

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 12

УДК 541(64+24):547.1'128

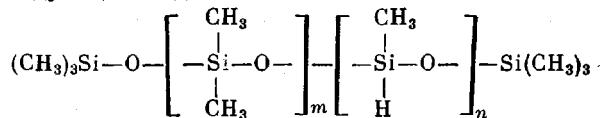
ИССЛЕДОВАНИЕ ММР КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ММР ПЕНОСТАБИЛИЗАТОРОВ

Андреев А. П., Вахтина И. А., Тараканов О. Г.

Определена зависимость ММР и распределения по числу полиэфирных блоков кремнийорганических пеностабилизаторов, полученных прививкой полиэфирных молекул на полидиметилсилоксан, от ММР кремнийорганического олигомера и распределения в нем реакционноспособных водородов по цепи.

Использование полидиметилсилоксановых олигомеров в промышленном производстве кремнийорганических пеностабилизаторов для полиуретановых композиций поставило ряд вопросов по исследованию их состава, молекулярномассовых характеристик, а также по распределению реакционноспособных водородов (по которым идет присоединение полиэфирных блоков) по цепи олигомера. Ясность в этих вопросах поможет обеспечить воспроизводимость синтезов и высокое качество пеностабилизаторов.

Исследовались партии кремнийорганических олигомеров производства СССР и ГДР, использующихся для производства пеностабилизаторов типа КЭП-2 и КЭП-3. Пеностабилизатор представляет собой привитой со-полимер, получаемый сополимеризацией кремнийорганического олигомера с простым олигоэфиром. Общая формула кремнийорганического олигомера имеет следующий вид:



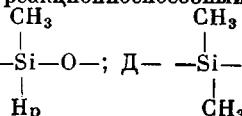
В случае прививки на этот олигомер по связи Si—H статистического сополимера окиси этилена и окиси пропилена (1:1)* с $M_n=1500-3000$ получаем КЭП-2, а прививая гомополимер окиси этилена с $M_n=500$ — КЭП-3. Ранее нами было показано [1], что пеностабилизаторы типа КЭП-3 имеют широкое распределение по ММ и связанное с ним распределение по числу полиэфирных блоков в молекуле, что сказалось на их пеностабилизирующей способности.

Цель настоящего исследования — определение зависимости ММР и распределения по числу полиэфирных блоков в КЭП от ММР кремнийорганического олигомера и распределения реакционноспособных водородов по цепи.

Исследованные олигомеры имеют следующие характеристики:

Образец	А	Б	В	Г
ММ, заданная при синтезе	2900	3900	3000	3000
H_p^{**} , %	0,152	0,157	0,204	0,198
Стехиометрия ***	$M_2D_6^H D_{40}$	$M_2D_{12}^H D_{84}$	$M_2D_6^H D_{33,4}$	$M_2D_6^H D_{33,4}$

* Мольное соотношение. ** H_p — реакционноспособный водород.



*** $M = (CH_3)_3Si-O-$; $D^H = -Si-O-$; $D = -Si-O-$.

Характеристики двух партий пеностабилизаторов типа КЭП-2, синтезированных на основе кремнийорганического олигомера А и полиэфира с $M=1600$, приведены ниже. Для этих партий КЭП-2 определены ММР и распределения по блочности.

ММ	6000	6200
Полиэфир неприсоединенный, %	18,8	16,4
H_p (остаточный), %	0,013	0,015
Кинематическая вязкость при 20° , cст	1350,52	1539,65
Si, %	11,0	13,0

Фракционирование исходных кремнийорганических олигомеров и синтезированных на их основе пеностабилизаторов типа КЭП проводили методом ГПХ на стандартном хроматографе «Вотерс» с системой стирогелевых колонок 3000, 1000, 1000 и 500 Å (растворитель этилацетат, рабочая температура 30° , скорость протекания растворителя 1,2 мл/мин). При аналитическом фракционировании в колонки

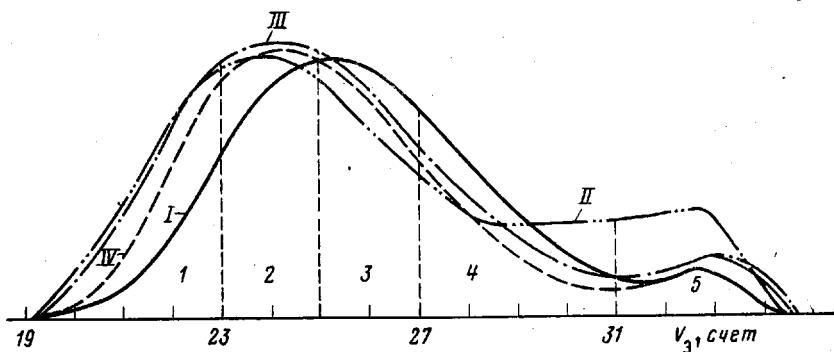


Рис. 1. Гель-хроматограммы кремнийорганических олигомеров с указанием зон отбора фракций.

Номера зон соответствуют фракциям в таблице. I — образец А, II — Б, III — В, IV — Г

вводили 10 мг кремнийорганического олигомера и 6 мг КЭП, работая на чувствительности $4x$. В случае preparативного фракционирования в колонки вводили по 100 мг исследуемого продукта. Параллельными опытами нарабатывали необходимое количество узких фракций. Высоко- и низкомолекулярные «хвосты», если такие имелись, удаляли рециклиром фракций.

Среднечисленные молекулярные массы определяли эбулиометрически (на эбулиометре типа Рэя с 24 термопарами).

Содержание реакционноспособных водородов во фракциях определяли по методике * реакцией окисления брома в молекуле N-бромусукцинида в бромид и дальнейшим амперометрическим титрованием избытка N-бромусукцинида 0,1 н. раствором аскорбиновой кислоты. Эта методика позволяет определять содержание активированного водорода с точностью до ± 2 отн.%.

На рис. 1 приведены гель-хроматограммы нефракционированных кремнийорганических олигомеров. Можно видеть, что все они имеют широкое бимодальное ММР. Образцы А и Г были расфракционированы с отбором фракций по зонам, как указано на рис. 1. Фракции сушили при комнатной температуре и определяли процентное содержание взвешивания. Для фракций были рассчитаны ММР, определены ММ и содержание активированного водорода. Результаты сведены в таблицу.

По фракциям образца А построили калибровочную зависимость ГПХ (рис. 2) и рассчитали для всех нефракционированных образцов и фракций ММ коэффициенты полидисперсности, приведенные в таблице. Как видно из рис. 2, фракция 5 образца А не ложится на калибровочную зависимость 1, имея одинаковую с фракцией 4 молекулярную массу

* Методика была любезно предоставлена нам коллегами из Forschungsstelle Radebeul des VEB Chemiewerk Nünchritz (ГДР).

и больший объем элюирования. Отличаясь гидродинамическим объемом при одинаковой ММ, эта фракция может представлять собой циклические соединения, образование которых происходит на первом этапе синтеза полидиметилсилоксанов. В пользу циклических соединений свидетельствует и присутствие в этой фракции кристаллизующихся при комнатной температуре компонентов (циклы D_3 и D_8 — кристаллические

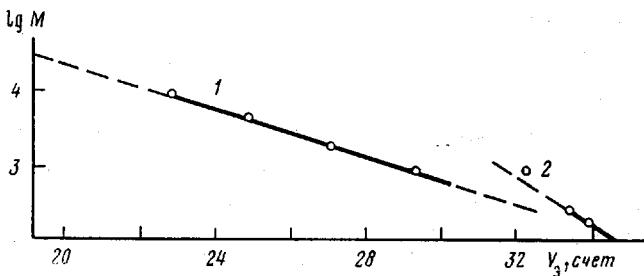


Рис. 2. Калибровочные зависимости для линейных (1) и циклических олигомеров (2)

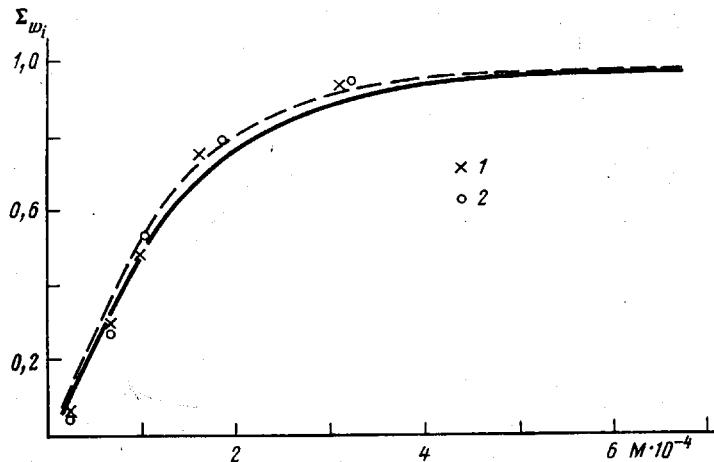


Рис. 3. Интегральные кривые ММР двух образцов КЭП-2, теоретически рассчитанные из ММР кремнийорганического олигомера:

1, 2 — точки, полученные препаративным фракционированием двух партий образцов пеностабилизаторов на основе олигомера А и полизэфира с $M=1600$. $M_{\text{КЭП-2}} = 6000$ (1) и 6200 (2).

вещества). Сняв гель-хроматограммы циклических продуктов D_3 и D_4 *, нанесли значения их объемов элюирования на график (рис. 2). Можно видеть, что точка, соответствующая пятой фракции, располагается в области элюирования циклических соединений. В таком случае можно предположить, что последние фракции исследованных олигомеров содержат циклические олигосилоксаны с $M=700-800$ (D_9-D_{11}). Низкомолекулярные циклические соединения (так же как и низкомолекулярные линейные фракции), если они присутствуют, увеличивают объем фракции кремнийорганического олигомера, содержащей один активный водород. Это, в свою очередь, в последующем синтезе приводит к увеличению выхода сополимера с низким содержанием привитых полизэфирных блоков, в то время как основной продукт должен содержать четыре—пять полизэфирных блоков.

*Авторы благодарят А. Б. Зачернюка за предоставленные циклические олигосилоксаны.

Как показали исследования, содержание активного водорода в исходных образцах и фракциях практически одинаково, т. е. на длину силоксановой цепи с $M=660$ в образце А с $M=510$ в Г приходится один активный водород как в низко-, так и в высокомолекулярных фракциях. Так же расположены и привитые полиэфирные блоки в пеностабилизаторе. Из данных анализа известно, что $\sim 10\%$ активного водорода (см. выше) не вступают в реакцию. В связи с этим предположили, что оставшийся водород равномерно распределен по всем фракциям, и ввели соответствующие поправки.

Результаты анализа кремнийорганических олигомеров и фракций образцов А и Г

Образец	Фракция, №	V_3 в пике, мл	Содержание, вес. %	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$H_p, \%$
А	Нефракционированный	—	100,00	2100	2,04	0,152
	1	113,75	17,64	9600	1,29	0,155
	2	123,75	34,17	5000	1,24	0,149
	3	134,75	26,85	2100	1,23	0,149
	4	146,50	13,71	1000	1,27	0,151
	5	161,00	7,63	1000	1,24	0,150
Г	Нефракционированный	—	100,00	2550	2,19	0,198
	1	112,50	7,00	10 230	1,05	0,195
	2	118,00	34,38	7080	1,23	0,196
	3	130,00	41,72	3130	1,26	0,197
	4	143,75	14,50	1120	1,28	0,194
	5	150,50	2,40	800	1,10	0,190
В	Нефракционированный	—	100,00	2760	2,24	0,157
Б	Нефракционированный	—	100,00	2070	2,80	0,204

Исходя из ММР кремнийорганического олигомера и полиэфира с $M=1600$, который использовался в синтезе, рассчитали теоретическое ММР двух партий КЭП-2. (Полиэфиры используемого типа имеют узкое ММР, как показано ранее [3].) На рис. 3 представлены их интегральные кривые ММР. На этом же рисунке приведены точки для фракций, полученных реальным фракционированием (препаративное фракционирование на гель-хроматографе, как описано выше). Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными. Анализ фракций КЭП-2 на содержание кремния показал, что действительно, на полиэфирную молекулу приходится отрезок силоксановой цепи, содержащий 10 атомов кремния во всех фракциях независимо от их ММ.

Таким образом, в пеностабилизаторе в среднем на каждый привитый полиэфирный блок приходится одинаковое число звеньев $-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-$, независимо от ММ фракции пеностабилизатора. Кремнийорганические олигомеры, использующиеся для синтеза пеностабилизаторов, содержат до 10% низкомолекулярных (по всей вероятности, циклических) фракций. Широкое ММР конечных продуктов задается широким ММР кремнийорганических олигомеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
3 XI 1978

Литература

- И. А. Вахтина, А. П. Андреев, А. В. Гурылев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., Б20, 416, 1978.
- J. C. Moore, J. Polymer Sci., A2, 835, 1964.
- И. А. Вахтина, Кандидатская диссертация, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1973.

**STUDY OF THE MMD OF SILICONE OLIGOMERS AND ITS INFLUENCE
ON THE MMD OF FOAM-STABILIZERS**

Andreyev A. P., Vakhtina I. A., Tarakanov O. G.

S u m m a r y

The dependence of MMD and polyester blocks number distribution of silicone foam-stabilizers obtained by grafting of polyester molecules to polydimethylsiloxane on the MMD of silicone oligomer and on the distribution of reactive hydrogen atoms along the chain of this oligomer has been studied.
