

**ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ
И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ
ПРЕВРАЩЕНИЯ**

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

При рассмотрении процесса анионной полимеризации Голд [1], а в дальнейшем Нанда и Джейн [2, 3] установили, что при увеличении степени превращения мономера в полимер, в отсутствие обрыва цепи, отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n вначале растет, достигает максимальной величины (всегда меньше 1,40) и затем асимптотически приближается к единице. Живущий полимер, который вначале образуется достаточно однородным по размерам макромолекул, может изменять свое МВР вследствие реакций деполимеризации, возникновение которых характерно при анионной полимеризации полисилоксанов. В отсутствие обрыва и передачи цепи значение \bar{M}_w/\bar{M}_n в результате деполимеризации растет. Однако в дальнейшем, если константа скорости деполимеризации k_d больше константы скорости роста цепи k_p , МВР стремится к наиболее вероятному, а \bar{M}_w/\bar{M}_n стремится к двум. Если $k_d/k_p < 1$, значение $\bar{M}_w/\bar{M}_n \rightarrow 1$ [4, 5]. Значение \bar{M}_w/\bar{M}_n может также расти и приближаться к двум, если в процессе реакции анионной полимеризации возникают реакции передачи цепи [6].

В данной работе рассмотрен характер изменения $[\eta]$ и \bar{M}_w/\bar{M}_n при анионной полимеризации *цикло*-изомера 1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана в зависимости от степени превращения мономера и сделана попытка выявления причин, влияющих на изменение значения \bar{M}_w/\bar{M}_n .

Полимеризацию *цикло*-изомера 1,3,5-trиметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана на динатриевой соли 1,3-тетраметилдисилоксандиола – NaO – $[SiO_2]Na$ (0,1 вес. % соли



в пересчете на NaOH) проводили в блоке при 100°. Контроль за реакцией полимеризации осуществляли путем измерения $[\eta]$ в толуоле и измерением степени конверсии методом ПМР. Для исследования вязкостных и МВР-параметров были взяты образцы полиметилфенилсилоксана, полученные после 1 часа нагревания (ПМФС-1) и 5 час. нагревания (ПМФС-2). ПМФС-1 и ПМФС-2 не переосаждали, и дальнейшее прогревание смеси этих полимеров в соотношении 1:1 вели при 100° в течение 18 и 50 час.

Вязкость полимеров измеряли в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем в толуоле при 25°; молекулярный вес – методом светорассеяния на приборе ФПС-2 при 20° в метилэтилкетоне; $dn/dc = 0,135$.

Кривые МВР (рис. 1) рассчитывали по методу Гостинга из седиментационных кривых, полученных на центрифуге Спинко в толуоле при 25°, при концентрациях $c = 0,5, 0,75$ и $1,0 \text{ г/дл}$ и скорости вращения ротора 35 000 об./мин. Кривые распределения по коэффициентам седиментации $w'(S_c)$ пересчитаны в кривые распределения по константам седиментации $w(S_0)$ через соотношение $1/S_c = 1/S_0[1 + K_s c]$, где K_s – параметр концентрационной зависимости. Значения $[\eta]/K_s$, полученные из данных экстраполяции $1/S_c$ от c для семи фракций ПМФС-2, растут с ростом значения $[\eta]$. Значение $[\eta]/K_s$ для каждой данной $[\eta]$ определены графически.

Дальнейший расчет и построение МВР из кривых распределения по константам седиментации осуществлен через найденное нами соотношение: $S_0 = 3,46 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,62}$.

Обсуждение результатов

Как было показано ранее [7], при анионной полимеризации октаметилциклотетраксилоксана при увеличении степени конверсии от 36,5 до 71,3 % полидисперсность полидиметилсилоксана (ПДМС) растет. Для изучения причин, влияющих на характер МВР при больших степенях превращения, роли обменных, поликонденсационных и деполимеризационных процессов в этих условиях, механические смеси низкомолекулярного ПДМС (конвер-

сия 36,5%) и высокомолекулярного ПДМС (конверсия 71,3%) в соотношении 1 : 1 прогревали в течение 18 и 50 час. в условиях реакции. Как было установлено, при прогревании смеси ПДМС в течение 18 час. происходит уменьшение $[\eta]$ и увеличение \bar{M}_w/\bar{M}_n . При прогревании этой же смеси в условиях реакции в течение 50 час. наблюдается увеличение $[\eta]$ и \bar{M}_w/\bar{M}_n .

Было высказано предположение, что причиной изменения значений $[\eta]$ и \bar{M}_w/\bar{M}_n при длительном прогревании полимера могут быть обменные процессы, протекающие между связями—Si—O— и активными концами растущей цепи или остатками инициатора, и деполимеризация. Удельный вес этих процессов возрастает по мере исчерпания мономера в реакционной смеси.

Рис. 1. Интегральные кривые МВР для ПМФС-1 (1) и ПМФС-2 (2)

Рис. 2. Зависимость превращения мономера от продолжительности реакции

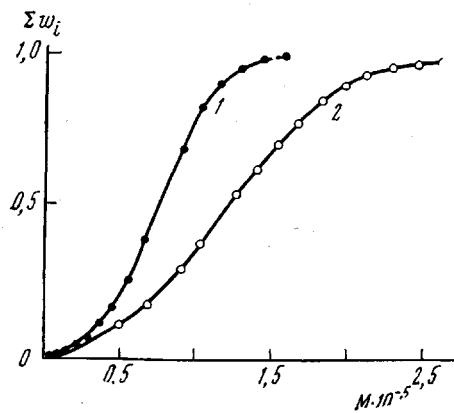


Рис. 1

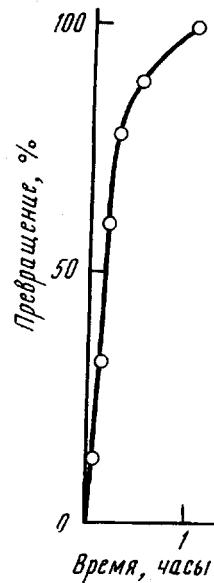


Рис. 2

При изучении процесса полимеризации *цикло*-изомера 1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана в бензole Андрианов и Темниковский [8] отметили интересный факт. В то время как вязкость реакционной смеси в процессе полимеризации увеличивается, конверсия мономера почти с первых часов полимеризации становится максимальной. Как было установлено авторами [8], это явление обусловлено тем, что в реакционной среде в процессе полимеризации происходит перегруппировка trimетил-трифенилциклотрисилоксана в тетраметилтетрафенилциклотрасилоксан, и дальнейшая полимеризация идет уже за счет раскрытия четырехзвенного цикла.

Нами при изучении анионной полимеризации *цикло*-изомера 1,3,5-trиметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана на динатриевой соли 1,3-тетраметилдисилоксандиола было установлено, что уже через 1 час проведения реакции образуется полиметилфенилсилоксан с $[\eta]=0,28 \text{ дL/g}$ (ПМФС-1) и со 100%-ной конверсией по мономеру (рис. 2). Через 5 час. (ПМФС-2) после начала реакции $[\eta]$ увеличивается до $0,45 \text{ дL/g}$. Прогревание смеси ПМФС-1 и ПМФС-2 в соотношении 1 : 1 в течение 18 и 50 час. приводит, в отличие от ПДМС, к дальнейшему увеличению значения $[\eta]$ до 0,50 и 0,58 дL/g соответственно.

Значения средних молекулярных весов и полидисперсность увеличиваются при переходе от ПМФС-1 к ПМФС-2.

	\bar{M}_w	\bar{M}_n	$\bar{M}_{S\eta}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
ПМФС-1	118 000	84 500	97 000	1,40
ПМФС-2	225 000	124 000	179 000	1,79

При этом, как мы видели, степень конверсии по исходному мономеру уже у ПМФС-1 равна 100%.

Это явление можно объяснить тем, что в процессе полимеризации цис-изомера 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклогексилоксана на ранней стадии полимеризации, действительно, происходит перегруппировка шести-членного цикла в восьмичленный. Такая перегруппировка заканчивается уже через 1 час проведения реакции. Рост $[\eta]$, \bar{M}_w и \bar{M}_w/\bar{M}_n при продолжительности реакции 5 час. объясняется образованием макромолекул ПМФС за счет полимеризации перегруппированного мономера, сопровождаемой обратным процессом — деполимеризацией или межцепным обменом по схеме, предложенной для анионной полимеризации [6].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Gold, J. Chem. Phys., 28, 91, 1958.
2. V. S. Nanda, J. Chem. Phys., 39, 1363, 1963.
3. V. S. Nanda, R. K. Jain, J. Polymer Sci., A2, 4583, 1964.
4. A. Miyake, W. H. Stockmayer, Makromolek. Chem., 88, 90, 1965.
5. W. H. Brown, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 54, 416, 1958.
6. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 154, 1965.
7. Н. В. Перцова, К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A12, 1001, 1970.
8. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашвили, Н. А. Ляпина, Докл. АН СССР, 189, 311, 1969.

УДК 541.64:547.538.141

О РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОМ

*А. С. Тевлина, В. В. Коршак, Л. Е. Фрумин,
Ю. В. Камнев*

Сополимеры стирола с диизопропенилбензолом (ДПБ) представляют интерес для синтеза на их основе ионообменных смол. Ранее была изучена сополимеризация стирола с *m*- и *n*-ДПБ и установлено, что эти мономеры чрезвычайно плохо полимеризуются по радикальному механизму, но достаточно активно вступают в реакцию сополимеризации со стиролом, образуя пространственные сополимеры [1].

Диизопропенилбензол, будучи аналогом α -метилстирола, как и другие соединения аллильного типа, обладает подвижными атомами водорода у α -углеродного атома и способен наряду с сополимеризацией принимать участие в реакциях передачи цепи [2, 3]. Ранее было показано, что сополимеризация различных мономеров с соединениями, содержащими аллильную группировку, приводит к получению сополимеров с небольшим молекулярным весом [4] из-за реакции передачи цепи, свойственной этим мономерам [5].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования реакции передачи цепи при сополимеризации *m*- и *n*-изомеров ДПБ со стиролом.