

УДК 541.64:547.1'128

**РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ
ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТРЕТАСИЛОКСАН —
ПОЛИДИМИЛСИЛОКСАН ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Свистунов В. С., Папков В. С., Жданов А. А.

Методом газожидкостной хроматографии исследован равновесный состав полимеризационной системы октаметилциклотрасилюксан — полидиметилсилооксан в интервале температур от 120 до 310°. Обнаружено, что при температурах выше 220° наблюдается достаточно резкое увеличение равновесного содержания октаметилциклотрасилюксана и декаметилциклогексасилюксана. Определены константы равновесия для указанных циклов. Высказано предположение, что причиной изменения константы равновесия при увеличении температуры от 220 до 310° является зависимость энтропии полимеризации от температуры.

Процесс полимеризации диметилциклосилооксанов D_x (где D — звено $(CH_3)_2SiO$) является обратимой реакцией. В равновесии с полимером наряду с исходным мономером находятся циклические соединения различного размера, а равновесное содержание полидиметилсилооксана (ПДМС) в реакционной смеси при полимеризации в обычных условиях, по данным ряда авторов, составляет 85—90% [1—4]. Известно, что положение равновесия в системе цикл — линейный полимер определяется величиной и знаком изменения энталпии ΔH и энтропии ΔS при раскрытии цикла с образованием линейного полимера [5, 6].

Особенностью процесса полимеризации D_x , как и многих других гетероциклических соединений, является малое значение ΔH . Заметный тепловой эффект, порядка 3—5,5 ккал/моль, наблюдается при полимеризации D_3 [7—9]. При полимеризации циклов большего размера теплота полимеризации приближается к нулю. Вследствие этого положение равновесия практически определяется только изменением энтропии системы и поэтому оно не должно зависеть от температуры. Естественно, что это утверждение справедливо только в том случае, если ΔS не является функцией температуры. В работе [2] показано, что при полимеризации D_4 при температурах до 178° концентрация каждого из находящихся в равновесии с ПДМС циклов D_4 — D_{10} остается практически постоянной. Данные о положении равновесия при более высоких температурах отсутствуют. В то же время они представляются интересными как с общих теоретических позиций, так и с практической точки зрения, поскольку при прогнозировании долгосрочности работы материалов на основе ПДМС в закрытой системе важно знать возможные предельные содержания в них низкомолекулярных продуктов.

С этой целью нами был исследован состав равновесной смеси, полученной при полимеризации D_4 при температурах от 120 до 310°.

Полимеризацию хроматографически чистого D_4 проводили при 120° в течение 10 час в запаянных в атмосфере аргона ампулах. Навеска D_4 всегда составляла 1 г. Инициатором полимеризации служил KOH в количестве от 0,03 до 0,12 вес.%. При использовании большего количества инициатора термостатирование полимера при температурах выше 220° приводило к гелированию реакционной массы, что

затрудняло исследование ее состава. Состав равновесной полимеризационной смеси определяли хроматографически после термостатирования образцов при соответствующих температурах в течение 6 час. Для сведения к минимуму возможного изменения равновесного состава в процессе охлаждения ампулу после термостатирования быстро помещали в жидкий азот. После охлаждения необходимое количество образца растворяли в бензоле, нейтрализовали инициатор добавлением уксусной кислоты или триметилхлорсилана и анализировали состав на хроматографе ЛХМ-8МД (модель 2). В реакционной смеси присутствовали D_4 — D_8 , а D_9 и более высокие циклы не были обнаружены. Содержание циклов в реакционной смеси определяли с использованием данных калибровки; для анализа использовали 10%-ный раствор реакционной смеси. Анализ проводили при следующих условиях: газ-носитель — гелий, твердая фаза — «Хезасорб» AW, жидккая фаза — SE-30, температура катараметра 300°, температура испарителя 350°, температуру в термостате хроматографа измеряли от 150 до 270°, скорость нагревания 25 град/мин, длина колонки 2 м, ток катараметра 95 ма.

Поскольку при высоких температурах определенное количество циклических продуктов находится в газовой фазе, то их истинное содержание в реакционной смеси при температуре опыта меньше определяемого хроматографически при анализе раствора образца, взятого из ампулы. Определенное таким способом количество циклических продуктов в образце является суммой их содержания в газовой фазе и реакционной смеси. В связи с этим для определения истинного содержания циклических соединений в реакционной смеси необходимо вводить соответствующую поправку в данные хроматографического анализа. Эту поправку, учитывающую количество циклических продуктов в газовой фазе, определяли исходя из объема газовой фазы и давления в ампуле. Для определения давления в ампуле помещали запаянnyй в нижней части калиброванный капилляр с небольшим столбиком ртути в его верхней части. Длина капилляра была около 9 см. Свободный объем ампулы при комнатной температуре составлял 1 см³. Вследствие более высокого содержания D_4 в равновесной смеси и большего, чем у других циклов, давления паров над ним при исследуемых температурах, как показали опыты с чистыми циклами, поправку необходимо было учитывать только для этого цикла. Парциальное давление D_4 в ампуле P_{D_4} приближенно рассчитывали по формуле

$$P_{D_4} = P_1 - P_2$$

$$P_1 = \frac{T_{оп}}{T_{исх}} \cdot \frac{h_{исх}}{h_{оп}} \cdot P_{исх}; \quad P_2 = \frac{T_{оп}}{T_{исх}} \cdot \frac{V_{оп}}{V_{исх}} \cdot P_{исх},$$

где P_1 — общее давление в ампуле, определяемое экспериментально, $P_{исх}$ — исходное давление в ампуле, равное 1 атм, $T_{оп}$ — температура опыта, К, $T_{исх}$ — 293 К, $h_{исх}$ — исходное положение ртути при комнатной температуре, $h_{оп}$ — положение ртути при температуре опыта, P_2 — парциальное давление инертного газа, $V_{исх}$ — свободный объем ампулы при исходной температуре, $V_{оп}$ — свободный объем при температуре опыта.

Используя значения P_{D_4} , поправку Δ определяли по формуле

$$\Delta = \frac{M_{D_4}}{22\ 400} \cdot \frac{P_{D_4} V 273}{T_{оп}}$$

Величины Δ для температур 270, 300 и 310°, вычисленные из экспериментальных значений $h_{исх}$ и $h_{оп}$, составили 0,011, 0,015 и 0,021 г соответственно. При температурах, меньших 270°, Δ была сопоставима с ошибкой хроматографического анализа, и поэтому при определении содержания циклов в равновесной смеси ее не учитывали. Равновесные содержания D_4 и D_5 в полимеризационной смеси при температурах от 120 до 310° приведены в таблице. Содержание D_6 изменялось в этой температурной области от 0,6 до 1,3%. Содержание D_7 при 310° составляло примерно 1%. В связи с этим детальный анализ температурной зависимости их равновесного содержания не проводили.

Как известно, константа равновесия системы



где C_n и C_{n+x} — линейные цепи с n и $n+x$ повторяющимися звеньями в цепи, а D_x — мономерный цикл, выражается следующим соотношением [6, 10]

$$K_{D_x} \cong [D_x^{-1}] \quad (1)$$

Это уравнение было использовано нами для определения констант равновесия для D_4 (K_{D_4}) и для D_5 (K_{D_5}). Константа равновесия системы свя-

зана со стандартной свободной энергией полимеризации следующим образом: $\Delta F = -RT \ln K$.

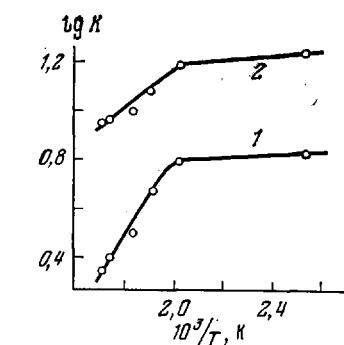
И поэтому

$$\ln K = -\ln [D_x] = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Поскольку при полимеризации ненапряженных D_4 , $\Delta H \approx 0$, то

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

Расчет констант равновесия для D_4 и D_5 проводили с учетом увеличения объема реакционной смеси вследствие теплового расширения. Объем реакционной смеси при каждой температуре рассчитывали по аддитивной схеме, исходя из состава равновесной смеси и коэффициента объемного расширения каждого компонента, определяемого линейной экстраполяцией. В соответствии с данными, приведенными в работе [2], удельный объем полимера был принят равным $1,18 \text{ см}^3/\text{г}$ при 178° , для $D_4 = 1,22 \text{ см}^3/\text{г}$ и для $D_5 = 1,20 \text{ см}^3/\text{г}$ при 136° , а коэффициенты объемного расширения для них $0,96 \cdot 10^{-3}$, $1,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ соответственно.



Зависимость $\lg K$ от $1/T$: 1 - D_4 , 2 - D_5

реакционной смеси при каждой температуре рассчитывали по аддитивной схеме, исходя из состава равновесной смеси и коэффициента объемного расширения каждого компонента, определяемого линейной экстраполяцией. В соответствии с данными, приведенными в работе [2], удельный объем полимера был принят равным $1,18 \text{ см}^3/\text{г}$ при 178° , для $D_4 = 1,22 \text{ см}^3/\text{г}$ и для $D_5 = 1,20 \text{ см}^3/\text{г}$ при 136° , а коэффициенты объемного расширения для них $0,96 \cdot 10^{-3}$, $1,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ соответственно.

Из таблицы видно, что в интервале температур от 120 до 220° равновесное содержание D_4 и D_5 и соответственно K_{D_4} и K_{D_5} остаются практически постоянными. Как указывалось выше, неизменность равновесного состава полидиметилсилоксановой системы до 178° была отмечена в работе [2]. Рассчитанные нами значения K_{D_4} в указанной области температур близки к значениям K_{D_4} , определенным в работе [2], а значения K_{D_5} оказались примерно в два раза ниже. Постоянство значений K_{D_4} и K_{D_5} означает, что соотношение (2) справедливо в указанной области температур (120 – 220°). Однако при температурах выше 220° наблюдается постепен-

Термодинамические параметры системы циклосилоксаны – полисилоксан

| T° | Содержание в равновесной смеси, % | | Константа равновесия, л/моль | | Энтропия полимеризации *, кал/град·моль | |
|-----|-----------------------------------|----------------|------------------------------|----------------------------|---|----------------|
| | D ₄ | D ₅ | K _{D₄} | K _{D₅} | D ₄ | D ₅ |
| 120 | 5,0 | 2,5 | 6,6 | 16,7 | 0,94 | 1,12 |
| 220 | 6,0 | 3,0 | 6,1 | 15,2 | 0,90 | 1,08 |
| 250 | 8,0 | 4,0 | 4,7 | 11,8 | 0,77 | 0,98 |
| 270 | 12,5 | 5,0 | 3,1 | 9,8 | 0,56 | 0,91 |
| 300 | 16,0 | 5,5 | 2,5 | 9,2 | 0,46 | 0,88 |
| 310 | 18,5 | 5,8 | 2,2 | 9,0 | 0,40 | 0,87 |

* В расчете на одно звено $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$.

ное уменьшение K_{D_4} и K_{D_5} , а также изменение отношения K_{D_5}/K_{D_4} . Зависимость логарифма этих констант от обратной температуры приведена на рисунке. Этот неожиданный, на первый взгляд, результат можно объяснить только в том случае, если допустить, что энтропия полимеризации в соотношении (2) является функцией температуры. Значения ΔS в расчете на одно звено $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ для D_4 и D_5 так же представлены в таблице.

Энтропия полимеризации циклических соединений определяется соот-

ношением вращательных и колебательных видов движения атомов и групп в цикле и цепи, а также изменением поступательного (трансляционного) движения при превращении молекулы мономера во фрагмент цепи. При раскрытии и присоединении раскрытоого цикла к линейной макромолекуле происходит, как правило, уменьшение энтропии вследствие ограничения поступательных видов движения и увеличение энтропии за счет появления дополнительных видов вращательного движения звеньев в полимерной цепи.

При расчете энтропии полимеризации циклов исходят из вероятности внутримолекулярного замыкания линейных фрагментов в цикл. Методы расчета вероятности такого внутримолекулярного замыкания предложены в работах [2, 11]. В работе [2] показано, что использование этих методов расчета для определения равновесного содержания D_4 в полимеризационной системе приводит к результатам только качественно соответствующим экспериментальным.

Это указывает, по нашему мнению, на необходимость принимать во внимание в расчете также различие в уровне вращательных и колебательных видов движений отдельных звеньев в циклах и молекуле ПДМС. Наблюданное уменьшение K_{D_4} и K_{D_5} выше 220° является дополнительным подтверждением этого вывода. Понижение значений K_{D_4} и K_{D_5} , указывающее на уменьшение энтропии полимеризации в соотношении (2), может быть объяснено появлением новых видов движения в циклических молекулах при высоких температурах. При этом, как видно из увеличения отношения K_{D_5}/K_{D_4} , размораживание дополнительных видов движений сильнее проявляется в молекулах D_4 .

Здесь уместно также обратить внимание на то обстоятельство, что расчет изменения равновесного содержания D_4 и D_5 при увеличении температуры, исходя только из вероятности замыкания цепей, но с учетом изменения содержания в них различных поворотных изомеров, должен был бы, по-видимому, привести к уменьшению отношения K_{D_5}/K_{D_4} , поскольку температурный коэффициент среднего квадрата расстояния между концами ПДМС-цепи имеет положительный знак [12]. В настоящее время трудно сказать с какими видами внутримолекулярного движения может быть связано наблюдаемое изменение энтропии. Это сделать тем более сложно потому, что методы расчета энтропии циклических молекул развиты недостаточно [13].

Интересно отметить, что аналогичное наблюдаемому смещение равновесия в сторону образования циклических продуктов происходит при температурах выше 300° и в системе циклические клеткоподобные *m*-толил-цикlosиллесквиоксаны — лестничный политолилсиллесквиоксан, для которой ΔH полимеризации также практически равна нулю [14]. Не исключено, что подобное явление может оказаться достаточно общим и поэтому при изучении процессов полимеризации гетероциклических соединений и неорганических циклов следует уделять особое внимание анализу температурной зависимости энтропии полимеризации.

В заключение отметим, что обнаруженное нами достаточно резкое смещение равновесия в системе D_4 — ПДМС в сторону образования циклов при температурах выше 220° имеет крайне важное значение с практической точки зрения. Оно свидетельствует о том, что при работе материалов на основе ПДМС, в частности резин, в закрытых системах при высоких температурах возможна значительная степень термической деструкции полимера и, соответственно, глубокие изменения его свойств. Это еще раз указывает на необходимость самого тщательного удаления из ПДМС-материалов различных ионных примесей, способствующих гетеролитическому расщеплению силоксановой связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Carmichael, Rub. Chem. Technol., 40, 1084, 1967.
2. J. B. Carmichael, R. Winger, J. Polymer Sci., A-3, 971, 1965.
3. J. B. Carmichael, J. Macromolec. Chem., 1, 207, 1966.
4. W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
5. Г. Олкок, Гетероциклические соединения и полимеры на их основе, «Мир», 1970.
6. G. Gee, Chem. Soc. (London), «Inorg. Polymers». Spec. Publ., № 15, 67.
7. W. A. Piccoli, G. G. Haberland, R. L. Merker, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1883, 1960.
8. Ю. А. Южелевский, С. В. Соколов, Л. В. Тагеева, Е. Г. Каган, Высокомолек. соед., B13, 95, 1971.
9. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, В. С. Свистунов, Высокомолек. соед., B15, 837, 1973.
10. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
11. H. Jakobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 68, 1600, 1950.
12. J. E. Mark, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 86, 138, 1964.
13. С. Бенсон, Термодинамическая кинетика, гл. 2, «Мир», 1971.
14. В. С. Папков, М. Н. Ильина, Н. В. Перцова, Н. Н. Макарова, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A19, 2551, 1977.

THE EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM:
OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE — POLYDIMETHYLSILOXANE
AT HIGH TEMPERATURES

Svistunov V. S., Papkov V. S., Zhdanov A. A.

Summary

Within temperature interval 120—310° the equilibrium composition of the polymerization system: octamethylcyclotetrasiloxane — polydimethylsiloxane, has been studied using gas — liquid chromatography. It was observed the sufficiently sharp growth of the equilibrium contents of octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylsiloxane at the temperatures higher than 220°. For these cycles the equilibrium constants were determined. The assumption was expressed that the cause of the variation of the equilibrium constant under the temperature growth from 220 to 310°, consists in the dependence of polymerization entropy on temperature.
