

**МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПРИ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ**

***К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова,  
Т. А. Ларина, Г. Ф. Саблина***

МВР при анионной сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС) и октафенилциклотетрасилоксана (ОФЦТС) в присутствии щелочи, в среде, не содержащей примесей, т. е. в условиях, при которых исключены реакции обрыва цепи, является типичным случаем сополимеризации, при которой активные центры остаются «живыми» в течение всей реакции. Рост цепи прекращается с исчерпанием мономера или посредством ионной передачи цепи.

На примере анионной полимеризации было показано, что на монофункциональных инициаторах в условиях, исключающих реакции передачи и обрыва цепи, если константа инициирования  $k_i$  равна константе скорости роста  $k_p$ , образуются полимеры с очень узким МВР, приближающимся к распределению Пуассона [1]. Случай, когда  $k_i \neq k_p$  в отсутствие передачи и обрыва, встречающийся в практике гораздо чаще, приводит к более широкому распределению, получившему название «распределения Голда» [2]. В [2—4] показано, что если полимеризация протекает без обрыва и передачи цепи и  $k_i \neq k_p$ , максимальное значение которого достигает коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , равно 1,4. Если анионная полимеризация сопровождается деполимеризацией, то в зависимости от соотношения константы деполимеризации  $k_d$  и  $k_p$ , отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  сначала растет, достигая значения 1,4, а затем уменьшается, асимптотически приближаясь к единице, если преобладают реакции роста цепи ( $k_p/k_d > 1$ ). Если преобладают реакции деполимеризации ( $k_p/k_d < 1$ ),  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  стремится к двум. Другой причиной, обуславливающей расширение МВР «живых» полимеров, является реакция передачи цепи с разрывом [5]. Обычно при больших степенях конверсии полимеризация сопровождается реакциями передачи с разрывом, которые заключаются в обменном взаимодействии двух макромолекул. Эта реакция является конкурирующей с реакцией деполимеризации (внутрицепная передача цепи с разрывом) и идет по тому же механизму. Такие реакции межцепочного обмена приводят к наиболее вероятному МВР [6]. Кроме того, в работах Шварца [7] было показано, что наличие в системе двух типов реакционноспособных молекул вызывает уширение МВР по сравнению с пуссоновским. Очевидно, реакцию сополимеризации ОМЦТС с ОФЦТС можно отнести к такому случаю. Влияние функциональности инициатора при ненарушенном росте «живых» цепей на МВР очевидно можно рассматривать с общих позиций. Известно, что  $(\bar{M}_w/\bar{M}_n - 1)/f = (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_p - 1$ , где  $f$  — функциональность инициатора. При анионной полимеризации на бифункциональных инициаторах на ранних стадиях полимеризация подчиняется этому правилу. При реакции сополимеризации органосилоксанов под действием оснований образуются реакционноспособные центры, на которых происходит дальнейшая полимеризация циклов. В то же время эти активные центры являются причиной того, что кроме обычных реакций роста цепи анионная полимеризация органосилоксанов сопровождается реакциями деполимеризации с образованием циклов с числом атомов кремния, отличным от исходных циклов [8]. Подобные реакции и возможность протекания реакций передачи цепи с разрывом осложняют процесс сополимеризации и оказывают определенное влияние на МВР исследуемых полисилоксанов.

В настоящей работе изучен характер изменения вязкости и молекуллярно-весовых параметров сополимеров, полученных сополимеризацией ОМЦТС и ОФЦТС на бифункциональном инициаторе — бис-(калийокси)-тетрафенилдисилоксане [9] в зависимости от степени завершенности реакции. Исследование проводили на сополимерах с разными мольными соотношениями метильных и фенильных групп (таблица).

**Результаты и их обсуждение**

Как видно из рис. 1, зависимость  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  от конверсии имеет экстремальный характер. При малой конверсии (полимер 4)  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  достигает величины 1,8, что выше теоретически рассчитанного Голдом значения для случая анионной полимеризации, протекающей в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи. При анионной сополимеризации ОМЦТС с ОФЦТС наблюдается явление, аналогичное радикальной сополимериза-

ции, когда присутствие одного мономера ингибитирует полимеризацию другого; причем в первую очередь полимеризуется ОФЦС [10]. Это может вызвать расширение МВР. Кроме того, как было показано [11], обменные внутрицепочные процессы, приводящие к образованию смешанных циклов, в нашем случае начинаются уже при малых конверсиях. Суммарный эф-

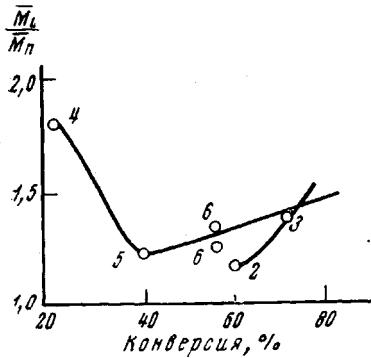


Рис. 1

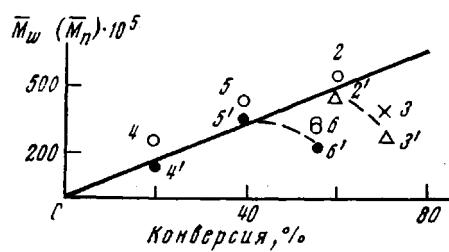


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента полидисперсности от конверсии. Здесь и на рис. 2, 4 цифры у кривых — номера полимеров в таблице

Рис. 2. Изменение  $M_w$  (2—6) и  $M_n$  (2'—6') с конверсией

Факт этих процессов и наличие в системе большого количества исходных циклов приводят к увеличению  $M_w/M_n$  до значения 1,8. Далее из рис. 1 видно, что в соответствии с теорией Голда с ростом конверсии до 60

#### Изменение $[\eta]$ и молекулярно-весовых параметров в процессе синтеза и прогревания полимеров

Полимер, №	Конверсия, %	$[\eta]$ , дл/г	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	20	0,15	290	241	1,20
2	60	0,88	541	462	1,17
3	72	1,0	395 **	282 **	1,40
			312 ***		
4	20	0,51	268	147	1,81
5	40	0,70	437	353	1,24
6	56	0,54	308	232	1,32
			296 **	234	1,26
			320 ***		
7 *	—	0,56	279	168	1,66
			(256)	(237)	(1,50)
8 *	—	0,86	124	69	1,80
			(259)	(183)	(1,41)
9 *	—	0,72	207	93	2,22
			(285)	(181)	(1,57)

\* Механическая смесь полимеров 4 и 5 (полимер 7), прогретая в течение 18 (полимер 8) и 50 час. (полимер 9).

\*\* Рассчитан из кривой фракционирования.

\*\*\* Рассчитан из данных светорассеяния.

Приложение. Для полимеров 1—3 Ph : Me = 3 : 7,  $[\eta]$  измерена при  $20^\circ$  в гептане, для полимеров 4—9 Ph : Me = 5 : 5,  $[\eta]$  измерена при  $20^\circ$  в бензоле. В скобках приведены значения для соответствующих полимеров с блокированными группами.

(полимер 2) или до 40% (полимер 4) значение коэффициента полидисперсности падает. Далее с ростом конверсии происходит увеличение коэффициента полидисперсности, что, вероятно, объясняется несколькими причинами, одной из которых может быть неравномерное расходование ини-

циатора в процессе синтеза. Из рис. 2 видно, что значение  $\bar{M}_n$ , рассчитанное исходя из бифункциональности взятого в реакцию инициатора, и экспериментально найденные значения  $\bar{M}_n$  полимеров 2, 4 и 5 практически совпадают (таблица). Удаление низкомолекулярных циклов переосаждением полимера приводит к сужению МВР ( $\bar{M}_w = 346 \cdot 10^3$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,31$  для полимера 4). В этом случае МВР хорошо согласуется с теорией Голда.

С целью выяснения возможности протекания и межцепных обменных процессов, смесь полимеров 4–5 прогревали в присутствии и в отсутствие

Рис. 3. Зависимость коэффициентов полидисперсности от времени прогревания для полимеров с активными концевыми группами (1) и блокированными концевыми группами (2)

Рис. 4. Кривые распределения по молекулярным весам для полимеров 4–9

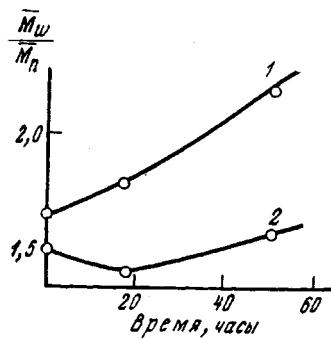


Рис. 3

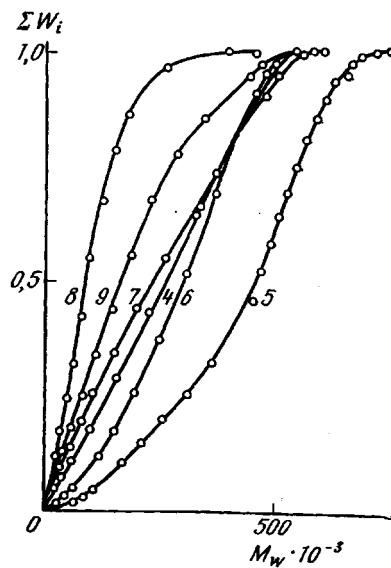


Рис. 4

инициатора при температуре реакции в течение 18 и 50 час. Из рис. 3 и таблицы видно, что в присутствии инициатора реакции при прогревании смеси в течение 18 час. протекает интенсивная внутрицепная передача и реакция полимеризации вновь образовавшихся циклов с преобладанием реакций внутрицепной передачи, так как происходит уменьшение  $\bar{M}_n$  и довольно значительное увеличение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ .

При прогревании смеси в течение 50 час.  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  растет до значения 2,22, что можно объяснить в соответствии с [4] возникновением реакций передачи цепи с разрывом. В отсутствие инициатора реакции изменение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  незначительно, как видно из таблицы, и существенно отличается от хода изменения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  полимера с большим количеством «живых» концов (рис. 3).

#### Экспериментальная часть

МВР исследованных полимеров рассчитывали из седиментационных диаграмм, полученных на ультрацентрифуге Г-120 фирмы МОМ (Венгрия) (рис. 4). Для полимеров 3 и 6 молекулярные веса и коэффициенты полидисперсности рассчитывали также из данных по фракционированию [12].

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
2. L. Gold, *J. Chem. Phys.*, 28, 91, 1958.
3. V. S. Nanda, R. K. Jain, *J. Polymer Sci.*, A2, 4583, 1964.
4. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
5. А. А. Берлин, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б9, 61, 1967.
6. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 154, 1965.
7. M. Szwarc, *Polymer Preprints*, 8, 22, 1967.
8. J. Brown, G. Slasarcuk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 931, 1965.

9. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Высокомолек. соед., А14, 1156, 1972.
10. З. Лайта, М. Елинек, Высокомолек. соед., 5, 1268, 1963.
11. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Высокомолек. соед., А14, 1855, 1972.
12. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина, Г. Ф. Саблина, И. К. Кузнецова, Высокомолек. соед., Б14, 615, 1972.

УДК 541(64+127):546.31

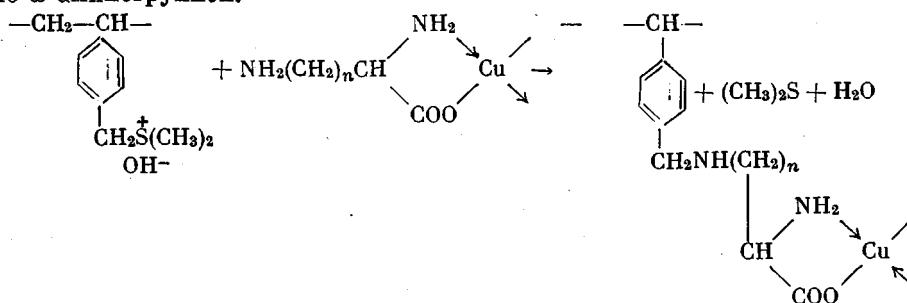
## СИНТЕЗ ДИСИММЕТРИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ РЕАКЦИЕЙ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОЛИ-*n*-ВИНИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛСУЛЬФОНИЙХЛОРИДОМ

С. В. Рогожин, И. А. Ямков, В. А. Даванков

В химии диаминокарбоновых кислот широко применяется селективная защита карбоксильной и  $\alpha$ -аминной функциональных групп путем превращения аминокислот в их медные комплексы. Применение комплексов аминокислот для синтеза полимерных систем представляется нам чрезвычайно интересным, так как, с одной стороны, такая защита функциональных групп понижает роль нежелательных побочных процессов, а с другой — металл после завершения реакции легко удаляется простым промыванием полимера кислотой. Трудно представить себе какую-либо другую защитную группу, которую можно было бы удалять с такой же легкостью, что особенно важно для реакции на полимерных нерастворимых каркасах.

Попытки применить медные комплексы  $\alpha$ ,  $\omega$ -диаминокарбоновых кислот в реакции с хлорметилированным спирты полимером стирола (ХМП) не принесли успеха из-за нерастворимости комплексов в органических растворителях, в которых набухает ХМП.

Более перспективным представляется использование набухающего в воде полимера с сульфониевыми группировками. Мы, в частности, провели реакцию медных комплексов лизина, орнитина и  $\alpha$ ,  $\gamma$ -диаминомасляной кислоты с поли-*n*-винилбензилдиметилсульфонийхлоридом (ПС) в щелочных средах с целью получения сорбентов, в которых аминокислотные группировки были бы связаны с полистирольным каркасом исключительно  $\omega$ -аминогруппой.



$n = 2 - 4$ .

Таким образом, нам удалось получить дисимметрические сорбенты с *L*-лизином (*L*-Л) и *L*-орнитином (*L*-О), причем аналитическая емкость первого была более высокой. Медный комплекс *L*- $\alpha$ ,  $\gamma$ -диаминомасляной кислоты плохо реагирует с ПС. Понижение реакционной способности в ряду медных комплексов лизина, орнитина и  $\alpha$ ,  $\gamma$ -диаминомасляной кислоты можно объяснить растущим в этом ряду хелатированием  $\omega$ -NH<sub>2</sub>-группы к металлу, что уменьшает ее реакционную способность.

Для синтеза дисимметрического сорбента с *L*-лизином использовали ПС, полученный реакцией (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S с ХМП в воде при 60° или при комнат-