

УДК 541.64:547.1'128

**АНИОННАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ГЕКСАОРГАНИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОВ С ПОЛЯРНЫМИ  
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ У АТОМА КРЕМНИЯ**

*Баратова Т. Н., Милешкевич В. П., Гураги В. Э.*

Исследована анионная неравновесная сополимеризация *цис*-изомера 1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана с пентаметилфенилциклотрисилоксаном и с пентаметилвинилциклотрисилоксаном. Установлено, что наиболее существенную роль в полимеризационном процессе играет природа циклосилоксана, а не растущего макроиона. С помощью статистических методов в сочетании с данными, полученными из спектров ПМР, определены параметры сополимеризации и структура сополимеров. Адекватность выбранной математической модели (цепь Маркова первого порядка) реальному процессу позволила получить количественную информацию о структуре макромолекулярных цепей сополимеров на любой стадии превращения и для любого состава исходной смеси сомономеров.

Ранее [1] нами была показана возможность описания микроструктуры сополимеров *цис*- и *транс*-изомеров 1,3,5-trиметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана ( $A_3$ ) с гексаметилциклотрисилоксаном ( $D_s$ ) с помощью аппарата марковских цепей ( $A - CH_3(C_6H_5)SiO-$ ,  $D - (CH_3)_2SiO-$ ).

В настоящей работе определены параметры анионной неравновесной сополимеризации *цис*-изомера  $A_3$  с пентаметилфенилциклотрисилоксаном ( $AD_2$ ) или пентаметилвинилциклотрисилоксаном ( $BD_2$ ) ( $B - CH_3(C_2=CH)\cdot SiO$ ), а также на уровне диадных последовательностей дана характеристика распределения мономерных звеньев в макромолекулярных цепях образующихся сополимеров.

*Цис*-изомер  $A_3$  очищали многократной перекристаллизацией из хексана (хроматографически чистый, т. пл. 99,5°).  $AD_2$  получали по методике [2] (хроматографически чистый, т. кип. 225°,  $d_{4^2}^{20}$  1018,5 кг/м<sup>3</sup>,  $n_D^{20}$  1,4550),  $BD_2$  – по методике [3] (хроматографически чистый, т. кип. 56/3 кПа,  $d_{4^2}^{20}$  938,8 кг/м<sup>3</sup>,  $n_D^{20}$  1,4028).

Сополимеризацию проводили в отсутствие растворителя при 110±0,5° с 0,01% (в пересчете на щелочь) полиметилфенилсилоандиолята натрия (ПСДНа). Реакцию прерывали введением подкисленного толуола. Сополимеры выделяли высаждением из толубильного раствора этанолом. Состав сополимеров определяли с помощью ПМР- и УФ-спектроскопии. ПМР-спектры снимали для ~3-5%-ных растворов в  $CCl_4$  с внутренним стандартом циклогексаном на приборе «Bruker HX-270» с рабочей частотой 270 МГц и интегральным обсчетом сигналов. Химические сдвиги отсчитывали в шкале δ от линии циклогексана ( $\delta = 1,44$  м.д.). Состав сополимеров определяли из соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов  $CH_3$  и  $C_6H_5$ -групп. Методика определения состава сополимеров с помощью УФ-спектроскопии описана в работе [4]. Концентрацию непрореагировавших сомономеров определяли как разность между составом исходной смеси и составом сополимера. Результаты, полученные обоими методами, различались в большинстве случаев не более чем на 5 отн. %.

Расчет констант сополимеризации проводили, исходя из дифференциального уравнения Майо-Льюиса [5]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])}, \quad (1)$$

где  $[M_1]$  – мольная концентрация *цис*- $A_3$ ,  $[M_2]$  – мольная концентрация  $AD_2$  или  $BD_2$ .

Была построена целевая функция, зависящая от констант  $r_1$  и  $r_2$ , которая равнялась сумме квадратов отклонений экспериментальных величин  $[M_1]$  от рассчитанных по уравнению (1) при соответствующих значениях  $[M_2]$ . Величина  $[M_2]$  являлась в принятой схеме независимой переменной. Интегрирование уравнения проводили в интервале  $[M_2]_k - [M_2]_n$  (к – конечная, н – начальная). Минимум целевой функции определяли искомые значения констант  $r_1$  и  $r_2$ . Минимизацию проводили на ЭВМ.

Интегральные интенсивности отдельных компонентов ПМР-спектров  $\text{CH}_3$ -групп сополимеров рассчитывали на ЭВМ по методике [6].

Гомополимеризацию циклоторисилоксанов проводили в отсутствие растворителя при  $110\pm0,5^\circ$  с 0,01% ПСДНа. Через определенные промежутки времени из реакционной массы отбирали пробы, которые растворяли затем в подкисленном уксусной кислотой этилапетате. Количество непрореагировавшего мономера определяли методом ГЖХ как среднее значение между тремя параллельными определениями. Относительная ошибка найденных значений констант скоростей не превышала 10 от.%.

Найденные значения констант сополимеризации, констант скоростей гомополимеризации  $k_{11}$  и  $k_{22}$ , а также вычисленные на их основе значения констант скоростей перекрестного роста  $k_{21}$  и  $k_{12}$  [7], приведены в табл. 1. Видно, что в процессе сополимеризации *цис*- $\text{A}_3$  значительно более активен, чем разнозвездные циклоторисилоксаны, хотя разница здесь менее выражена, чем при сополимеризации *цис*- $\text{A}_3$  с  $\text{D}_3$ , где  $r_1=59,94$ , а  $r_2=0,02$  [1].

Преимущественному расходованию *цис*- $\text{A}_3$  при сополимеризации способствует не только высокая скорость его гомополимеризации, но и еще большая скорость взаимодействия *цис*- $\text{A}_3$  с макроанионом, имеющим концевой фрагмент  $\sim\text{ADD}-\text{Na}$  или  $\sim\text{BDD}-\text{Na}$  ( $k_{21}>k_{11}$ ). С другой стороны, менее активные разнозвездные циклоторисилоксаны более склонны к взаимодействию с родственным анионом, чем макроанионом с концевым фрагментом  $\sim\text{AAA}-\text{Na}$  ( $k_{12}<k_{22}$ ). Как видно, данные примеры весьма наглядно иллюстрируют двойную роль электроотрицательных заместителей у атома кремния при анионной полимеризации и сополимеризации циклосилоксанов. Эти заместители облегчают нуклеофильную атаку катализатора на сопряженные с ними атомы кремния в циклосилоксане, но вместе с тем при раскрытии такого цикла образуется макроанион с меньшей нуклеофильной активностью, чем на основе диметилциклосилоксана. Поскольку скорость анионной полимеризации по мере замещения метильных групп на электроотрицательные группы возрастает [8], наиболее существенной для процесса является природа циклосилоксана, а не макроаниона. Однако из сравнения соответствующих значений констант скоростей гомо- и сополимеризации циклосилоксанов видно (табл. 1), что природа макроаниона также оказывает заметное влияние на результат реакции. Очевидным следствием вышеизложенного является характерная для исследуемых систем склонность к блочному распределению сомономеров по цепи ( $r_1, r_2>1$ ).

На основе найденных констант сополимеризации при помощи статистики марковских цепей [9] были выполнены расчеты некоторых микроструктурных параметров макромолекул полученных сополимеров. В табл. 2 приведены вычисленные значения вероятностей образования диадных последовательностей  $P_{ij}$ , условных вероятностей перехода  $v_{ij}$ , коэффициента микрогетерогенности  $K_m$  и средних длин последовательностей однотипных мономерных звеньев  $\bar{l}_N^{(j)}$  для трех образцов сополимеров *цис*- $\text{A}_3$  с  $\text{AD}_2$ , различающихся степенью конверсии мономеров, и образца сополимера *цис*- $\text{A}_3$  с  $\text{BD}_2$ . Из данных табл. 2 видно, что для обоих типов сомономеров независимо от глубины их превращения характерна тенденция к образованию блочных структур ( $K_m\approx 1$ ). Вероятность образования гомодиад на основе  $\text{A}_3$  ( $P_{11}$ ) является подавляющей в начале процесса, но заметно уменьшается по мере исчерпания этого мономера. При этом также уменьшаются условные вероятности перехода  $v_{21}$  и среднечисленная длина последовательностей  $\bar{l}_N^{(1)}$ . Поскольку каждая последовательность на основе изучаемых мономеров содержит три силоксановых звена, можно заключить, что среднечисленная длина метилфенилсилоксановых блок-участков в сополимере *цис*- $\text{A}_3-\text{AD}_2$  достигает  $60 \text{ CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$ -звеньев.

Проведенные статистические расчеты хорошо согласуются с прямыми экспериментальными данными о диадном составе сополимеров, полученными с помощью ПМР-спектроскопии. При расшифровке спектров мы руководствовались данными, полученными ранее [1] при рассмотрении спектров сополимеров стереоизомеров  $\text{A}_3$  с  $\text{D}_3$ , а также данными работы [10], в которой на серии альтернатных сополимеров  $(\text{A}_m\text{D}_n)_x$  было показано, что характер сигналов протонов  $\text{CH}_3$ -групп и  $\text{A}$ - и  $\text{D}$ -звеньев опре-

Таблица 1

Параметры анионной гомо- и сополимеризации некоторых диорганилциклотрисилоксанов  
(Катализатор — полиметилфенилсилоксандиолят натрия (0,01 вес. %), 110±0,5°)

$M_1$	$r_1$	$M_2$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Константы скоростей элементарных реакций роста $k \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>			
					$k_{11}$	$k_{21}$	$k_{22}$	$k_{12}$
<i>cis</i> -A <sub>3</sub>	18,6±0,2	AD <sub>2</sub>	0,22±0,004	4,1±0,2	16,0±0,2	23,0±0,1	5,1±0,1	0,9±0,4
<i>cis</i> -A <sub>3</sub>	18,2±0,2	BD <sub>2</sub>	0,11±0,003	2,0±0,2	16,0±0,2	20,0±0,1	2,2±0,1	0,9±0,4

Таблица 2

Вероятностные характеристики сополимеризации и структуры макромолекулярных цепей сополимеров

Система со- мономеров	Мольная доля <i>cis</i> -A <sub>3</sub> в ис- ходной смеси	Конверсия, мол. %	$P_{11}$		$P_{12}+P_{21}$		$P_{22}$		$\nu_{12}$	$\nu_{12}$	$K_M$	$\bar{l}_N^1$	$\bar{l}_N^2$
			расчет	ПМР-спектр	расчет	ПМР-спектр	расчет	ПМР-спектр					
<i>cis</i> -A — AD <sub>2</sub>	0,52	11,0	0,90	0,89	0,09	0,08	0,01	0,03	0,05	0,81	0,86	21,0	1,23
	0,51	27,0	0,87	0,81	0,11	0,11	0,02	0,08	0,06	0,73	0,79	17,0	1,37
	0,51	38,0	0,83	0,78	0,14	0,14	0,03	0,06	0,08	0,70	0,78	13,0	1,43
<i>cis</i> -A — BD <sub>2</sub>	0,35	30,5	0,70	0,71	0,25	0,23	0,05	0,06	0,15	0,15	0,86	6,7	1,40

Примечание.  $\bar{l}_N^1$  — среднечисленная длина последовательностей из A<sub>3</sub>,  $\bar{l}_N^2$  — из XD<sub>2</sub> (X — звено А или В в разновиденных циклосилоксанах).

Таблица 3

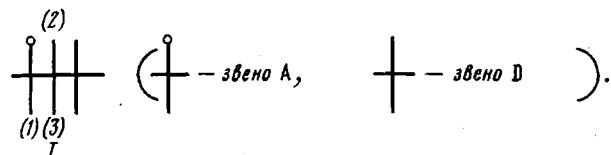
Значения относительных интегральных интенсивностей компонентов ПМР-спектров  $\text{CH}_3$ -групп гомо- и сополимеров *цис*- $\text{A}_3$  и разнозвенных циклотрисилоксанов

Полимер на основе	Мольная доля <i>цис</i> - $\text{A}$ в исходной смеси	Конверсия, мол. %	Значения $I$ сигналов с хим. сдвигом, м.д.											
			—0,15	—0,11	—0,05	—0,02	—0,01	0,03	0,06	0,08	0,13	0,22	0,26	$\Sigma I^*$
<i>цис</i> - $\text{A}_3$	1,00	—	—	—	—	—	—	1033	—	1038	—	—	—	—
$\text{AD}_2$	0	—	—	—	—	—	133	148	—	—	—	—	70	—
$\text{BD}_2$	0	—	—	—	—	—	—	—	242	—	63	—	—	—
<i>цис</i> - $\text{A}_3 - \text{AD}_2$	0,52	11,0	153	169	—	—	—	1044	—	1012	—	32	—	3111
	0,51	27,0	129	143	—	—	—	572	—	548	—	54	—	1970
	0,51	38,0	331	320	—	—	—	1213	—	862	—	69	—	3332
<i>цис</i> - $\text{A}_3 - \text{BD}_2$	0,35	30,5	—	328	193	304	—	833	—	838	—	—	—	2689

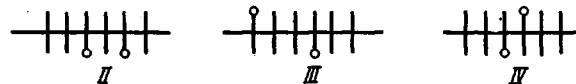
\*  $\Sigma I$  — сумма относительных интегральных интенсивностей сигналов в области 0,02—0,17 м.д.

деляется конфигурационным составом и ближайшим окружением последних.

Для удобства интерпретации спектров сополимеров предварительно были сняты также спектры соответствующих гомополимеров, полученных в условиях, аналогичных условиям сополимеризации из индивидуальных циклосилоксанов. Спектр поли-*цис*-A<sub>3</sub>, подробно описанный ранее [10], имеет два сигнала протонов CH<sub>3</sub>-группы близкой интенсивности при 0,03 и 0,08 м.д. (табл. 3), соответствующих *i*- и *h*-триадам. В спектре гомополимера AD<sub>2</sub> (рис. 1, а) сигналы протонов CH<sub>3</sub>-групп диметилсилоксановых звеньев образуют два слаборазрешенных пика примерно равной интенсивности при 0,01 и 0,03 м.д., а также синглетный сигнал протонов CH<sub>3</sub>-групп в метилфенилсилоксановых звеньях, проявляющийся при 0,26 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей обеих групп сигналов близко к 4 : 1 (табл. 3). Этот спектр полностью аналогичен спектру альтернантного сополимера того же состава [10], пространственная неэквивалентность CH<sub>3</sub>-групп в структуре которого может быть отражена схемой



Согласно отнесению [10], протонам CH<sub>3</sub>(2)-групп отвечает сигнал при 0,03 м.д., а протонам CH<sub>3</sub>(3) – при 0,01 м.д., протонам CH<sub>3</sub>(1) – соответствует наиболее низкопольный сигнал при 0,26 м.д. Известно [10], что при неравновесной полимеризации циклотрисилоксанов макромолекулярная цепь формируется из линейных трисилоксановых блок-участков, образование которых в случае AD<sub>2</sub> может произойти в результате трех возможных вариантов раскрытия мономерного цикла. Равновероятная реализация всех вариантов влечет за собой присутствие в макромолекулярной цепи наряду с последовательностью I фрагментов (указаны без учета пространственной изомерии)



сигналы которых отличны от сигналов структуры I [10] и в спектре поли-AD<sub>2</sub> не обнаружены. Таким образом, представляется возможным только единственный вариант раскрытия трисилоксанового цикла AD<sub>2</sub>, а именно при атаке макроанионом наиболее электроположительного атома кремния (в данном случае звена А), что еще раз подтверждает известный [8] механизм анионной полимеризации циклосилоксанов. Все вышеизложенное, по-видимому, справедливо и применительно к полимеризации BD<sub>2</sub>, хотя в отличие от спектра поли-AD<sub>2</sub> спектр поли-BD<sub>2</sub> (рис. 1, б) имеет только два сигнала протонов CH<sub>3</sub>-групп при 0,06 и 0,13 м.д., которые, судя по интенсивностям пиков (табл. 3), относятся к протонам CH<sub>3</sub>-групп D- и B-звеньев соответственно. Сигналы, отвечающие различному взаимному пространственному расположению CH<sub>3</sub>- и CH<sub>2</sub>=CH-групп, отсутствуют, что указывает на меньшую чувствительность протонов CH<sub>3</sub>-групп к соседству винильного заместителя чем фенильного.

Спектры сополимеров, расчет микроструктурных параметров которых приведен в табл. 2, изображены на рис. 2 и 3. Видно, что в спектрах всех сополимеров имеются сигналы, отвечающие гомополимеру *цис*-A<sub>3</sub> (0,03 и 0,08 м.д.). Конверсионные изменения в спектрах сополимеров на основе *цис*-A<sub>3</sub> – AD<sub>2</sub> (рис. 2) сводятся в основном к изменению соотношения между отдельными компонентами (табл. 3), а при конверсии 38% (рис. 2, в) и к расщеплению сигнала при 0,03 м.д. Последнее, по-видимому, указывает на наложение сигналов протонов CH<sub>3</sub>-групп D-звеньев

блок-участков поли-AD<sub>2</sub> на область проявления протонов CH<sub>3</sub>-групп в поли-*цикло-A<sub>3</sub>*. В соответствии с данными работ [1, 10] низкопольную часть спектров можно отнести к резонансу протонов CH<sub>3</sub>-групп А-звеньев, расположенных по соседству с D-звеньями с одной или с обеих сторон. Сигналы же с отрицательными хим. сдвигами могут быть отнесены, согласно данным [1], к протонам CH<sub>3</sub>-групп D-звеньев, связанных с блок-участками поли-A<sub>3</sub>, т. е. в данном случае входящих в единичные фрагменты ~ADD~. На это указывает также близкое к 1:1 соотношение интенсивностей этих сигналов (табл. 3). Исходя из значений интенсивностей рассмотренных, а также прочих сигналов, имеющихся в спектрах, был рассчитан состав сополимеров без учета наличия в цепях макромолекул блок-

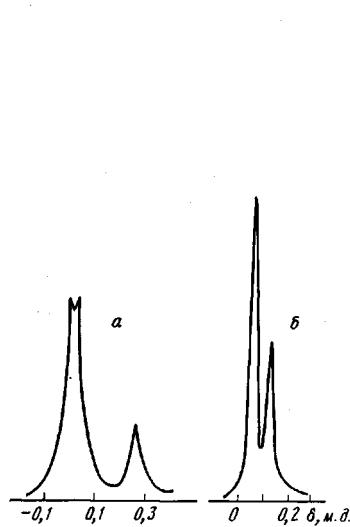


Рис. 1

Рис. 1. ПМР-спектры CH<sub>3</sub>-групп гомополимеров разнозвездных циклотрисилоксанов: *а* — поли-AD<sub>2</sub>, *б* — поли-BD<sub>2</sub>

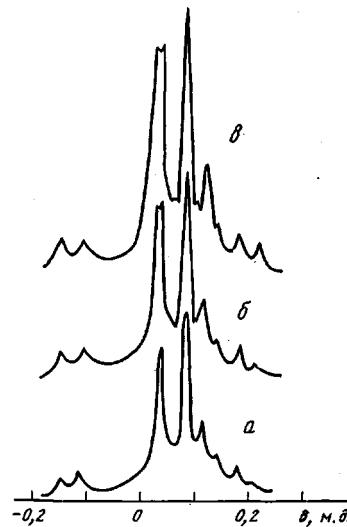


Рис. 2

Рис. 2. ПМР-спектры CH<sub>3</sub>-групп сополимеров цикло-A<sub>3</sub> — AD<sub>2</sub> при конверсии 11 (*а*), 27 (*б*) и 38 мол.% (*в*). Мольная доля цикло-A<sub>3</sub> в исходной смеси сомономеров  $x_1^0=0,51$

участков поли-AD<sub>2</sub>. Мольное соотношение мономерных фрагментов в составе сополимера рассчитывали по формуле

$$\frac{[AD_2]}{[A_3]} = \frac{\frac{1}{4}\sum I_D}{\frac{1}{3}(\sum I + I_{0,22} - \frac{1}{4}\sum I_D)},$$

где  $\sum I_D$  — сумма относительных интегральных интенсивностей сигналов с отрицательными хим. сдвигами,  $I_{0,22}$  — относительная интенсивность сигнала с  $\delta=0,22$  м.д.,  $\sum I$  — сумма относительных интенсивностей сигналов в области 0,02—0,17 м.д.

Величина  $\frac{1}{4}\sum I_D$  в знаменателе учитывает вклад неидентифицированного в спектрах сигнала протонов CH<sub>3</sub>-групп А-звена единичных фрагментов ~ADD~. Результаты приведены в табл. 4. Из них следует, что расчетный состав сополимеров заметно отличается от состава найденного из полных спектров (по соотношению интенсивностей сигналов CH<sub>3</sub>- и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-групп). Причиной этому могут быть не учтенные при расчете количества поли-AD<sub>2</sub>. Как уже отмечалось выше, свидетельством их присутствия в структурах сополимеров является расщепление сигнала при 0,03 м.д. в спектре сополимера, полученного в опыте с высокой конверсией. Однако в низкопольной части спектров сополимеров отсутствует сигнал при 0,26 м.д., имеющийся в спектре поли-AD<sub>2</sub> (рис. 1 и 2). Это, по-видимому, связано с малой длиной блок-участков поли-AD<sub>2</sub> в сополимерах и вследствие этого с проявлением влияния соседних блок-участков

Таблица 4

Составы сополимеров *цис*-A<sub>3</sub> – XD<sub>2</sub>, определенные из данных ПМР-спектроскопии

Сомономеры	Конверсия, мол. %	Мольное соотношение [XD <sub>2</sub> ]:[A <sub>3</sub> ]			
		в исходной смеси	в сополимерах		
			расчет из полного спектра	расчет из спектров протонов CH <sub>3</sub> -групп	
				без учета поли-XD <sub>2</sub>	с учетом поли-XD <sub>2</sub>
<i>цис</i> -A <sub>3</sub> – AD <sub>2</sub>	11,0	0,92	0,12	0,08	0,12
<i>цис</i> -A <sub>3</sub> – BD <sub>2</sub>	27,0	0,96	0,23	0,10	0,22
	38,0	0,96	0,26	0,15	0,24
	11,0	30,5	1,81	0,18	–

поли-A<sub>3</sub> на величину хим. сдвига указанного сигнала. С учетом этого представляется вероятным, что в спектрах сополимеров резонанс протонов CH<sub>3</sub>-групп A-звеньев в гомоприсоединенных фрагментах AD<sub>2</sub> наблюдается в виде сигнала при 0,22 м.д., характерного только для спектров сополимеров *цис*-A<sub>3</sub> – AD<sub>2</sub>. Состав сополимеров, рассчитанный с учетом этого отнесения по формуле

$$\frac{[\text{AD}_2]}{[\text{A}_3]} = \frac{3(\frac{1}{4}\sum I_D + I_{0,22})}{\sum I - \frac{1}{4}\sum I_D - 4I_{0,22}},$$

как видно из табл. 4, хорошо совпадает с найденным из полного спектра при всех степенях превращения.

Произведенные отнесения сигналов ПМР-спектров позволяют найти для сополимеров *цис*-A<sub>3</sub> – AD<sub>2</sub> все вероятности диадного распределения мономерных звеньев по цепи. Так, сумма вероятностей образования смешанных последовательностей P<sub>12</sub>+P<sub>21</sub> пропорциональна  $\frac{1}{4}$  суммы интегральных интенсивностей сигналов с отрицательными хим. сдвигами и может быть рассчитана по формуле

$$P_{12}+P_{21} = \frac{3\sum I_D}{4(\sum I - I_{0,22} - \frac{1}{4}\sum I_D)}$$

Вероятность гомоприсоединения AD<sub>2</sub> P<sub>22</sub> пропорциональна интенсивности сигнала при 0,22 м.д. I<sub>0,22</sub> и равна

$$P_{22} = \frac{3I_{0,22}}{\sum I - I_{0,22} - \frac{1}{4}\sum I_D}$$

Вероятность гомоприсоединения *цис*-A<sub>3</sub> P<sub>11</sub> пропорциональна  $\frac{1}{3}$  суммы интенсивностей сигналов поли-A<sub>3</sub>, которая вычисляется из суммы интенсивностей сигналов в области 0,02–0,20 м.д. за вычетом интенсивности сигналов D-звеньев фрагментов поли-AD<sub>2</sub>, а также интенсивностей сигналов граничных участков, т. е.

$$P_{11} \propto \frac{1}{3} \left( \sum I - 4I_{0,22} - 2 \frac{\sum I_D}{4} \right)$$

и может быть рассчитана по формуле

$$P_{11} = \frac{\sum I - 4I_{0,22} - 2 \frac{\sum I_D}{4}}{\sum I - I_{0,22} - \frac{1}{4}\sum I_D}$$

Что касается спектра сополимера *цис*-A<sub>3</sub> – BD<sub>2</sub>, то, как видно из рис. 3, рассмотренные выше закономерности проявляются и для этого сополимера. Однако специфика «партнера» BD<sub>2</sub> несколько видоизменяет спектр в области отрицательных хим. сдвигов, где имеются три сигнала (при -0,10, -0,05, -0,02 м.д.). Соотношение интенсивностей в этой группе сигналов,

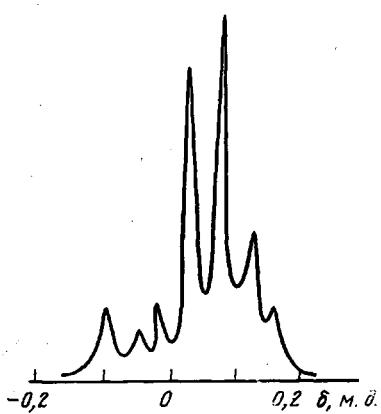


Рис. 3

Рис. 3. ПМР-спектр  $\text{CH}_3$ -групп сополимера цис- $\text{A}_3$  –  $\text{BD}_2$ ,  $x_1^0=0,35$ , конверсия 30,5 мол. %

Рис. 4. Зависимость средних значений вероятностей образования диад  $P_{11}$  (1),  $P_{12}+P_{21}$  (2) и  $P_{22}$  (3) от конверсии для систем цис- $\text{A}_3$  –  $\text{AD}_2$  при  $x_1^0=0,51$  (а) и цис- $\text{A}_3$  –  $\text{BD}_2$  при  $x_1^0=0,35$  (б)

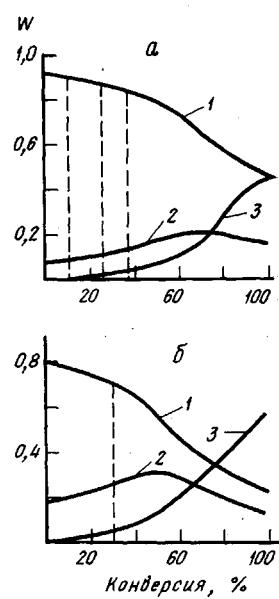


Рис. 4

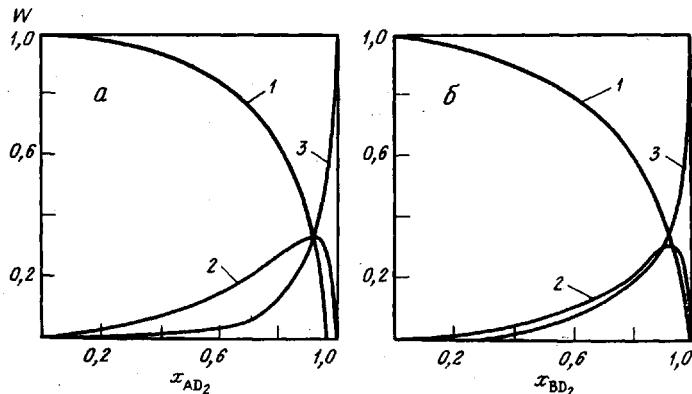


Рис. 5. Зависимость «мгновенных» значений вероятностей образования диад  $P_{11}$  (1),  $P_{12}+P_{21}$  (2) и  $P_{22}$  (3) от состава мономерной смеси для систем цис- $\text{A}_3$  –  $\text{AD}_2$  (а) и цис- $\text{A}_3$  –  $\text{BD}_2$  (б)

близкое 2 : 1 : 2 (табл. 3), позволило связать их с резонансом протонов  $\text{CH}_3$ -групп D- и В-звеньев единично распределенных фрагментов  $\text{BD}_2$ . Несоответствие состава сополимера, вычисленного с учетом только этой группы сигналов, рассчитанному из полного спектра (табл. 4) указывает на присутствие в структуре сополимера неучтенных количеств поли- $\text{BD}_2$ . Тем не менее и для этих сополимеров принцип расчета диадного состава макромолекул в основном аналогичен вышеизложенному. Следует учесть только, что для этого случая сумма вероятностей  $P_{12}+P_{21}$  пропорциональна  ${}^{1/2}I_B$ , а отсутствие в ПМР-спектрах  $\text{CH}_3$ -групп сведений о количестве поли- $\text{BD}_2$  требует вычисления ее из данных полного спектра. Результаты расчетов приведены в табл. 2, из данных которой следует, что для обоих случаев рассматриваемых сополимеров вероятности образования диадных последовательностей, вычисленные либо на основе конкретных отнесений в ПМР-спектрах сополимеров, либо исходя из констант сополимеризации,

практически одинаковы. Это, с одной стороны, подтверждает правильность выполненного отнесения сигналов в ПМР-спектрах, с другой — свидетельствует об адекватности математической модели (цепи Маркова первого порядка) реальному полимеризационному процессу. Последнее обстоятельство позволяет получать количественную информацию о диадной структуре сополимеров на любой стадии превращения (рис. 4) и для любого состава исходной сомономерной смеси (рис. 5). Из рис. 4 и 5 следует, что при различных составах исходных смесей сомономеров и на любых стадиях превращения структура макромолекулярных цепей сополимеров характеризуется явно выраженной псевдодвоячностью и, следовательно, получение сополимеров с более упорядоченным распределением сомономеров по цепи в данных условиях синтеза невозможно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Милешкевич В. П., Баратова Т. Н., Гурари В. Э. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 25.
2. Мармур Л. З., Долгов О. Н., Удот В. Ф., Карлин А. В., Баратова Т. Н. А. с. 540880 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1976, № 48, с. 74.
3. Курлова Т. В., Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Карлин А. В. А. с. 372913 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1973, № 37, с. 231.
4. Исакова Н. А., Фихтенгольц В. С., Красикова В. М. Методы исследования состава эластомеров. Л.: Химия, 1974, с. 38.
5. Mayo F. R., Lewis F. M. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 9, p. 1594.
6. Гольдин М. Л., Дорожев А. П., Дынкин Е. М., Потепун Л. И. В кн.: III Всес. конф. «Математические методы в химии». Ярославль — Ростов Великий: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1980, т. 3, с. 57.
7. Ерусалимский Б. Л., Любецкий Е. Г. Процессы ионной полимеризации. Л.: Химия, 1974, с. 64.
8. Воронков М. Г., Милешкевич А. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976, т. 160, 171.
9. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978, с. 20, 248.
10. Бреслер Л. С., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А., Тимофеева Н. П. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, № 3, с. 453.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
18.II.1982

#### ANIONIC NON-EQUILIBRIUM COPOLYMERIZATION OF HEXAORGANYLCYCLOTRISILOXANES HAVING POLAR SUBSTITUENTS AT SILICON ATOM

*Baratova T. N., Mileshkovich V. P., Gurari V. E.*

#### Summary

Anionic non-equilibrium copolymerization of *cis*-isomer of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane with pentamethylphenylcyclotrisiloxane and pentamethylvinylcyclotrisiloxane has been studied. The most essential role of the nature of cyclosiloxane, but not of the propagating macroradical was found. The parameters of copolymerization process and the structure of copolymers were determined with the aid of statistical methods and PMR data. The adequacy of the chosen mathematical model (Markov chain of the first order) to the real process permitted to obtain the quantitative information about the structure of macromolecular chains for any degree of conversion and any composition of the initial comonomer mixture.