

УДК 541.64 : 547.245 : 543.544

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОКТАФЕНИЛ- И ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕРАСИЛОКСАНА
МЕТОДАМИ ГЕЛЬ- И ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

[Андранинов К. А., Завин Б. Г., Саблина Г. Ф.]

Изучен состав низкомолекулярных фракций, образующихся при анионной сополимеризации октафенил- и октаметилциклотетрасилоксана. Идентифицированы смешанные диметил(дифенил)цикlosилоксаны, содержащие различные звенья и описываемые общей формулой: $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_m$. Для всех цикlosилоксанов наблюдается линейная зависимость логарифма удерживаемого объема от числа диметил- и дифенилсилоxсановых звеньев. Методом ГЖХ определены относительные выходы индивидуальных цикlosилоксанов различного состава при приближении к равновесию. Отмечено увеличение относительного выхода циклосилоксанов в сравнении с гомополимеризацией октаметилциклотетрасилоксана.

Ионная сополимеризация органоцикlosилоксанов (ОЦС), протекающая в растворе или расплаве, является равновесной реакцией и сопровождается образованием полимеров, содержащих некоторое количество циклических продуктов. В случае сополимеризации различных ОЦС положение осложняется еще и тем, что в реакционной системе среди низкомолекулярных продуктов присутствуют также циклические соединения смешанного состава, образующиеся вследствие развития реакций внутри- и межцепного обмена в ходе процесса ионной сополимеризации.

В связи с этим идентификация и определение относительного выхода различных ОЦС, образующихся в процессе сополимеризации, представляет важную научную и практическую задачу.

Анализ индивидуальных ОЦС, содержащихся в равновесной смеси продуктов гомо- и сополимеризации различных кремнийорганических мономеров, представляет значительный интерес и по другим причинам. Поскольку равновесная концентрация циклических мономеров — индивидуальных ОЦС — связана с их реакционной способностью, то данные по относительной концентрации различных ОЦС в равновесной системе могут рассматриваться как характеристика их реакционной способности в реакциях обратимой ионной полимеризации с раскрытием циклов. Указанный подход к оценке относительной реакционной способности циклических кремнийорганических мономеров в реакциях обратимой ионной полимеризации имеет некоторые преимущества по сравнению с обычно применяемыми кинетическими методами, поскольку в данном случае получаемая из одного опыта информация касается одновременно большого числа ОЦС различного строения и состава.

Первые шаги в этом направлении сделаны при анализе равновесного состояния в случае ионной гомополимеризации различных систем метил-гидро- и диметилцикlosилоксанов [1—4], метил (этил)- и метил(пропил)-цикlosилоксанов [4], метил(трифторметил)цикlosилоксанов [5], а также при исследовании перегруппировок различных ОЦС в растворах [6—8]. К сожалению, авторами практически не затрагиваются вопросы ионной

сополимеризации ОЦС, представляющие особый интерес. В известной мере это объясняется сложностью реакционных систем и отсутствием разработанных методик определения их состава.

Ранее [9] нами была рассмотрена анионная сополимеризация октаметил-(ОМЦТС) и октафенилциклотетрасилоксана (ОФЦТС) и с помощью методов ЯМР и гель-хроматографического анализа изучено изменение состава образующегося сополимера в зависимости от состава реакционной смеси и глубины конверсии. Было обнаружено падение выхода сополимеров по мере увеличения относительного содержания ОФЦТС в реакционной системе, а также выраженная зависимость изменения состава сополимера и констант относительной реакционной способности ОМЦТС и ОФЦТС от глубины конверсии. Состав сополимера и низкомолекулярных фракций может существенно отличаться от состава исходной смеси и подвергаться значительным изменениям в ходе процесса сополимеризации. Наличие указанных изменений делает необходимым подробное изучение состава низкомолекулярных фракций, образующихся при сополимеризации различных ОЦС.

В настоящей работе сделана попытка более подробно изучить состав низкомолекулярных ОЦС, образующихся в ходе ионной сополимеризации ОМЦТС и ОФЦТС. В задачу работы входила идентификация различных ОЦС, а также разработка методики определения их выхода и относительных концентраций ОЦС в смеси друг с другом.

Были изучены системы с содержанием ОФЦТС в исходной смеси от 0,1 до 0,7 мол. долей. Для сополимеризации использовали хроматографически чистые мономеры – ОМЦТС и ОФЦТС. Сополимеризацию проводили при 160° в отсутствие растворителя. В роли инициатора полимеризации использовали дикалиевую соль тетрафенилдисилоксандиола $KOSi(C_6H_5)_2OSi(C_6H_5)_2OK$; содержание инициатора 0,08 вес.% в пересчете на калий.

Реакцию проводили в течение 8–20 час. до равновесного состояния [9]. Определение выхода высокомолекулярной и низкомолекулярной части проводили методом гель-хроматографии по методике [10] на колонке диаметром 15 и длиной 1200 мм, заполненной сополимером стирола с 2 вес.% ДВБ в бензole. Рабочая проба составляла 2 мл 5%-ного раствора реакционной смеси. Состав высокомолекулярной фракции определяли методом ЯМР по соотношению интегральных интенсивностей сигналов CH_3 - и C_6H_5 -групп.

Раствор низкомолекулярной фракции, полученный на выходе из гель-хроматографической колонки и содержащий ОЦС, замораживали смесью ацетон – сухой лед, избыток растворителя удаляли методом вакуумной сублимации до концентрации 20–25 вес.%. Полученная смесь поступала на дальнейший анализ методом ГЖХ.

Низкомолекулярные фракции анализировали методом ГЖХ на хроматографе LXH-8-МД (с детектором по теплопроводности, длина колонки 1 м, диаметр 3 мм, наполнитель – Hezasorb AW-HMDS, фракция 0,200–0,360 мм, жидккая фаза – SE-30, составляющая 5% от веса насадки). Скорость газа-носителя (гелий) составляла 36 мл/мин, температура колонки 116, 246 и 300° ($\pm 1^\circ$). Предварительную калибровку колонки – определение величин времени удерживания $t_{уд}$ – для некоторых ОЦС, а также построение калибровочных концентрационных зависимостей проводили по модельным соединениям – циклосилоксанам следующего строения (табл. 1): D_4^m , D_5^m ; $D_1^mD_2^m$; $D_1^mD_3^m$; $D_1^mD_4^m$; $D_2^mD_2^m$ (син-изомер); $D_2^mD_2^m$ (анти-изомер); $D_2^mD_3^m$; $D_3^mD_4^m$; $D_4^mD_4^m$ (здесь и далее D^m и D^F означают дифункциональное звено $(CH_3)_2O$ и $(C_6H_5)_2O$ – соответственно).

На рис. 1 представлены хроматограммы низкомолекулярной фракции. Во всех случаях среди низкомолекулярных продуктов обнаруживается до 10–15 соединений. Идентификация большинства из них проводилась с помощью модельных соединений, используемых в качестве стандартов (табл. 1). В тех случаях, когда синтез этих соединений представлял трудности, идентификацию неизвестных пиков на хроматограммах проводили с помощью диаграммы, связывающей логарифм удерживаемого объема $V_{удерж}$ с размерами цикла. Этот прием был ранее успешно использован в работах [11–13] при анализе методом ГЖХ смесей ОЦС, содержащих наряду с диметилсилоксановыми звенями также метил(пропил)–, метил(3,3,3-трифторморипил)– или метил(фенил)силоксановые звенья. При обработке данных хроматографического анализа модельных соединений нами

было установлено, что и в случае диметил(дифенил)цикlosилоксанов логарифмы удерживаемых объемов ОЦС $V_{\text{удерж}}$ для одного и того же гомологического ряда $\Delta_n^m \Delta_m^{\Phi}$ (где m или $n=0, 1, 2, 3, \dots$ и т. д.) прямо пропорциональны числу звеньев Δ^m или Δ^{Φ} в цикле. Кроме того, в рядах ОЦС $\Delta^m \Delta^{\Phi}$ (где $n+m=3, 4, 5, \dots$, т. е. общее число атомов кремния в молекуле ОЦС) также имеет место линейная зависимость логарифмов удерживаемого объема от состава цикла. Таким образом, каждому соединению на

Таблица 1
Свойства органосилоксанов

ОЦС	Т. пл., °C	Т. кип., °C	ММ
Δ_4^m	17,5	175	296
Δ_5^m	-44	210	370,8
$\Delta_1^{\Phi} \Delta_2^m$	64,3	145/4 тор	346,6
$\Delta_1^{\Phi} \Delta_3^m$		166-170/8 тор	420,8
$\Delta_1^{\Phi} \Delta_4^m$		125/0,2 тор	434,9
$\Delta_2^{\Phi} \Delta_2^m$ (Син-изомер)	73,4		544,9
$\Delta_2^{\Phi} \Delta_2^m$ (Анти-изомер)	131-132	230-245/1,5 тор	544,9
$\Delta_2^{\Phi} \Delta_3^m$	67-68,5		619,1
Δ_3^{Φ}	188-189	290-300/1 тор	594,9
Δ_4^{Φ}	200-201	330-340/1 тор	793,2

диаграмме (рис. 2) отвечает пересечение трех прямых, что позволяет проводить идентификацию неизвестных соединений с высокой достоверностью. Используя полученные для стандартов величины $V_{\text{удерж}}$ и построив диаграмму для этих ОЦС, мы рассчитали удерживаемые объемы и времена удерживания остальных органосилоксанов. Необходимо отметить, что рассчитанные относительные удерживаемые объемы хорошо совпадают с величинами $V_{\text{удерж}}$, найденными из хроматограммы (рис. 1). Таким путем были идентифицированы следующие ОЦС: $\Delta_1^{\Phi} \Delta_5^m$; $\Delta_2^{\Phi} \Delta_4^m$; $\Delta_3^{\Phi} \Delta_1^m$; $\Delta_5^{\Phi} \Delta_2^m$; $\Delta_4^{\Phi} \Delta_1^m$. Так была решена задача идентификации неизвестных ОЦС, образующихся в реакционной системе при сополимеризации ОМЦТС и ОФЦТС.

Результаты хроматографического анализа низкомолекулярных фракций были использованы далее для определения выхода и концентрации индивидуальных ОЦС в равновесной смеси. Количественный анализ смеси по каждому из ОЦС проводили методом абсолютной калибровки. Для большинства ОЦС, для которых имелись эталоны, были построены соответствующие калибровочные концентрационные зависимости высоты или площади соответствующего пика для анализируемого ОЦС от количества введенного в колонку вещества (в виде раствора известной концентрации). Некоторые из полученных калибровочных кривых представлены на рис. 3. Концентрация тех ОЦС, для которых не было эталонов, определялась сравнением высот или площадей соответствующих пиков с высотами или площадями пиков их ближайших соседей по хроматограмме. Для уменьшения погрешности измерения концентрации ОЦС определялись как средние из не менее чем 5-7 независимых измерений.

Полученные с помощью калибровочных кривых величины, характеризующие выход и концентрацию образующихся ОЦС смешанного состава, представлены в табл. 2. Эти величины характеризуют распределение ОЦС по размерам и составу на примере равновесной сополимеризации ОФЦТС и ОМЦТС, взятых в мольном соотношении 0,3:0,7. Судя по полученным данным, набор низкомолекулярных ОЦС, образующихся в ходе сополимеризации, характеризуется в основном присутствием циклотри- и циклотет-

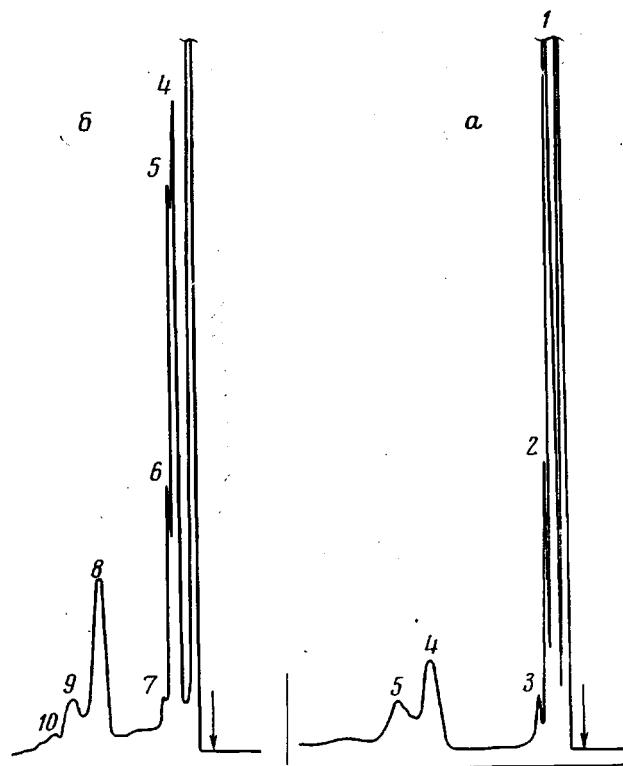


Рис. 1

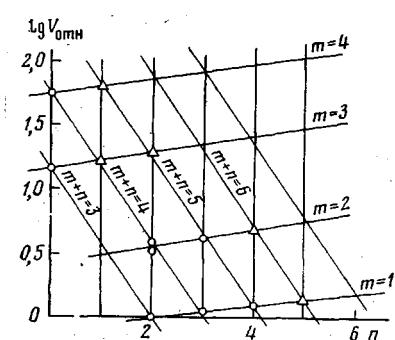


Рис. 2

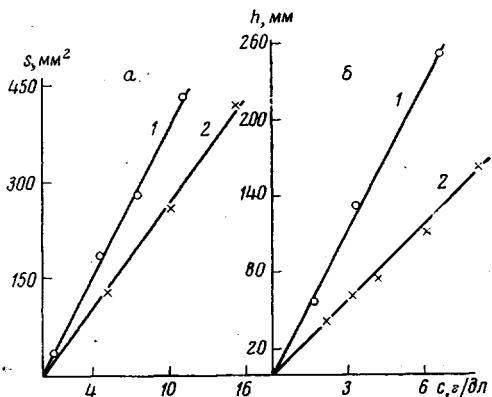


Рис. 3

Рис. 1. Хроматограмма низкомолекулярной фракции для сополимеризации ОФЦС : ОМЦТС = 0,3 : 0,7 при 246° (а) и 300° (б):

1 — $D_1\Phi D_2^M$; 2 — $D_1\Phi D_4^M$; 3 — $D_1\Phi D_6^M$; 4 — $D_2\Phi D_2^M$ (син-изомер); 5 — $D_2\Phi D_2^M$ (анти-изомер); 6 — $D_2\Phi D_3^M$; 7 — $D_3\Phi D_4^M$; 8 — $D_3\Phi$; 9 — $D_3\Phi D_1^M$; 10 — $D_3\Phi D_2^M$. Стрелкой указан ввод пробы

Рис. 2. Зависимость логарифма относительных удерживаемых объемов ОЦС формулы $D_m\Phi D_n^M$ от n

Рис. 3. Калибровочные кривые зависимости площади S (а) и высоты h (б) пика от концентрации раствора для ОЦС: а: 1 — $D_3\Phi$; 2 — $D_1\Phi$; б: 1 — $D_1\Phi D_3^M$; 2 — $D_2\Phi D_2^M$

расилоксанов. Что касается циклопента- и циклогексасилоксанов, то их вклад в наблюдаемое распределение сравнительно невелик. Поскольку полученные результаты могли быть искажены вследствие недостаточной чувствительности хроматографа по отношению к высококипящим соединениям, необходимо было оценить погрешность эксперимента. Это было

Таблица 2
Выход * и концентрация ОПС смешанного состава
при сополимеризации ОФЦС:ОМЦС=0,3:0,7

ОПС $D_m^{\Phi} D_n^M$	Циклы			с **, моль/кг
	в смеси циклов вес. %	мол. %	в реакцион- ной массе, вес. %	
$D_1^{\Phi} D_3^M$	24,0	26,3	3,1	0,075
$D_1^{\Phi} D_4^M$	6,2	6,6	0,9	0,019
$D_1^{\Phi} D_5^M$	1,4	1,3	0,2	0,004
$D_2^{\Phi} D_2^M$	22,0	21,3	3,3	0,060 (син-изомер)
$D_2^{\Phi} D_2^M$	20,0	19,3	3,0	0,055 (анти-изомер)
$D_2^{\Phi} D_3^M$	5,8	5,0	0,9	0,014
$D_2^{\Phi} D_4^M$	1,4	1,0	0,2	0,003
D_3^{Φ}	16,5	14,6	2,5	0,041
$D_3^{\Phi} D_1^M$	4,8	3,8	0,7	0,011
$D_3^{\Phi} D_2^M$	1,0	0,7	0,15	0,002

* Выход полимера 74,4; нелетучих ОПС 15,1 и D_n^M 10,5 вес. %
** с — концентрация цикла в реакционной массе.

Таблица 3
Расчет материального баланса

ОПС $D_m^{\Phi} D_n^M$	ОПС в смеси ОПС, мол. доли	Количество звеньев в ОПС		x_i	y_i
		D^{Φ}	D^M		
$D_1^{\Phi} D_3^M$	0,263	1	3	0,263	0,789
$D_1^{\Phi} D_4^M$	0,066	1	4	0,066	0,264
$D_1^{\Phi} D_5^M$	0,013	1	5	0,013	0,064
$D_2^{\Phi} D_2^M$	0,213	2	2	0,426	0,426
$D_2^{\Phi} D_2^M$	0,193	2	2	0,386	0,386
$D_2^{\Phi} D_3^M$	0,050	2	3	0,099	0,149
$D_2^{\Phi} D_4^M$	0,010	2	4	0,021	0,031
D_3^{Φ}	0,146	3	0	0,439	0,000
$D_3^{\Phi} D_1^M$	0,038	3	1	0,114	0,038
$D_3^{\Phi} D_2^M$	0,007	3	2	0,022	0,014
Всего:				1,846	2,161
Относительное содержание звеньев по результатам ГЖХ (расчет)				0,46	0,54
по данным ЯМР (найдено)				0,48	0,52

Примечание. x_i и y_i — мольная доля звеньев D^{Φ} и D^M
в смеси ОПС.

сделано нами на основании соотношений материального баланса

$$x_{\text{найд}} = \sum w_i \frac{x_i}{x_i + y_i} \quad (1)$$

$$y_{\text{найд}} = 1 - x_{\text{найд}} = \sum w_i \frac{y_i}{x_i + y_i} \quad (2)$$

Левая часть соотношений (1) и (2) представляет относительное содержание звеньев D^{Φ} и D^M в анализируемой пробе, определенное независимым методом с помощью ЯМР-спектроскопии, правая часть — содержание тех же звеньев, рассчитанное на основании данных ГЖХ с учетом концентрации индивидуальных ОПС и их состава. Результаты расчетов представлены в табл. 3, из которой видно, что суммарная погрешность не превышает 10 отн. % и сравнима с величиной, присущей самому методу ГЖХ. Таким образом, хорошее совпадение между этими величинами, полученными раз-

личными независимыми методами, свидетельствует о том, что получаемые методом ГЖХ данные отражают действительное распределение ОЦС в исследуемой системе.

Из сопоставления выхода отдельных ОЦС при приближении к равновесию можно сделать некоторые выводы об их относительной стабильности.

Как известно из литературных данных, диметилцикlosилоксаны резко различаются по своей стабильности (и их концентрации при приближении к равновесию), а следовательно, и реакционная способность в реакциях ионной полимеризации определяется лишь размерами силоксанового цикла и его напряженностью.

По мере замещения диметилсилоксановых звеньев в ОЦС на дифенилсилоксановые размеры силоксанового цикла менее резко сказываются на его стабильности. Эффект тем заметнее, чем выше степень замещения.

Обращает на себя внимание также значительное увеличение выхода органоциклотрисилоксанов. В отличие от диметилсилоксановых систем, где эта величина при полимеризации в блоке не превышает 1%, выход циклотрисилоксанов смешанного состава $D_n^m D_m^{\Phi}$ значительно выше и составляет 16,5%. Таким образом уменьшение размера цикла и увеличение числа звеньев D^{Φ} оказывают противоположное влияние на стабильность ОЦС и их равновесный выход при сополимеризации.

Суммарный результат от взаимодействия этих факторов оказывается различным в зависимости от конкретного состава реакционной смеси и может проявляться в изменении соотношения равновесного выхода циклотри-, тетра-, пента- и т. д. силоксанов в зависимости от конкретных условий проведения сополимеризации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Carmichael, R. Winger, *J. Polymer Sci., A3*, 971, 1965.
2. J. B. Carmichael, *J. Gas. Chromatogr.*, 4, 347, 1966.
3. M. S. Beavers, J. A. Semlyen, *Polymer*, 12, 373, 1971.
4. P. W. Wright, J. A. Semlyen, *Polymer*, 11, 462, 1970.
5. E. D. Brown, J. B. Carmichael, *J. Polymer Sci., B3*, 473, 1965.
6. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, В. Н. Фролов, А. Л. Клебанский, Химия гетероциклич. соед., 1968, 30.
7. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Е. Б. Дмоховская, Химия гетероциклич. соед., 1967, 951.
8. Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, В. Н. Фролов, А. Л. Клебанский, О. Н. Ларионова, Химия гетероциклич. соед., 1968, 635.
9. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Высокомолек. соед., A14, 1156, 1972.
10. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Высокомолек. соед., A14, 1855, 1972.
11. И. П. Юдина, Ю. А. Южелевский, К. И. Сакодынский, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХим, 1965, вып. 3, стр. 120.
12. Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, В. Н. Чурмаева, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХим, 1971, вып. 15, стр. 56.
13. Н. П. Тимофеева, Ю. А. Южелевский, И. П. Юдина, С. Н. Борисов, К. И. Сакодынский, Ж. общ. химии, 39, 2506, 1969.

STUDY OF THE EQUILIBRIUM COPOLYMERIZATION OF OCTAPHENYL- AND OCTAMETHYLCYCLOTETRAZILOXANE BY GEL- AND GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

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

Summary

The composition of low-molecular fractions formed during anionic copolymerization of octaphenyl- and octamethylcyclotetrasiloxane has been studied. Mixed dimethyl- (diphenyl) cyclosiloxanes containing different units and described by the formula $[(CH_3)_2SiO]_n[(C_6H_5)_2SiO]_m$ have been identified. The cyclosiloxanes studied all show a linear dependence of the retention volume logarithm on the number of dimethyl- and diphenylsiloxane units. The relative yields of individual cyclosiloxanes of different composition at equilibrium have been determined by gas-liquid chromatography. The relative yield of cyclotrisiloxanes is higher than that in homopolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane.