

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Кудрявцев, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 87.
 2. F. Straus, Liebigs Ann. Chem., 342, 190, 1905; Ю. Ньюланд, Р. Фогт, Химия ацетиленов, Изд-во иностр. лит., 1947; M. Akhtar, B. C. L. Weedon, Proc. Chem. Soc., 1958, 303.; L. Skatteböl, Acta chem. scand., 13, 198, 1959.
 3. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Чухаджян, С. Г. Мацоян, Ж. органич. химии, 9, 2004, 1973.
 4. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулое, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомолек. соед., 4, 177, 1962.
 5. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 5, 793, 1963.
 6. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 22, 858, 1969; Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Хартян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., Б12, 611, 1970.
 7. H. K. Black, D. H. Horn, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1954, 1704.
-

УДК 541.64:547.1'128

РАЗВЕТВЛЕННЫЙ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАН

**К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова,
Н. В. Перцова, Б. Г. Завин, И. И. Мамаева**

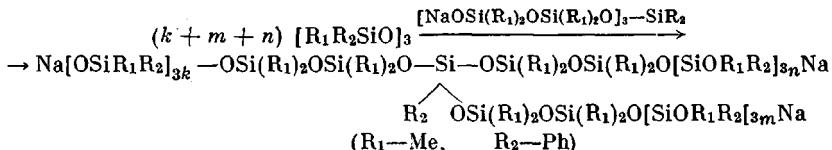
В работах [1–3] было показано, что на ранних стадиях анионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана на три- и тетрафункциональных инициаторах ветвленность макромолекул определяется только функциональностью инициатора. При больших степенях превращения исходная звездная структура нарушается. Об этом можно судить по увеличению полидисперсности полимера, по уменьшению фактора $g = [\eta]_p/[\eta]_n$. Рост разветвленности макромолекул связан с протеканием побочных процессов за счет передачи цепи.

Замена в исходном циклическом соединении 50% метильных групп на фенильные приводит к увеличению скорости реакции полимеризации и одновременно при высоких степенях конверсии по мономеру – к росту разветвленности макромолекул (при сопоставимых с полидиметилсилоксаном условиях реакции полимеризации). Это связано с большой ионностью связи Si – арил и участием ее в передаче цепи при анионной полимеризации.

В данной работе показано, что при полимеризации 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана на трифункциональном натриевом инициаторе уже при конверсии 36% звездность структуры нарушается. Сравнительная оценка гидродинамических и молекулярно-весовых параметров линейного и разветвленного полидиметилсилоксана, проведенная нами, дала возможность оценить степень нарушения звездности структуры макромолекул при больших степенях превращения триметилтрифенилциклотрисилоксана.

Экспериментальная часть

Полиметилфенилсилоксан (ПМФС) получали при 120° по следующей схеме:



Инициатор брали в количестве 0,01 вес. % в пересчете на NaOH. ПМФС получали при конверсии 36 и 89%. Продолжительность реакции 50 и 120 час. соответственно. Фракционирование проводили в системе циклогексан : CCl₄ в объемном соотношении

3:1 (растворитель) – метанол (осадитель). ПМФС расфракционировали на 10 и 16 фракций. Для всех фракций измерены характеристическая вязкость $[\eta]_p$ в толуоле при 25° и молекулярные веса M_w методом светорассеяния на приборе ФПС-2 при 20° в метилэтилкетоне. Инкремент показателя преломления этих полимеров в метилэтилкетоне составлял $d\eta/dc = 0,16$. Кривые распределения по молекулярным весам рассчитывали из седиментационных градиентных кривых, полученных при концентрации раствора полимера 0,5, 0,7 и 1,0 г/дл с использованием полученного нами соотношения между S_0 и M : $S_0 = 2,22 \cdot 10^{-1} M^{0.27}$.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами сообщено, что при полимеризации октаметилциклотетрасилоксана на трехцентровом натриевом инициаторе образуется полидиметилсиликсан (ПДМС) звездного строения (конверсия 37%).

При экстраполяции значений $[\eta]_p/g\sqrt{M}$ в зависимости от \sqrt{M} по Фиксману – Штокмайеру для фракций звездного ПДМС ($g=0,955$) были получены значения $K_e = 0,86 \cdot 10^{-3}$, совпадающие со значением K_e для линейного

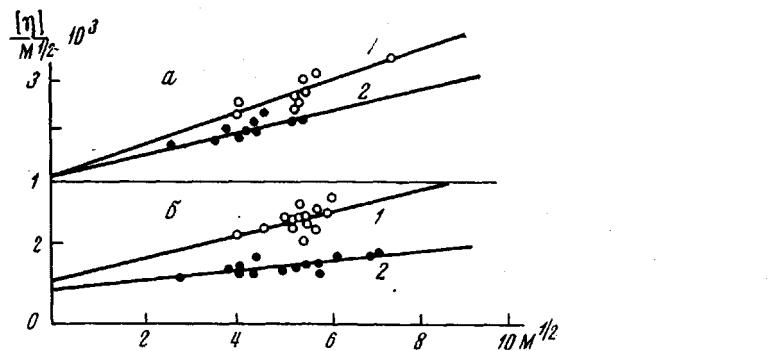


Рис. 1. Зависимость $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для линейных (1) и разветвленных (2) ПДМС (а) и ПМФС (б)

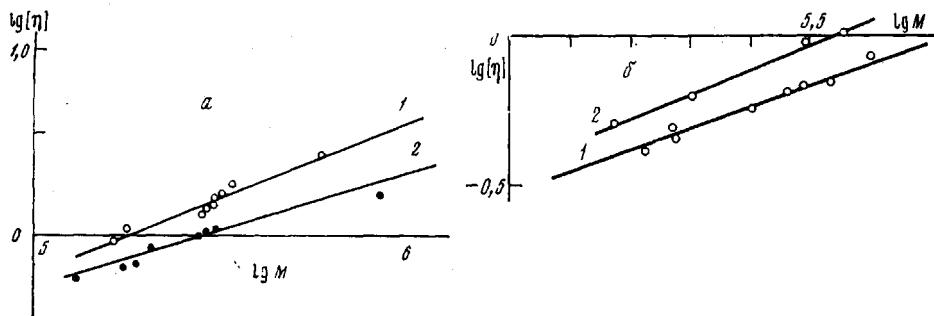


Рис. 2. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$ для линейных (1) и разветвленных (2) ПДМС (а) и ПМФС (б)

ПДМС (рис. 1, а) (K_e – константа в уравнении $[\eta]_e = K_e M^a$). Однако в звездных макромолекулах большого молекулярного веса могут появляться дополнительные ветвления. В работах Херца [4] показано, что для полностью звездных полистиролов наблюдается параллельный ход прямых $\lg[\eta] - \lg M$ по отношению к линейному полистиролу даже в неидеальных растворителях. В нашем случае (рис. 2, а) наблюдается отклонение от параллельности в ходе прямых $\lg[\eta] - \lg M$ для линейного и звездного ПДМС в гептане при 20° с ростом молекулярного веса, что может быть объяснено как неидеальностью растворителя, так и появлением дополнительных ветвлений в макромолекулах с ростом молекулярного веса. Однако коэффициент полидисперсности $(M_w/M_n)_p = 1,26$ трехфункционального звездного ПДМС хорошо согласуется с правилом – $(M_w/M_n)_p - 1 = [(M_w/M_n)_n - 1]/f$,

где f — функциональность инициатора, $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_l$ — коэффициент полидисперсности линейного ПДМС, полученного в аналогичных условиях [1].

Что касается изученного нами ПМФС, условия, выбранные для полимеризации триметилтрифенилциклогексана, близкие к условиям полимеризации рассмотренных выше ПДМС, но при малом количестве трифункционального натриевого инициатора (0,01 вес.% в пересчете на NaOH) привели к получению ПМФС, в макромолекулах которого число ветвле-

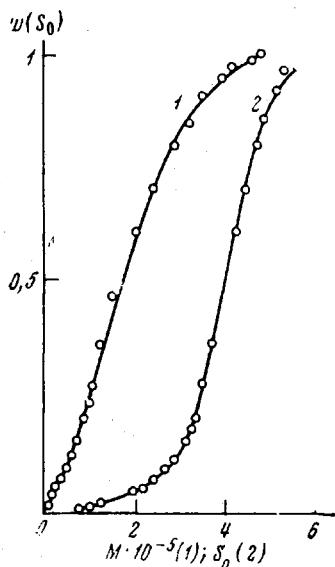


Рис. 3

Рис. 3. Интегральная кривая распределения по молекулярным весам (1) и по константам седиментации (2)

Рис. 4. Изменение \bar{M}_n с конверсией (сплошные линии — расчетные, точки — экспериментальные данные):

1 — четырех-, 2 — трех- и 3 — монофункциональный ПДМС (у образцов 2 и 3 в реакции участвует $\frac{1}{2}z$ часть инициатора, взятого в реакцию)

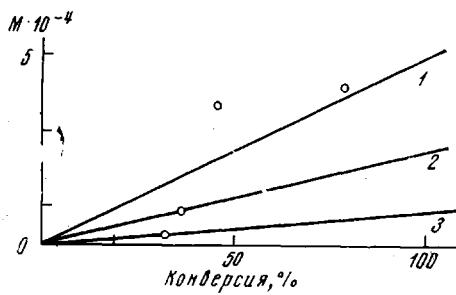


Рис. 4

ний больше единицы (при конверсиях 36 и 89%). Это видно из данных, приведенных на рис. 1, б и 2, б. На рис. 1, б дана сравнительная оценка невозмущенных размеров ПМФС, установленных по методу Фиксмана — Штокмайера. Введение поправки на ветвленность не приводит к получению совпадающих значений K_e линейного ($1,06 \cdot 10^{-3}$) и разветвленного ПМФС ($0,71 \cdot 10^{-3}$). В ходе прямых $\lg[\eta]$ от $\lg M$ для линейного и разветвленного ПМФС также не наблюдается параллельности. Уравнение, связывающее $[\eta]$ и M для линейного ПМФС в толуоле при 25° , как было показано нами ранее [5], имеет следующий вид: $[\eta] = 0,67 \cdot 10^{-4} M^{0,78}$. Для разветвленного ПМФС мы получили следующее соотношение: $[\eta] = 2,12 \cdot 10^{-4} M^{0,64}$. Однако, как видно из рис. 2, б, ряд значений для фракций разветвленного ПМФС укладывается на прямую, соответствующую линейному ПМФС. Эти данные указывают на то, что в процессе полимеризации имеют место реакции, приводящие к образованию линейных и хаотично ветвленных макромолекул.

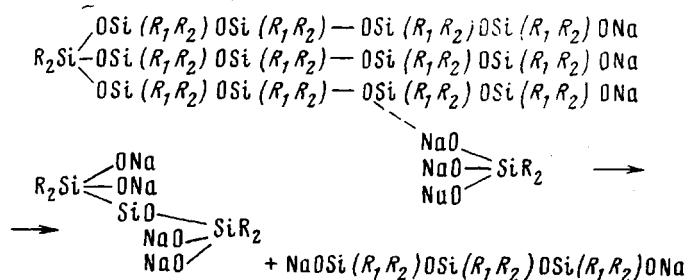
Анализ изменения \bar{M}_n с ростом конверсии и сопоставление экспериментальных значений \bar{M}_n с вычисленным для ненарушенного роста живых цепей позволили получить дополнительные данные относительно характера этих реакций. Как видно из рис. 3, значение \bar{M}_n совпадает с \bar{M}_n рассчитанным.

При использовании в качестве инициатора четырехфункционального натриевого инициатора (0,33 г в пересчете на NaOH) был получен ПДМС, значения \bar{M}_n которого практически совпадают с расчетными данными. ПДМС, полученный на моно- и трифункциональном натриевом инициаторе, имеет значение \bar{M}_n , завышенное по сравнению с расчетными данными (69 000 и 208 000 соответственно). Завышенное значение \bar{M}_n , как было ранее показано на примере изучения ПДМС [6], обусловлено тем, что не весь

взятый инициатор участвует в реакции. В нашем случае было взято 0,5 вес. % соли в пересчете на NaOH.

Полимеризация триметилтрифенилциклотрисилоксана на трифункциональном звездном инициаторе при условиях полимеризации, близких к условиям получения звездного ПДМС, но при значительно меньшем количестве инициатора реакции привела к получению ПМФС, \bar{M}_n которого меньше расчетного значения. Величина \bar{M}_w/\bar{M}_n ПМФС, полученного при конверсии 89%, равна 1,4 (290 000 : 207 000) (рис. 4).

Приведенные данные показывают, что в процессе синтеза ПМФС при выбранном режиме полимеризации, особенно при больших конверсиях, образуются разветвленные и линейные макромолекулы. Причинами образования таких макромолекул могут быть как внутри-, так и межмолекулярная передача цепи. Межмолекулярная передача цепи может приводить к гибели одного «живого» конца и образованию дополнительных ветвлений в макромолекуле



В результате внутримолекулярной передачи цепи могут образовываться низкомолекулярные циклические соединения. Взаимодействие этих циклов с линейными молекулами, образованными при межмолекулярном взаимодействии цепей, приводит к получению линейных макромолекул.

Обрыв цепи является причиной образования неактивных и «живых» монофункциональных линейных и разветвленных ПМФС. Хаотично ветвленные макромолекулы могут образовываться в результате отрыва боковых, преимущественно фенильных радикалов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
31 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Б. Г. Завин, Высокомолек. соед., *B10*, 16, 1968.
2. К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Б. И. Завин, *J. Polymer Sci.*, *C22*, 741, 1969.
3. Н. В. Перцова, К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., *A12*, 1001, 1970.
4. J. Herz, M. Hert, C. Strazielle, *Makromolek. Chem.*, *160*, 213, 1972.
5. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцова, В. А. Темниковский, Высокомолек. соед., *A14*, 1816, 1972.
6. М. Кучера, М. Елинек, Высокомолек. соед., 2, 1860, 1960.