

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

1982

№ 8

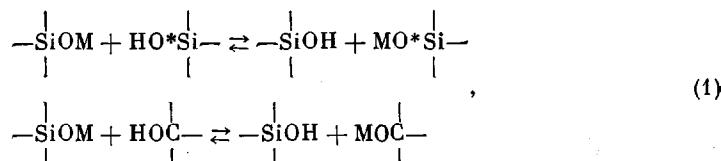
УДК 541.64:547.1'128

МЕХАНИЗМ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ПОЛИДИМИТИЛСИЛАЗАСИЛОКСАНОВ

**Твердохлебова И. И., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А.,
Ларина Т. А., Перцова Н. В., Жданов А. А.**

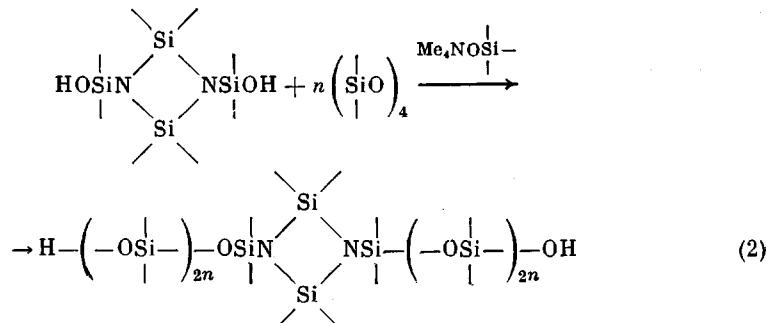
Исследован механизм роста и обрыва макромолекул при анионной сополимеризации октаметилциклотрасилоксана и N,N'-бис-(гидроксиприметилсилил)тетраметилциклоклодисилазана путем контроля за изменением ММ параметров полимеризующейся системы и конечных полимеров. Показано, что полимеризация осложняется перегруппировкой циклодисилазана и последующими реакциями конденсации. При большом содержании диола роль конденсационных реакций значительна и процесс в основном носит характер равновесной полимеризации. С уменьшением концентрации диола имеет место переход к неравновесной полимеризации.

В работах [1–4] в качестве метода синтеза кремнийорганических олигомеров и полимеров различной структуры был предложен полимеризационно-обменный процесс, включающий одновременно катион-протонный обмен [5] между гидроксиль содержащими соединениями и инициатором

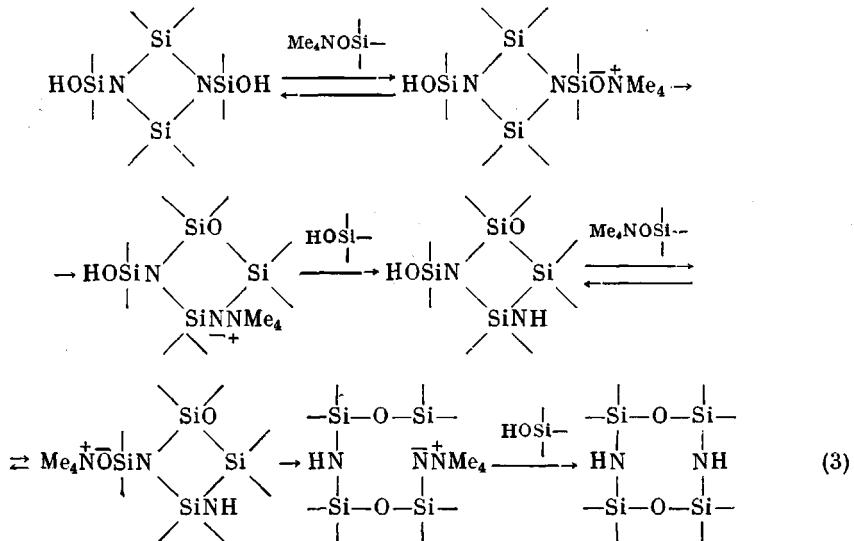


где M=Na⁺, K⁺, Me₄N⁺ и др., и анионную полимеризацию кремнийорганических гетероциклов на активированном, как правило, диоле. На первых этапах синтеза устанавливается сложное равновесие между исходными соединениями и их макромолекулярными комплексами с инициатором. Внутри комплексов имеет место быстрый катион-протонный обмен, а между комплексами и диолом – протон-протонный обмен. Установление этого равновесия, по сути дела, включает в себя стадию инициирования. Далее происходит раскрытие силоксановых циклов и начинается рост цепи. Концевые группы растущих цепей принимают участие в быстрых обменных реакциях, т. е. имеет место быстрый обрыв цепи и возобновление роста, в результате чего происходит выравнивание скоростей роста материальных цепей, число которых равно количеству молекул диола. Полимеризацию в целом можно представить как ненарушенный рост «живых» цепей на молекулах диола. При отсутствии реакций внутри- и межцепного обмена (передачи цепи) можно ожидать довольно узкого ММР конечного полимера (аналогично полученному в работе [6]), а при быстром инициировании – распределения типа Пуассона.

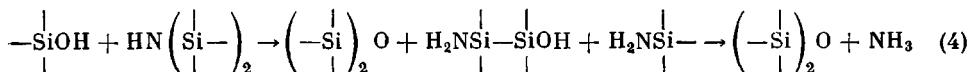
Результаты исследований, представленных в работах [7–10], позволили сделать заключение, что анионная полимеризация диметилцикло силоксанов в присутствии N,N'-бис-(гидроксидиметилсилил)тетраметилциклоклодисилазана – циклодисилазандиола (ЦДСД) и α,ω-тетраметиламмонийоксидометилсилоксана отличается от идеальной схемы «живой» полимеризации



Нами было показано, что характер кривых ММР, значение \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{M}_n полимеров в значительной степени определяются соотношением исходных мономеров. При этом можно получать полимеры, молекулы которых имеют линейное строение с различной конформационной жесткостью цепи и хаотично-разветвленное строение. Обращает на себя внимание также тот факт, что \bar{M}_n полученных полимеров превышает в 4–5 раз \bar{M}_n , рассчитанные из схемы реакции (2). Кроме того, в ходе процесса наблюдается выделение аммиака, количество которого в равновесном состоянии достигало 0,14–0,19 моля на 1 моль исходного ЦДСД, что соответствует потере минимум 20–25% гидроксильных групп. Выделение аммиака, как было показано на модельных реакциях, обусловлено анионной перегруппировкой



и последующими реакциями конденсации



Было также установлено с помощью ИК- и ЯМР-спектров, что при совместной полимеризации ЦДСД и октаметилциклотетрасилоксана (D_4) (соотношение 1:10) имеют место аналогичные перегруппировки, в результате которых полимерные цепи содержат видоизмененные, «расширенные» циклосилазасилоксанные фрагменты.

Таким образом, совместная анионная полимеризация ЦДСД и D_4 является сложной и включает несколько элементарных стадий. Изучение постадийных реакций при небольших соотношениях ЦДСД : циклосилоксан спектроскопическими методами осуществить невозможно ввиду сильного разбавления системы связями Si—O. Поэтому в настоящей работе были изучены ММР и ММ полимеров, образующихся в ходе такого сложного полимеризационного процесса, и особенности гидродинамического поведения молекул, что позволило выявить особенности совместной анионной полимеризации циклосилоксанов и кремнийазотсодержащих диолов при большом избытке циклосилоксана. Такой подход дает возможность, во-первых, установить качественное соответствие механизма роста и обрыва цепей с ММР на различных стадиях процесса и при различных соотношениях ЦДСД : D_4 (1:10, 1:25, 1:50, 1:75) и, во-вторых, количественно оценить изменение молекулярных и кинетических параметров системы.

Реакцию проводили в массе при 60° в присутствии диаммонийного инициатора. Изменение ММ параметров продуктов совместной полимеризации ЦДСД и D_4 в зависимости от соотношения исходных мономеров при постоянной концентрации инициатора приведено в табл. 1. Из экспериментальных данных видно, что при соотношениях ЦДСД : D_4 = 1:25 и 1:50 (табл. 1) значения индекса полидисперсности, полученные из экспериментальных кривых фракционирования и методом ГПХ (рис. 1),

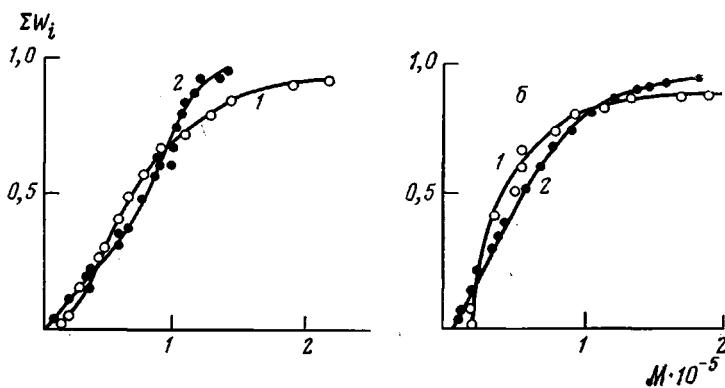


Рис. 1. Интегральные кривые ММР полимеров, полученных при мольном соотношении ЦДСД : $D_4 = 1 : 50$ (а) и $1 : 25$ (б): 1 – ГПХ, 2 – фракционирование

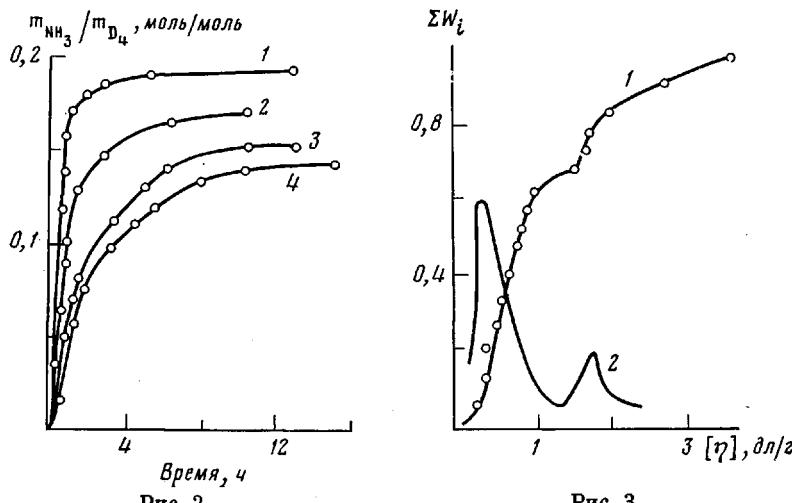
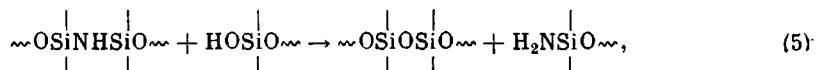


Рис. 2

Рис. 2. Выделение аммиака при сополимеризации ЦДСД и D_4 в присутствии диаммонийного инициатора. Мольное соотношение [ЦДСД] : $[D_4] = 1 : 10$ (1), $1 : 25$ (2), $1 : 50$ (3) и $1 : 75$ (4)

Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения по $[\eta]$ полимера, полученного при соотношении ЦДСД : $D_4 = 1 : 75$

превышают максимальное значение, теоретически рассчитанное для случая анионной полимеризации, протекающей без обрыва и передачи цепи, т. е. $M_w/M_n = 1 + 0,33/f$; при $f = 2M_w/M_n = 1,16$. Увеличение M_w/M_n при соотношениях $1 : 25$ и $1 : 50$ выше значения для ненарушенного роста «живых» цепей можно объяснить одновременно протекающими реакциями конденсации (4) и обменными реакциями (реакциями передачи цепи) типа



которые можно рассматривать как реакции обрыва растущей цепи.

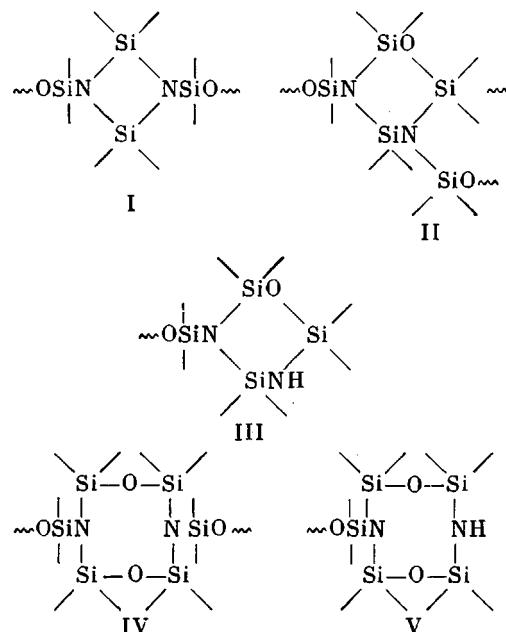
Функциональные NH -группы, способные вступать во взаимодействие с гидроксильными группами, появляются в результате реакции перегруппировки (3), поэтому соотношение скоростей конкурирующих реакций перегруппировки и раскрытия силоксановых циклов на начальных этапах полимеризации определяет скорость реакции обрыва цепи в процессе полимеризации. Так как взаимодействие OH -групп с NH -группами является определяющей стадией реакций (4), (5), то скорость обрыва цепи можно определить из кривых выделения аммиака (рис. 2). При раскрытии силоксановых циклов концевые функциональные группы могут принять

Таблица 1

Изменение молекулярно-массовых параметров и $[\eta]$ полиорганосилазасилоксанов (ПОСС) при сополимеризации ЦДСД и D_4
 (I – инициатор реакции)

Полимер	[ЦДСД] : [I]	[ЦДСД] : [D_4]	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n (ГПХ)	$[\eta]_{25^\circ}$, дл/г
ПОСС-10	1050	1 : 10	14	—	0,08
ПОСС-25	420	1 : 25	36	1,91	0,20
ПОСС-50	210	1 : 50	58	1,34	0,34
ПОСС-75	140	1 : 75	—	—	1,13

участие во внутримолекулярной конденсации (циклизации). Таким образом, реакции перегруппировки, межмолекулярной конденсации и циклизации являются конкурирующими на начальных стадиях и подавляют рост цепи. В результате индукционный период совместной полимеризации ЦДСД и D_4 увеличивается по сравнению с индукционным периодом полимеризации чистого D_4 до нескольких часов [7]. При этом формируются неактивные к полимеризации полициклические силазасилоксанные олигомеры и частично «проросшие» олигомеры



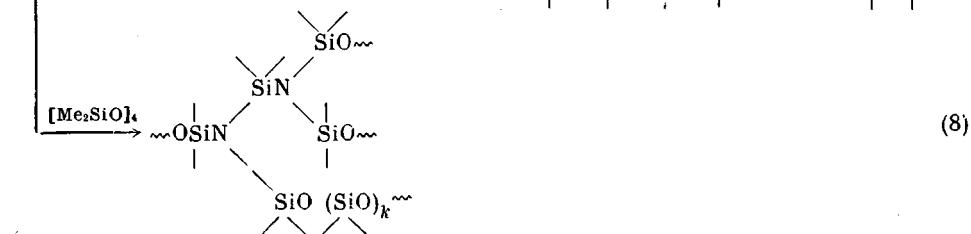
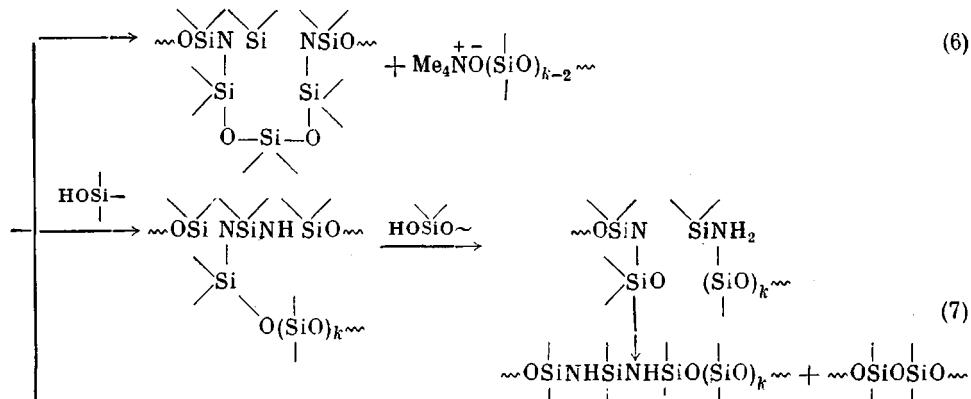
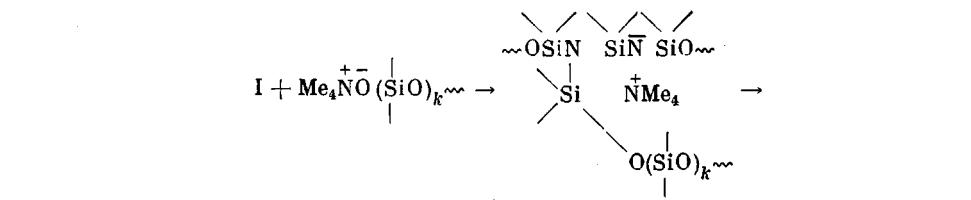
Далее интенсивно протекает стадия роста полимерных цепей, которая включает кроме полимеризации конденсационные реакции, перегруппировку в соответствующих фрагментах полимерных цепей и реакции передачи цепи. Характер кривых ММР, ММ и индекс полидисперсности конечного полимера будут зависеть от соотношения констант скоростей перечисленных реакций и в конечном итоге будут определяться соотношением исходных мономеров.

Так, при соотношении ЦДСД : D_4 = 1 : 10, т. е. при относительно высокой концентрации ЦДСД, скорость реакции конденсации продуктов перегруппировки, которые присоединяют к себе часть силоксанных циклов, довольно высока; реакция в основном заканчивается на стадии инициирования с образованием олигомеров. Выход конечного полимера низок (33%).

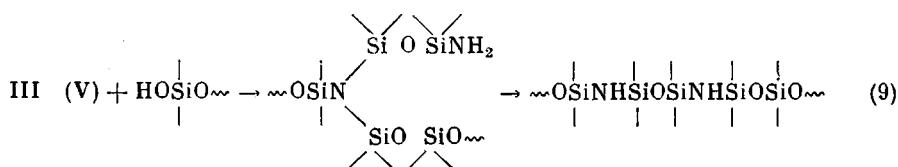
Понижение доли ЦДСД (соотношение 1 : 25) приводит к уменьшению относительных скоростей реакций перегруппировки и конденсации. Удельный вес последней при данном соотношении, однако, высок, в результате чего мы имеем широкое ММР с $M_w/M_n=1,91$.

Дальнейшее уменьшение содержания ЦДСД в реакционной смеси (соотношение 1 : 50) приводит к увеличению выхода полимера [7] и к сужению ММР (табл. 1). Скорость и удельный вес реакции конденсации в данном случае падают, что в значительной степени отражается на самом характере полимеризации. Тем не менее по окончании полимеризации, т. е. при исчерпании D_4 , система способна при повышении температуры на 50–70° к дальнейшему росту ММ за счет конденсации остаточных функциональных групп.

При более существенном уменьшении концентрации диола (1 : 75) наиболее резко изменяется ММ полимера и характер кривой ММР. На кривой ММР (рис. 3) наблюдаются два максимума, что, как показано в работе [8], может быть обусловлено образованием двух типов макромолекул. Об этом свидетельствуют и видоизмененные значения параметров K_n и α в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для ПОСС-75 [8]. Действительно, при полимеризации в присутствии ЦДСД возможно образование как линейных, так и разветвленных структур. Структуры II и IV довольно стабильны в условиях полимеризации. Структура I может претерпевать следующие изменения:



и приводит при дальнейшем росте, как показано в работе [8], в основном к линейным молекулам; правда, при высокой скорости роста могут возникнуть разветвленные структуры по реакции (8). Реакция (6) описана в работе [11], реакция (7) – в работе [7]. Структуры III и V претерпевают следующие изменения:



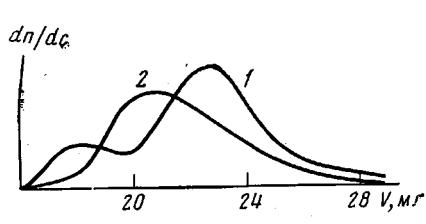


Рис. 4

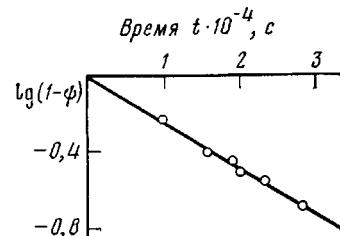


Рис. 6

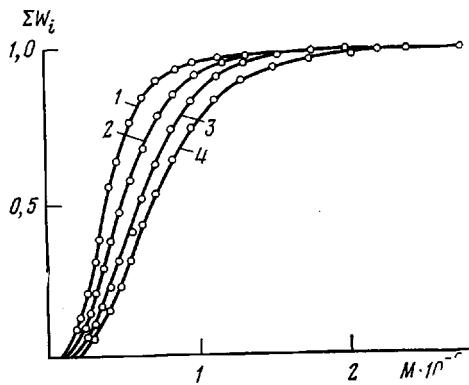


Рис. 5

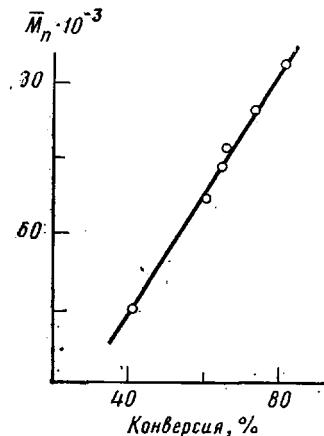


Рис. 7

Рис. 4. Элюентная кривая ГПХ для полимера, полученного в блоке (1) и в растворе в толуоле (2) при мольном соотношении ЦДСД : $D_4 = 1 : 75$

Рис. 5. Характер изменения кривых ММР от степени конверсии при сополимеризации ЦДСД и D_4 (1 : 50) в блоке при 60° в присутствии диаммонийного инициатора (кривые получены методом ГПХ). Конверсия, %: 1 – 60, 2 – 64, 3 – 72, 4 – 80

Рис. 6. Определение константы скорости роста при сополимеризации ЦДСД и D_4 в блоке при 60°

Рис. 7. Зависимость \bar{M}_n от степени конверсии при сополимеризации ЦДСД и D_4 в соотношении 1 : 50

или вступают в конденсацию с образованием разветвлений. Увеличивая относительное содержание D_4 , можно частично подавить реакцию перегруппировки и, следовательно, понизить долю и скорость реакции конденсации, направляя процесс в сторону «живой» полимеризации. При этом, однако, повышается содержание молекул со структурой I и возвращается вероятность образования разветвленных структур по реакции (8). Медленное протекание конденсационных реакций приводит к незавершенности последовательности реакций в схеме (7), т. е. вносит дополнительный вклад в содержание разветвленных структур на стадии интенсивного роста полимерных цепей. Скорость роста ММ разветвленных молекул часто выше скорости роста линейных молекул, и в результате ММР конечного полимера будет бимодальным, что и видно из рис. 3 для соотношения 1 : 75. Начиная с какого-то значения конверсии высокая вязкость системы приводит к еще более значительному уменьшению скорости обрыва полимерных цепей, т. е. реакции (4) и (5) становятся диффузионно-контролируемыми, и полимеризация приобретает характер неравновесного процесса. Однако если сополимеризацию ЦДСД и D_4 (соотношение 1 : 75) провести в толуоле, то на кривой ГПХ (рис. 4) наблюдается уже не два, а один максимум. Разбавление системы уменьшает скорость роста, не понижая скорости перегруппировки, и, следовательно, содержание молекул со структурой I в реакционной смеси уменьшается. Вероятность реакции (8) становится ничтожна, а реакции типа (9) приводят к образованию преимущественно линейных молекул.

Таблица 2

Изменение $[\eta]$, \bar{M}_w , \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n с ростом степени конверсии при сополимеризации ЦДСД и D_4 (1 : 50)

Конверсия, %	Время $t \cdot 10^{-4}$, с	$[\eta]_{25^\circ}$, дЛ/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n (ГПХ)
40	1,0	0,20	50	40	1,25
60	1,60	0,27	65	51	1,27
64	1,75	0,29	68	52	1,31
65	1,90	0,31	72	54	1,33
72	2,30	0,34	77	58	1,33
80	2,80	0,41	83	62	1,34

С целью более детального изучения совместной полимеризации ЦДСД и D_4 мы исследовали характер изменения ММ и ММР с ростом степени конверсии для соотношения ЦДСД : D_4 = 1 : 50. Результаты эксперимента представлены в табл. 2, а на рис. 5 приведены кривые ММР, характеризующие изменение характера кривых ММР с изменением степени конверсии. Для случая, когда ММ полимера медленно повышается по мере протекания процесса, степень полимеризации x_n может быть представлена отношением концентрации прореагировавшего мономера к концентрации активных центров, на которых идет рост цепи, т. е. $\bar{x}_n = -2\psi[M]_0/[OH]$, где $\psi = [\dot{M}]_0 - [M]/[M]_0$ — степень превращения мономера D_4 в полимер; $[M]_0$ и $[M]$ — начальная и текущая концентрация мономера; $[OH]$ — текущая концентрация активных центров в момент времени t ; m_0 — молекулярная масса мономерного звена. Проведенные нами расчеты показали, что концентрация активных центров меняется от начальной $[OH]_0 = 13,2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг и в интервале от 40 до 80% превращения остается практически постоянной. Это означает, что на начальном этапе роста цепи (до $\psi = 0,4$) реакции конденсации (4) играют определяющую роль. Однако на определенном этапе развития процесса устанавливается стационарная концентрация активных центров, а скорость и доля реакций обрыва резко падают.

Скорость реакции обрыва цепи в момент интенсивного роста ($\psi = 0,4$), оцененная из кривой выделения аммиака (рис. 2), равна $0,22 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с. Константу скорости роста и скорость роста определяли из уравнения

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{d\psi}{dt} = k_p C_0 [M]_0 (1 - \psi),$$

где $C_0 = 3,03 \cdot 10^{-4}$, $[M]_0 = 3,3$ моль/кг. Величина k_p , найденная из наклона прямой зависимости $\lg(1 - \psi) = f(t)$ (рис. 6), равна $6,5 \cdot 10^{-2}$ кг/моль·с. При $\psi = 0,4$ $v_p = 39 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с, тогда $v_p/v_0 = 177$. В этом случае должны удовлетворяться условия применимости леммы о равновесном распределении «живых» цепей, гласящей о том, что мгновенное распределение «живых» цепей при квазистационарной полимеризации на бифункциональном инициаторе всегда должно быть вида [12]

$$q_n(M) = \alpha^2 M e^{-\alpha M}, \quad (10)$$

где $\alpha = v_0/v_p m_0$. По мере протекания процесса скорость реакции обрыва падает, а отношение v_p/v_0 возрастает, в пределе стремясь к бесконечности, т. е. полимеризующаяся система постоянно переходит в режим ненарушенного роста «живых» цепей. Результирующая функция распределения сложится из распределения (10) и неравновесного распределения типа Пуассона. Вклад каждой компоненты будет зависеть от соотношения долей поликонденсационных и полимеризационных процессов, что в конечном итоге определяется соотношением исходных мономеров. При соотношении 1 : 50 наблюдается довольно узкое ММР. Этот факт свидетельствует о том, что вклад в результирующую функцию равновесного распределения (10) невысок, и происходит быстрая смена режима от равновесной полимеризации к неравновесной в интервале $\psi = 0,4 - 0,8$, т. е. система

развивается преимущественно по закономерностям, свойственным системам с «живущими» активными центрами при медленном инициировании. Об этом же свидетельствует линейная зависимость нарастания \bar{M}_n с ростом конверсии (рис. 7). В интервале $\phi=0,4-0,8$ ММ, ММР и \bar{M}_w/\bar{M}_n меняются незначительно до конверсии порядка 80%.

Таким образом, механизм роста цепей при анионной сополимеризации D₄ и ЦДСД значительно осложняется реакцией перегруппировки последнего, что приводит к развитию конденсационных реакций, являющихся реакциями обрыва цепей. Реакции конденсации играют существенную роль на стадии инициирования и начала роста. На стадии интенсивного роста их скорость и доля невысоки и тем ниже, чем больше соотношение D₄: ЦДСД. Значительно увеличивая концентрацию D₄ в реакционной смеси, можно направлять процесс в сторону полимеризации с довольно узким ММР конечного полимера. Реакция перегруппировки оказывает влияние также на молекулярную структуру конечного полимера. При относительно высокой скорости полимеризации реакция перегруппировки может быть частично подавлена, при этом возрастает содержание циклодисилазановых фрагментов в полимерных цепях, которые на стадии интенсивного роста приводят к разветвленным макромолекулам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Зачерньюк А. Б., Бурлова Е. А., Астапов Б. А. А. с 529181 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1976, № 35, с. 62.
2. Андрианов К. А., Котрелев В. Н., Жданова Е. А., Тебенева Н. А. А. с. 574453 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1977, № 36, с. 65.
3. Андрианов К. А., Котрелев В. Н., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А., Кострюкова Т. Д. А. с. 654634 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1979, № 12, с. 109.
4. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Жданова Е. А., Стрелкова Т. В., Панков Н. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 2, с. 349.
5. Андрианов К. А., Чернышев А. И., Темниковский В. А., Ястребов В. В., Копылов В. М. Ж. теор. и эксперим. хим., 1975, т. 11, вып. 5, с. 678.
6. Андрианов К. А., Павлова С.-С. А., Твердохлебова И. И., Перцова Н. В., Темниковский В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 18, с. 1816.
7. Андрианов К. А., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А., Перцова Н. В., Твердохлебова И. И., Кургинян П. А., Ларина Т. А., Хорошилова Е. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 692.
8. Андрианов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С.-С. А., Ларина Т. А., Кургинян П. А., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А., Перцова Н. В., Хорошилова Е. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2300.
9. Твердохлебова И. И., Степанова Е. Е., Сипягина М. А., Голубь А. С., Ларина Т. А., Павлова С.-С. А. В кн.: Тезисы докладов на V Всесоюзной конференции по химии и применению кремнийорганических соединений, Тбилиси, 1980.
10. Твердохлебова И. И., Котрелев Г. В., Андрианов К. А., Павлова С.-С. А., Ларина Т. А., Кургинян А. А., Тебенева Н. А., Перцова Н. В. В кн.: III микросимпозиум по ионной полимеризации, Варна, 1977.
11. Жданова Е. А., Свистунов В. С., Котрелев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1973.
12. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
15.V.1981

MECHANISM OF THE CHAIN PROPAGATION AND TERMINATION IN THE PROCESS OF POLYMERIZATION-EXCHANGE REACTIONS OF SYNTHESIS OF POLYDIMETHYLSILAZOSILOXANES

*Tverdokhlebova I. I., Kotrelev G. V., Tebenëva N. A.,
Larina T. A., Pertsova N. V., Zhdanov A. A.*

Summary

The mechanism of the propagation and termination of macromolecules during the anionic copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane and N,N'-bis-(hydroxymethylsilyl)tetramethylcyclodisilazane has been studied by means of control of the change of molecular mass parameters of polymerizing system and polymer products. The polymerization process was shown to be complicated by the rearrangement of cyclodisilazane and subsequent reactions of condensation. At high content of diol the role of condensational reactions is significant, and equilibrium polymerization predominates, while the decrease of diol concentration results in the transition to the non-equilibrium polymerization.