

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Тем (А) ХХIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

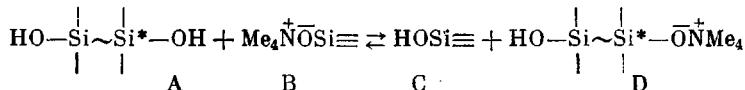
1981

УДК 541.64:547.1'128

О СИНТЕЗЕ И СВОЙСТВАХ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО
ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА*Твердохлебова И.И., Сипягина М.А., Степанова Е.Е.,
Голубь А.С., Ларина Т.А., Павлова С.-С.А.*

В работе рассмотрены особенности совместного взаимодействия *цикло-1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана* и *тетракис-(3,5,7-три- метил-3,5,7-трифенилтрисилоксано-7-гидрокси)титана* или силана в присутствии триметилсиланолиата калия в блоке при 105° и показана возможность такого взаимодействия для получения полиметилфенилсилоксанов, макромолекулы которых имеют звездообразную структуру.

Рассмотренный в работах [1, 2] метод синтеза кремнийорганических соединений, основанный на совместном взаимодействии органоциклоксилоксанов и диолов в присутствии силанолятов, привел к получению высокомолекулярных соединений с заданной структурой макромолекул. В работе [3], например, показано, что при взаимодействии циклического диола (циклогексилазандиола) с гексаметилциклотрисилоксаном или октатетилциклотрасилоксаном при использовании в качестве инициатора силоксанолиата тетраметиламмония образуются полидиметилсилоксаны с циклическими фрагментами в цепи, причем в зависимости от соотношения исходных компонентов макромолекулы имеют линейное или разветвленное строение. Было показано [3], что вовлечение диола в полимеризационный процесс происходит за счет быстрой обменной реакции между протоном гидроксильной группы диола А и катионом силанольной концевой группы В, что приводит к образованию силанольной группы С и активированной группы D

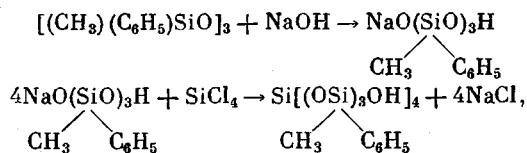


Поскольку концентрация диола А велика по сравнению с концентрацией инициатора В, то имеет место перенос активных центров на диол, который и ведет в основном дальнейшую полимеризацию. Полученные соединения имели мономодальное распределение по молекулярным массам, что свидетельствовало о наличии только одного типа макромолекул.

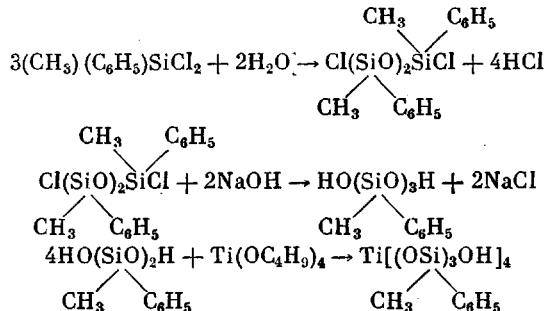
В настоящей работе для получения полиметилфенилсилоксанов, макромолекулы которых имели бы звездообразное строение, были использованы аналогичные подходы. В качестве исходных продуктов совместного взаимодействия были взяты *цикло-1,3,5-trиметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан* (I) и *тетракис-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенилтрисилоксано-7-гидрокси)титан* (IIт) или силан (IIс) соответственно при мольном соотношении II : I = 1 : 60. Инициатором реакции служил триметилсиланолят калия.

Совместное взаимодействие проводили в блоке при 105°. Для синтеза использовали хроматографически чистый продукт I с т. пл. 99,0–99,5°, который выделяли

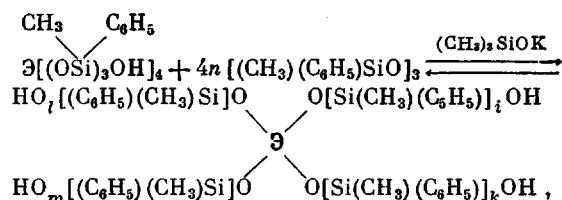
из смеси изомеров трехкратной перекристаллизацией из гексана. Исходное соединение IIc получали в две стадии



а IIт — в три стадии по схеме

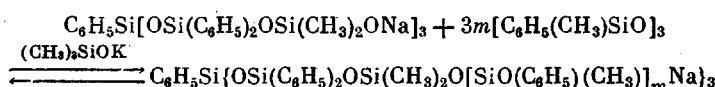


Триметилсиланолят калия (инициатор) брали в количестве 0,6 мол.% от взятого в реакцию цикла. Время введения инициатора принимали за начало реакции. Совместное взаимодействие I с II проводили в среде аргона. За ходом процесса следили по изменению вязкости реакционной массы и по изменению концентрации цикла в реакционной смеси. Реакцию прервали через 5 мин от момента введения инициатора. За это время конверсия по расходу цикла достигала 86%. Схематически совместное взаимодействие можно изобразить следующим образом:



где $\mathcal{E} = \text{Ti, Si, } l+m+i+k=4n$.

В работе [4] были предприняты попытки синтеза полиметилфенилсилоксана со звездообразной структурой макромолекул полимеризацией соединения I на тринатриевой соли в блоке при $130-140^\circ$ и мольном соотношении инициатор : цикл = 1 : 250.



Время полимеризации в выбранных условиях при конверсии 36% составляло 52 ч. Исследование гидродинамических и молекулярных параметров полученного полимера и его ММР привело к заключению, что в выбранных условиях полимеризации на тринатриевой соли образуются полиметилфенилсилоксаны, макромолекулы которых имеют не звездообразное, а линейное и хаотично разветвленное строение. Это обусловлено тем, что при анионной полимеризации циклосилоксана в выбранных условиях наряду с реакциями роста цепи существенную роль играли реакции обмена, нарушающие ход «живой» безобрывной полимеризации. К таким реакциям следует отнести реакцию передачи цепи, приводящую к образованию олигомерных циклов в реакционной системе, и реакцию передачи цепи без разрыва основной цепи, которая сопровождается появлением в системе разветвленных макромолекул.

Особенностью полимеризации мономера в присутствии соединений IIт или IIc (в отличие от гомополимеризации мономера I на полифункциональной натриевой соли) является большая скорость реакции. Нарастание удельной вязкости продукта совместной полимеризации происходит в первые 5–10 мин реакции и практически полностью заканчивается через

1 ч. За 10 мин конверсия мономера I достигает ~90% (рис. 1). Быстрое завершение реакции и извлечение продуктов полимеризации из реакционной среды после достижения необходимой конверсии уменьшает вероятность протекания реакций передачи цепи.

Из данных, приведенных на рис. 1, видно что при гомополимеризации соединения I в присутствии инициатора вязкость продуктов реакции резко возрастает уже в первые минуты, но по мере накопления полимера начинается обратный процесс (деполимеризация), сопровождающийся образованием низкомолекулярных циклических соединений, что ведет к по-

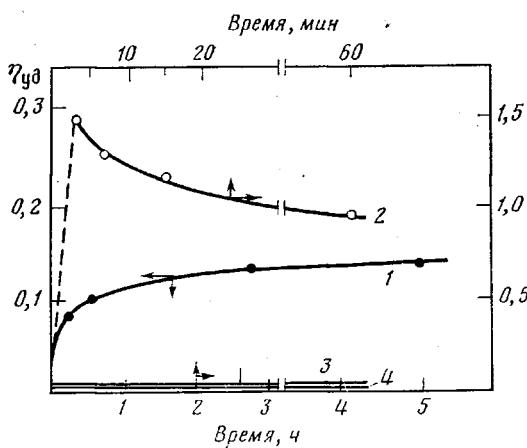


Рис. 1

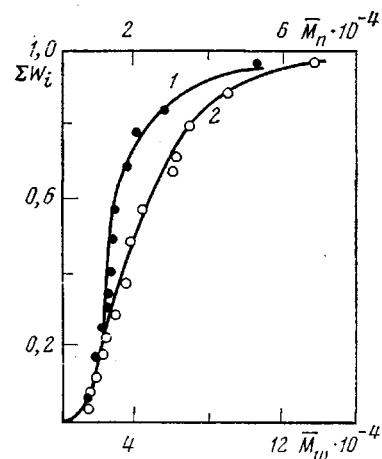


Рис. 2

Рис. 1. Изменение η_{sp} в ходе совместной полимеризации соединений I и II в присутствии триметилсиланолята калия (1) и без него (3), а также в процессе гомополимеризации I (2) и II (4) в присутствии инициатора

Рис. 2. Интегральные кривые распределения по молекулярным массам M_n (1) и M_w (2) полимеров на основе соединений I и II (1) и I и IIc (2)

нижению вязкости реакционной массы до тех пор, пока не установится равновесие. В этом случае получается линейный полимер.

В случае полимеризации мономера I в присутствии соединения II и инициатора вязкость реакционной массы быстро увеличивается в первые 20 мин, достигая максимального значения. Равновесие в этом случае устанавливается за более короткий срок. При этом получается полимер с меньшей молекулярной массой и с меньшей вязкостью. Исходя из этого можно предположить, что при полимеризации мономера I в присутствии соединения II последний принимает участие в реакции и входит в состав образующегося полимера.

В работах [5, 6] также показано, что между силанольными (или спиртовыми) и силанолятными группами, присутствующими в реакционной системе, происходит быстрый протон-катионный обмен, в результате чего число цепей, которые могут образовываться за счет реакционноспособных групп инициатора (силанолята), существенно увеличивается по сравнению с расчетными данными.

При совместной полимеризации мономеров I и II в присутствии триметилсиланолята калия в выбранных условиях в реакционной среде также присутствуют силанольные и силанолятные группы. При выбранном соотношении исходных компонентов на 1 моль соединения II приходится 0,36 моля триметилсиланолята калия, т. е. число силанольных групп в системе в ~12 раз больше, чем силанолятных. Поэтому мы предположили, что в результате протон-катионного обмена, который может происходить в ассоциате, образованном этими группами, раскрытие цикла I будет иметь место в основном на концах молекул II, причем в данном слу-

Таблица 1

Вязкостные и массовые характеристики полимеров

Полимер на основе соединений	$[\eta]$ (толуол, 25°), дл/г	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
I и II _т	0,11	14800	17800	1,20
I и II _с	0,26	34400	47200	1,37

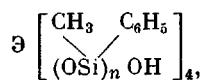
Таблица 2

Вязкостные и массовые характеристики фракций полимеров

Полимер на основе соединений I и II _т				Полимер на основе соединений I и II _с			
фракция, №	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ (толуол 25°), дл/г	ΣW_i	фракция, №	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ (толуол 25°), дл/г	ΣW_i
1	8,1	0,060	0,0612	1	13,9	0,105	0,0257
2	9,0	0,065	0,1707	2	16,2	0,130	0,0745
3	10,6	0,080	0,2459	3	18,5	0,135	0,1196
4	12,9	0,090	0,2956	4	22,5	0,165	0,1778
5	12,9	0,090	0,3400	5	23,5	0,160	0,2361
6	13,8	0,090	0,3979	6	28,5	0,170	0,2914
7	13,8	0,095	0,4926	7	35,4	0,215	0,3777
8	13,8	0,095	0,5717	8	36,5	0,225	0,4759
9	15,0	0,110	0,6063	9	41,8	0,255	0,5722
10	18,0	0,120	0,6805	10	58,5	0,305	0,6662
11	20,0	0,120	0,7738	11	61,6	0,310	0,7217
12	28,3	0,160	0,8245	12	68,8	0,370	0,7879
13	49,6	0,240	0,8832	13	90,0	0,450	0,8892
14	52,8	0,250	0,9620	14	136,0	0,590	0,9687
Нефракционированный	—	0,095	—	Нефракционированный	—	0,260	—

чае нахождение силанолятной группы равновероятно для всех четырех концов молекулы, что должно приводить к образованию четырехфункциональных звездообразных макромолекул с примерно одинаковыми длинами ветвей.

При таком направлении реакции состав полученного полимера можно выразить приближенной формулой



где Э=Si, Ti; $n \approx 45-50$.

Молекулярная масса полимера, отвечающая такому составу, приблизительно равна 25 000–30 000. Как свидетельствуют данные табл. 1, молекулярные массы, рассчитанные из кривых фракционирования (рис. 2, табл. 2) полиметилфенилсиликсанов, полученных при совместном взаимодействии мономеров I и II, достаточно близки к указанным цифрам.

Среднечисленную молекулярную массу \bar{M}_n полимера на основе соединений I и II_т и его фракций определяли измерением тепловых эффектов конденсации на приборе «Dampfdruck Osmometr» фирмы «Knauer» в толуоле при 45°. Калибровку прибора осуществляли по растворам азобензола ($M=182$) в толуоле при 45°. Средневесовые молекулярные массы \bar{M}_w фракций полимера на основе I и II_с измеряли методом светорассеяния на фотогониодиффузометре «Sofica». В качестве растворителя применяли хлороформ, высущенный хлористым кальцием и тщательно обессыпаный многократной перегонкой. Измерения интенсивности рассеяния света проводили под углом 90° ($dn/dc=0,13$).

Следует отметить, что при гомополимеризации мономера I с триметилсиланолятом калия в выбранном соотношении (0,6 мол. % триметилсиланолата калия от взятого в реакцию соединения I, т. е. мольное соотношение между ними составляет ~1 : 180) должны были бы образовываться

полимеры с большой молекулярной массой вследствие гораздо меньшего числа кинетических цепей.

Полученные кривые распределения по молекулярным массам мономольны (рис. 2), что свидетельствует о наличии только одного типа структур макромолекул в исследованных полимерах.

Согласно Флори [7], значение индекса полидисперсности разветвленного полимера связано со значением индекса полидисперсности линейного полимера следующим соотношением:

$$(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_g = 1 + [(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_l - 1]/f,$$

где g , l соответствуют разветвленному и линейному полимерам, а f — функциональность ветвления.

Учитывая, что при «живой» безобрывной полимеризации значение индекса полидисперсности линейного полимера может достигать максимальной величины $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,33$, то при безобрывной полимеризации на тетрафункциональном звездообразном инициаторе в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_g = 1 + 0,33/4 = 1,08$.

В нашем случае для полимера на основе соединений I и IIт $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,20$, а для полимера на основе соединений I и IIс — 1,37 (табл. 1). Это незначительно превышает значение индекса полидисперсности для «живой» безобрывной полимеризации. Завышение значения M_w/M_n можно объяснить рядом причин. Во-первых, невозможно полностью исключить реакции передачи цепи по силоксановой связи. Кроме того, реакции взаимодействия мономеров I и II отличаются от реакций идеальной «живой» полимеризации также наличием в своем составе стадии протон-катионного обмена. Это может оказывать влияние на величину индекса полидисперсности. Далее, невозможно идеально механически гомогенизировать реакционную массу за столь короткое время, как 5 мин. Факт увеличения индекса полидисперсности при недостаточной гомогенизации реакционной среды отмечен в работе [8], посвященной исследованию звездообразных ПС, полученных анионной полимеризацией стирола с дивинилбензолом. Этим авторы объясняют увеличение полидисперсности при полимеризации в ТГФ, где скорость реакций намного выше, чем в бензоле.

Зависимость $\lg [\eta] - \lg M$ у разветвленных полимеров определяется зависимостью степени ветвленности (центров ветвления) от молекулярной массы. Как показал Флори, у истинно звездообразных макромолекул величина параметра a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка не зависит от молекулярной массы, поскольку центр ветвления у таких макромолекул всегда один. Поэтому в θ -условиях значения a для звездообразных и линейных макромолекул одинаковой химической структуры должны совпадать. Для истинно звездообразных ПС наблюдали [9] параллельный ход прямой в координатах $\lg [\eta] - \lg M$ по отношению к линейному ПС даже в термодинамически неидеальных растворителях. Для звездообразных полидиметилсилоксанов наблюдали незначительное отклонение от параллельности в гептане при 20° [10].

Для полученных нами полимеров в толуоле при 25° уравнение Марка — Куна — Хаувинка, рассчитанное по данным $[\eta]$ и \bar{M}_n фракций, имеет вид $[\eta] = 0,976 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.72}$ (для полимера I+IIт) и $[\eta] = 0,959 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.74}$ (для полимера I+IIс).

Для линейного полиметилфенилсилоксана в толуоле при 25° это уравнение имеет вид [10] $[\eta] = 0,67 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.78}$ (рис. 3).

Достаточно хорошее совпадение параметров a , синтезированных на основе соединений I и II полимеров и линейного полиметилфенилсилоксана подтверждает звездообразное строение макромолекул этих полимеров.

Достаточно сказать, что, например, дальнейшее прогревание полимера в условиях реакции в течение 5 ч приводит к росту индекса полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n до 1,62, а уравнение Марка — Куна — Хаувинка принимает вид $[\eta] = 4,38 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.60}$, т. е. роль реакций передачи цепи в этом случае

уже велика и в системе образуются хаотично разветвленные макромолекулы.

Из рис. 3 (прямые 1 и 2) видно, что вязкость фракций полимеров на основе соединений I и II меньше характеристической вязкости фракций линейного полимера при одной и той же молекулярной массе. Это находится в согласии с теорией, которая предсказывает уменьшение $[\eta]$ для разветвленных макромолекул.

На основании исследования гидродинамического поведения фракций полимеров, полученных из соединений I и II, можно определить, какова

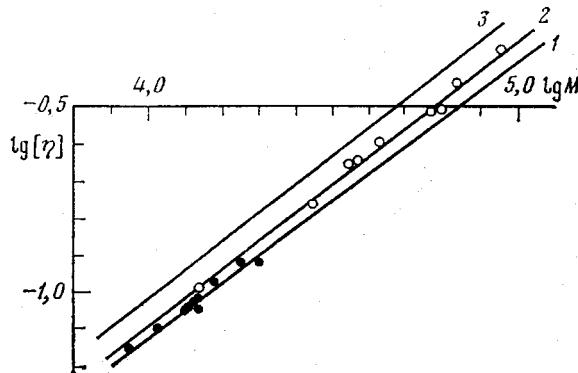


Рис. 3. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для полимеров на основе соединений I и II_т (1), I и II_с (2) и для линейного полифенилметилсилоксана (3)

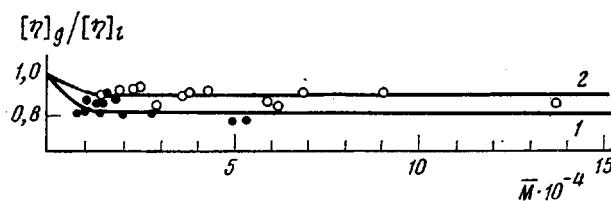


Рис. 4. Изменение $[\eta]_g / [\eta]_l$ с ростом молекулярной массы для полимеров на основе соединений I+II_т (1) и I+II_с (2)

доля хаотично разветвленных молекул в полиметилфенилсилоксанах. Так, согласно Зимму и Килбу [11], для модельной звездообразной макромолекулы с одним центром ветвления и четырьмя ветвями отношение характеристических вязкостей фракций полимеров со звездообразными и линейными макромолекулами аналогичной химической природы и равной молекулярной массы $g_4 = [\eta]_g / [\eta]_l = 0,914$, где g — фактор ветвленности. Как видно из рис. 4, ветвленность фракций полимера на основе соединений I и II_с почти не меняется с ростом молекулярной массы и значение g -фактора для них хорошо совпадает с теоретической величиной 0,914. Для полимера на основе I и II_т ветвленность незначительно увеличивается с ростом молекулярной массы и достигает величины, теоретически предсказанной для макромолекулы с двумя ветвлениями, т. е. величины, равной ~0,84.

Таким образом, совместное взаимодействие *cis*-1,3,5- trimetil-1,3,5- трифенилциклотрисилоксана и *tetrakis*-(3,5,7- trimetil-3,5,7-трифенилтрисилоксано-7-гидрокси) силана в присутствии триметилсиланолятка калия в блоке привело к получению полиметилфенилсилоксана со звездообразными макромолекулами, чего нельзя сказать о совместном взаимодействии *cis*-1,3,5- trimetil-1,3,5- трифенилциклотрисилоксана и *tetrakis*-(3,5,7- trimetil-3,5,7-трифенилтрисилоксано-7-гидрокси) титана в выбранных условиях реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андранинов К. А., Сипягина М. А., Степанова Е. Е., Шарапов В. Л.* Сополимеризация триметилтрифенилциклотрисилоксана и тетракис-(метилфенилсилоxаногидроксий)титана.— Сб. депонированных рукописей, 1979, № 5, реф. № С-83.
2. *Андранинов К. А., Копылов В. М., Хубулава Э. И., Хананашвили Л. М., Ногайдели А. И., Стахровская Т. Е.* Реакция полимеризации органоциклоxсанов в присутствии спиртов.— Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 5, с. 854.
3. *Андранинов К. А., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А., Перцова Н. В., Твердохлебова И. И., Куриянин П. А., Ларина Т. А., Хорошилова Е. Г.* Сополимеризация N,N'-бис-[гидроксидиметилсилил]-тетраметилциклоxодизазана] с диметилциклоxсанами.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 692.
4. *Андранинов К. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Перцова Н. В., Завин Б. Г., Мамаева И. И.* Разветвленный полиметилфенилсилоxсан.— Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 8, с. 665.
5. *Suryanarayana B., Peace B. W., Mayhan K. G.* Anionic polymerization of a series of live-membered cyclocarbosiloxanes.— J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 5, p. 1089.
6. *Андранинов К. А., Хананашвили Л. М., Копылов В. М., Приходько П. Л.* Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений. В кн.: Всесоюзный симпозиум по кремнийорганическим соединениям (27–30 сентября 1977 г.): Тез. докл./ Иркутск: ИРИОХ, СО АН СССР, 1977, с. 264.
7. *Schaeffgen J. R., Flory P. J.* Synthesis of Multichain Polymers and Investigation of their Viscosities.— J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 8, p. 2709.
8. *Kohler A., Zilloz J. Gr., Remp P., Polacek J., Koessler I.* Fractionation and polydispersity of anionic prepared star-shaped polystyrenes.— Europ. Polymer J., 1972, v. 8, № 7, p. 627.
9. *Herz J., Hert M., Starielle C.* Synthese et characterisation de polystyrénes en étoile à trois branches.— Makromolek. Chem., 1972, v. 160, p. 213.
10. *Твердохлебова И. И.* Исследования в области молекулярных и конформационных превращений полиоргanoxсанов: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1976, 400 с.
11. *Zimm B., Kilb R.* Dynamic of Branched Polymer Molecules in Dilute Solution.— J. Polymer Sci., 1959, v. 37, № 131, p. 19.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12.V.1980

ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF STAR-LIKE POLYMETHYLPHENYLSILOXANE

*Tverdokhlebova I. I., Sipyagina M. A., Stepanova Ye. Ye.,
Golub' A. S., Larina T. A., Pavlova S.-S. A.*

Summary

The features of copolymerization of *cis*-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane and *trans-cis*-(3,5,7-trimethyl-3,5,7-triphenyltrisiloxano-7-hydroxy)titanium or silane in the presence of potassium trimethylsilanolate in bulk at 105° have been studied, and the possibility of the formation of polymethylphenylsiloxanes with star-like macromolecules by this way has been shown.