

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

№ 5

1976

УДК 541(127+64) : 547.1'128

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-5,5,7,7-ТЕТРАФЕНИЛ- ЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

*К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С.-С. А. Павлова,  
Т. А. Ларина, И. М. Петрова*

Исследованы кинетические параметры и ММР в процессе анионной полимеризации 1,1,3,3-тетраметил-5,5,7,7-тетрафенилциклотетрасилюксана. Показано, что процесс полимеризации сопровождается реакциями внутримолекулярной передачи цепи уже на начальных стадиях полимеризации. ММР при этом остается близким к распределению Пуассона во всем исследованном диапазоне конверсий.

Анионная полимеризация органоциклоисилоксанов — сложный процесс, который можно достаточно точно охарактеризовать, изучая изменение как молекулярно-массовых, так и кинетических параметров в процессе полимеризации. Существенное влияние на физико-химические свойства образующегося полимера оказывает выбор условий синтеза (концентрация мономера и инициатора, температура синтеза). Большое значение в теоретическом и практическом аспекте имеют полимеры с узким ММР. Изучение процесса анионной полимеризации во времени дает возможность найти оптимальные условия, приводящие к образованию полимеров с таким ММР.

Цель настоящей работы — исследование процесса анионной полимеризации 1,1,3,3-тетраметил-5,5,7,7-тетрафенилциклотетрасилюксана на аммонийном инициаторе —  $(Me)_4N[Si(Me)_2O]_nN(Me)_4$  — по изменению молекулярно-массовых и кинетических параметров в процессе синтеза, а также термомеханических свойств образующихся полимеров.

Соотношение количеств взятых в реакцию мономера  $M_0$  и инициатора  $I_0$  и условия проведения синтеза обусловливают скорость протекания основного (собственно полимеризация) и вторичных процессов (реакции передачи цепи). Значение степени полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  полимера зависит от соотношения констант роста  $k_p$  и инициирования  $k_i$  и от относительного превращения мономера  $(M_0 - M)/I_0$  ( $M$  — количество израсходованного мономера), и для различных соотношений  $k_p/k_i$ , как показали теоретические расчеты Нанда и Джайна [1], меняются от 1,00 до 1,33, и при дальнейшей полимеризации вновь уменьшаются до 1,00 (в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи). Однако существуют такие условия, например  $k_p/k_i \geq 10^6$ , когда практически невозможно получить полимер с узким ММР независимо от соотношения  $M_0/I_0$  и скорости расходования мономера [1]. Если отношение  $k_p/k_i$  лежит в интервале 0—10<sup>3</sup>, то при неизменном заданном количестве мономера, взятого в реакцию, значение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  будет приближаться к 1 при большом избытке ( $M_0/I_0 = 10^2 - 10^3$ ) или при большом недостатке ( $M_0/I_0 = 10^{-2} - 10^{-4}$ ) мономера по сравнению с инициатором. Эти теоретические предпосылки были взяты за основу при проведении синтеза полидиметилдифенилсилюксана (ПДМДФС). Исход-

ные вещества использовали в количествах  $M_0 = 2,013 \cdot 10^{-2}$  моль и  $I_0 = 1,350 \cdot 10^{-5}$  моль ( $M_0/I_0 = 1,5 \cdot 10^3$ ). Построение зависимости  $M_t/M_0$  ( $M_t$  — концентрация мономера в момент времени  $t$ ) от условного времени  $\tau = k_p M_0 t$  (рис. 1, кривая 1) и сравнение с экспериментальными данными Мияке [2] (рис. 1, кривые 2–6) показало, что с момента времени  $t \approx 10$  мин. (~35% конверсии) основной процесс осложнен реакциями

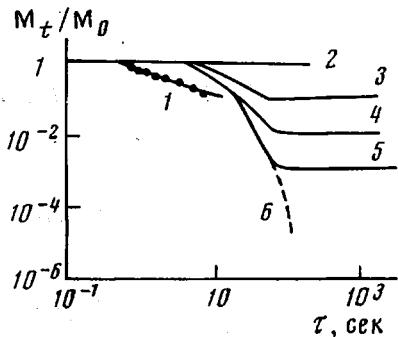


Рис. 1

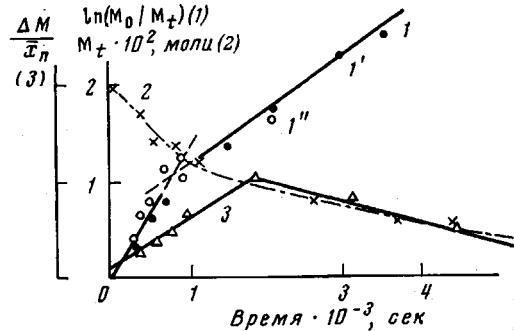


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $M_t/M_0$  от условного времени  $\tau = k_p M_0 t$  при  $A = k_d/k_p M_0 = 1$  (2),  $10^{-1}$  (3),  $10^{-2}$  (4),  $10^{-3}$  (5),  $C$  (6). (Кривая 1 — наши данные, 2–6 — данные [2];  $k_d$  — константа деполимеризации)

Рис. 2. Зависимость  $\ln(M_0/M_t)$  (1), расход мономера (2) и изменение количества полимерных цепей (3) в процессе полимеризации от времени (1' — данные опыта 1, 1'' — опыта 2)

внутрицепного обмена [3], в результате которых в системе происходит образование и накопление циклов различных размеров, отличных от исходных.

Расчет эффективных констант скоростей роста (рис. 2, кривая 1) показал, что до конверсии 40% реакция полимеризации по мономеру имеет первый порядок ( $k_p = 0,69 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ ). При дальнейшей полимеризации первый порядок реакции по мономеру нарушается, что видно из изменения наклона кривой 1 (рис. 2). На графике приведены результаты двух опытов. Такая же закономерность в изменении хода реакции прослеживается и при построении зависимости расхождования мономера во времени (рис. 2, кривая 2). Сравнение полученных кинетических данных с результатами измерения молекулярно-массовых параметров (рис. 2, кривая 3) показало, что в первые 10 мин. полимеризации имеет место быстрое инициирование, так как кривая зависимости  $\Delta M/\bar{x}_n$  (где  $\Delta M = M_0 - M_t$ ) от времени пересекает ось абсцисс не в нулевой точке. Величина интерсепты определяет количество полимерных цепей в начальный момент времени (рис. 2, кривая 3). Увеличение числа полимерных цепей в реакционной системе  $\Delta M/\bar{x}_n$  в процессе полимеризации, вероятно, можно объяснить частичной гибелью активных центров и регенерацией инициатора за счет присутствия следов влаги в системе. Начиная с  $t = 1,5 \cdot 10^3$  сек., процесс полимеризации осложнен реакциями передачи цепи, что следует из изменения хода кривой (рис. 2, кривая 3).

Расчет зависимости скорости полимеризации  $v = (M_0 - M_t)/t$ , отнесенной к текущей концентрации мономера, от времени полимеризации  $t$  [4] ( $v/M_t = (M_0 - M_t)/t M_t$ , где  $(M_0 - M_t)$  — величина, пропорциональная концентрации растущих цепей), показал, что при конверсии 35% действительно имеет место быстрое нарастание количества полимерных цепей во времени. Однако, несмотря на увеличение числа полимерных цепей во времени, приведенная скорость  $v/M_t$  падает с ростом конверсии. Это означает, что не все полимерные цепи активны в момент времени  $t$ , т. е. имеет место частичная гибель растущих цепей [4] (рис. 3). Из кинетической кривой

на рис. 4 ( $x = (M_0 - M_t)/M_0$ ,  $x$  — глубина полимеризации) также видно, что в первые 10 мин. полимеризации глубина превращения  $x$  прямо пропорциональна величине условного времени, т. е. до этого времени процесс практически не нарушается реакциями передачи цепи.

Для восьми образцов ПДМДФС было прослежено изменение кривых ММР,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  и  $[\eta]$  от продолжительности полимеризации (рис. 5, табл-

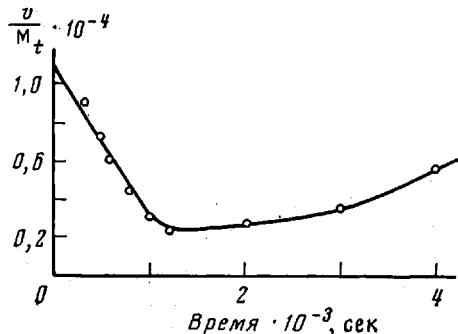


Рис. 3

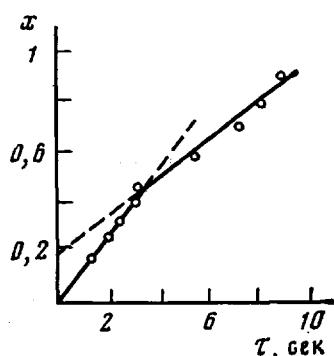


Рис. 4

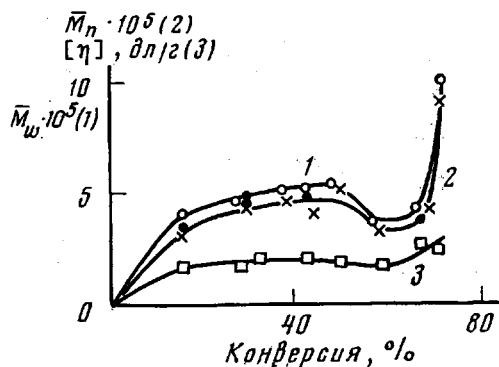


Рис. 5

ца). В диапазоне конверсий 20–50% не наблюдается существенных изменений в значениях  $[\eta]$ ,  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$ . Однако полимерная система не достигает равновесного ММР.

Рассчитанный нами средний относительный процент ошибки при оценке седиментационных кривых составляет максимальную погрешность

#### Изменение молекулярно-массовых параметров ПДМДФС в процессе полимеризации

Полимер, №	Время полимеризации, мин.	[η], дл/г (25°)		$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ (седимента- ция)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Конвер- сия, % (расход мономе- ра)
		бензол	хлоро- форм	светорас- сечение	седимен- тация			
1	5	1,98	1,41	324	395	324	1,22	16,0
2	8	2,20	1,77	450 *	450	429	1,07	30,0
3	11	2,30	2,96	—	498	420	1,13	37,2
4	15	1,90	2,28	453	466	385	1,21	43,5
5	25	1,50	3,96	—	539	531	1,01	50,0
6	35	1,60	3,20	355	357	309	1,16	59,0
7	50	2,70	3,00	329	419	411	1,02	68,0
8	60	2,20	2,76	—	986	905	1,09	72,0

\* Эксперимент повторен дважды с интервалом в 6 месяцев.

$\pm 10\%$ . При такой погрешности только предельные значения коэффициентов полидисперсности (1,22 и 1,01) экспериментально различимы. Поэтому если допустить, что во всех случаях настоящего эксперимента погрешность в определении  $M_w/M_n=10\%$ , то во всем диапазоне исследованных конверсий имеет место случай обратимой полимеризации [5] с ММР, близким к распределению Пуассона.

Исследованные ПДМДФС (таблица) получены полимеризацией 1, 1, 3, 3-тетраметил-5, 7, 7-тетрафенилциклотрасилоксана в блоке при 90°. Пробы отбирались через 5, 8, 11, 15, 25, 30, 50 и 60 мин. Характеристическая вязкость определена в вискозиметре Уббелоде в бензole и хлороформе при 25°. Молекулярные массы измерены методом светорассеяния на приборе ФПС-2 (растворитель – бензол, инкремент показателя преломления  $dn/dc=0,65$ ), а также рассчитаны из седиментационных кривых, полученных методом седиментации в ультрацентрифуге Г-120 (фирма «МОМ», Венгрия). Кривые распределения по коэффициентам седиментации пересчитаны в кривые распределения по молекулярным массам с использованием установленной нами зависимости между  $S_0$  и  $M$  в бензole при 20°  $S_0=0,986 \cdot 10^{-13} \cdot M^{0,51}$ . Степень конверсии по мономеру определена методом ЯМР.

Выражаем глубокую благодарность Б. Д. Лаврухину за снятие спектров ЯМР.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. S. Nanda, R. K. Jain, J. Polymer Sci., A2, 4583, 1964.
2. A. Miyake, W. H. Stockmayer, Makromolek. Chem., 88, 90, 1965.
3. Y. Brown, G. Slusarzuk, J. Amer. Chem. Soc., 87, 931, 1965.
4. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
5. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен, «Химия», 1975.