадиях процесса. Следует отметить, что расходование ОМЦТС уже в начальных стадиях сополимеризации не наблюдалось другими исследователями [10].

Таковы предварительные результаты, полученные с помощью предлагаемой методики. Подробное рассмотрение сополимеризации ОМЦТС с ОФЦТС выходит за рамки настоящей статьи и является предметом отдельного сообщения [11].

Выводы

1. Рассмотрено применение метода гель-хроматографии к изучению реакций сополимеризации органоцикlosилоксанов. Показано, что применение этого метода позволяет контролировать скорость образования продуктов сополимеризации в ходе реакции.

2. Показано, что сочетание метода гель-хроматографии с анализом получаемых фракций методом ЯМР позволяет судить о динамике изменения состава продуктов сополимеризации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик, Д. Д. Новиков, Сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 81.
- F. Rodriguez, R. A. Kulakowski, O. K. Clark, Industr. Engng Chem. 58, 6, 1966; Prod. Res. Development, 5, 121, 1966.
- L. P. Blanchard, M. D. Baijal, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2045, 1967.
- J. F. Brown, I. M. F. Slusarczuk, J. Amer. Chem. Soc., 87, 931, 1965.
- К. А. Андрианов, Г. П. Бочкарева, М. А. Голубенко, Н. П. Гашников, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 664.
- А. А. Жданов, В. И. Пахомов, Н. И. Шалдо, Высокомолек. соед., Б12, 628, 1970.
- К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Т. И. Сунекант, Высокомолек. соед., А12, 20, 1970.
- И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966, стр. 310.
- T. Kubota, T. Takamuro, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 70, 1960.
- З. Лайта, М. Елиник, Высокомолек. соед., 5, 1263, 1963.
- К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Высокомолек. соед., А14, 1156, 1972.

INVESTIGATION OF THE COPOLYMERIZATION
OF ORGANOSILOXANES BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

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

S u m m a r y

The application of gel permeation chromatography to investigation of copolymerization processes has been considered as exemplified by ionic copolymerization of octamethyl- and octaphenylcyclotetrasiloxanes. A technique of the gel permeation chromatographic analysis has been developed, which allows to assess the rate of formation of copolymerization products. By using the method described in conjunction with NMR analysis of the fractions obtained, it is possible to study the dynamics of the change in the composition of the copolymerization products.
