

УДК 541.64;547.1'128

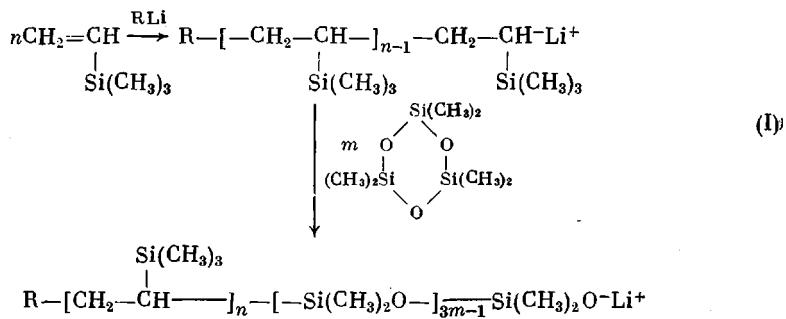
СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ТИПА АБ (ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАН – ПОЛИДИМИТЕЛСИЛОКСАН)

Гладкова Н.Ж., Дургарьян С.Г.

Методом анионной последовательной полимеризации винилтриметилсилана и гексаметилциклотрисилоксана синтезированы ранее неизвестные блок-сополимеры типа АБ (поливинилтриметилсилан – полидиметилсилоксан) с различным содержанием составляющих блоков и $M = 2 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$. Разработаны условия получения композиционно-однородных и свободных от гомополимеров блок-сополимеров.

Проведенные ранее исследования анионной полимеризации таких мономеров, как винилtrimетилсилан (ВТМС) и гексаметилциклотрисилоксан (D_3) под действием литийбутила [1, 2] и литийполивинилtrimетилсилана (Li-ПВТМС) [1] показали принципиальную возможность синтеза на их основе блок-сополимеров, представляющих интерес с точки зрения их газопроницаемых свойств. При этом важной проблемой является создание модельных блок-сополимеров контролируемой ММ, характеризующихся минимальной композиционной неоднородностью и свободных от гомополимеров.

Блок-сополимеры поливинилтреметилсилан – полидиметилсилоксан (ПВТМС – ПДМС) получали последовательной полимеризацией ВТМС и D_3 в присутствии ТГФ, по следующей схеме:



Полимеризацию проводили в цельнокаянных стеклянных системах, предварительно прогретых и отвакуумированных до 1,33 Па, предусматривающих последовательный ввод инициатора, мономеров и растворителей через стеклянные разбиваемые перегородки. Ограничение второй стадии полимеризации осуществляли добавлением триметилхлорсилацана. Очистку и осушку мономеров и растворителей проводили по описанной методике [1, 3]. Для перед полимеризацией переконденсовывали с триоктилалюминия. Конверсию мономеров определяли с помощью ГЖХ и гравиметрически. Состав блок-сополимера определяли по элементному анализу на кремний.

Первая стадия блок-сополимеризации – получение «живущего» Li-ПВТМС – хорошо изучена [1, 3, 4]. Условия ее проведения (мольное соотношение мономер:инициатор=10 000, высокая чистота инициатора *втор*-бутиллития (до 1% посторонней щелочности), введение второго сомономера по достижении конверсии ВТМС не ниже 18%, температура 35°) обеспечивали получение блока А (ПВТМС) узкого ММР (~1,3) с $M=2 \cdot 10^5$ и отсутствие, помимо Li-ПВТМС, иных видов активных центров полимеризации D_3 , в частности *втор*- C_6H_5Li , *втор*- C_6H_5OLi , LiH , $LiOH$, инициирующих образование гомополимера ПДМС.

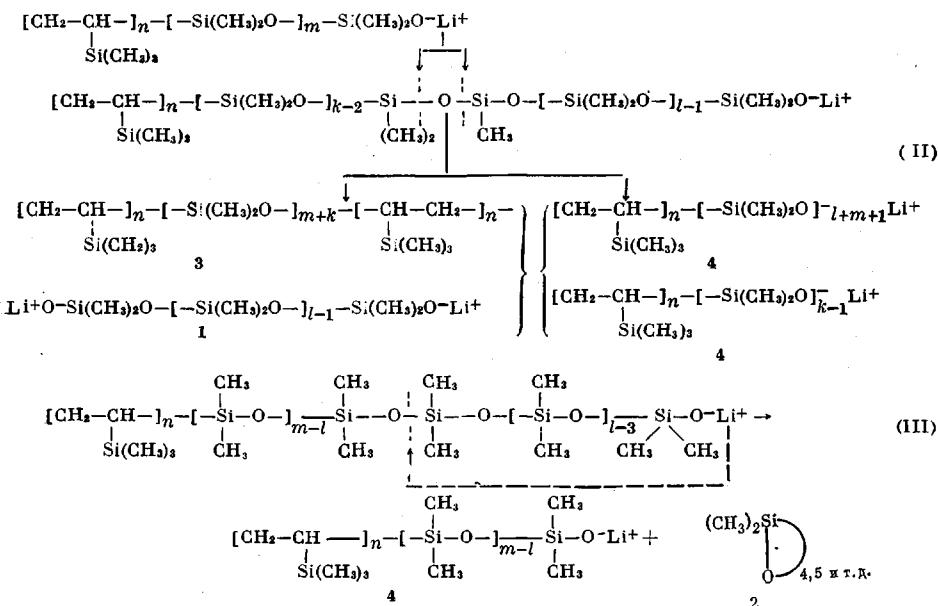
Таблица 1

Состав блок-сополимеров ПВТМС-ПДМС

Образец, №	Состав, вес. %				[гомо-ПДМС], вес. %	[η] (толуол, 25°), дл/г		
	исходная смесь		блок-сополимер					
	M _A	M _B	m _A	m _B				
1	35	65	40	60	8	1,25		
2	39	61	42	58	6	1,46		
3	43	57	47	53	6	0,41		
4	47	53	50	50	6	1,00		
5*	65	35	62	38	—	0,85		
6	70	30	70	30	3	0,84		
7	79	21	80	20	4	0,69		
8	90	10	89	11	3	—		
9	92	8	93	7	2	0,62		

* Конверсия D₃ 34 вес. %.

На второй стадии — полимеризации D₃, инициируемой «живущим» Li-ПВТМС — ввиду образования реакционной связи Si—O в макромолекуле возможно одновременное протекание побочных как меж- так и внутримолекулярных реакций передачи цепи на полимер. Как видно из схем (II) и (III), эти реакции приводят к образованию силоксанового гомополимера (1) высших циклических силоксанов D₄, D₅ и других блок-сополимеров (2) с иной последовательностью расположения блоков, а именно БАБ (3), а также АБ-систем (4) с неконтролируемым содержанием силоксанового блока Б.



С целью оценки вклада указанных побочных реакций осуществляли контроль за количеством образующегося силоксанового гомополимера и высших циклосилоксанов.

Исследования показали, что D₃ количественно (до 97%) расходуется при полимеризации в присутствии промотора ТГФ при 35°. Высшие циклы (в частности D₄) были обнаружены с помощью ГЖХ в продуктах полимеризации лишь после израсходования всего вводимого D₃. Как видно из табл. 1 (образец 5), ограничение второй стадии по достижении конверсии D₃ 35–40 вес. % приводит к получению блок-сополимера, свободного от гомополимера и высших циклосилоксанов, что обусловлено отсутствием заметного вклада деполимеризации в этих условиях.

При полной конверсии D_3 синтезируемые блок-сополимеры имеют различный состав, задаваемый концентрацией введенного циклического мономера и содержат некоторое количество силоксанового гомополимера (табл. 1), оцененное по результатам экстракции метилэтилкетоном — селективным растворителем для ПДМС.

Таким образом, композиционная однородность блок-сополимеров ПВТМС-ПДМС может быть реализована при условии неполной конверсии D_3 . В этом случае важным вопросом является возможность управления составом и ММ блок-сополимеров. С этой целью для различных концентраций мономера D_3 и инициатора «живущего» Li-ПВТМС были получены зависимости степени превращения D_3 от времени (ММ блока ПВТМС).

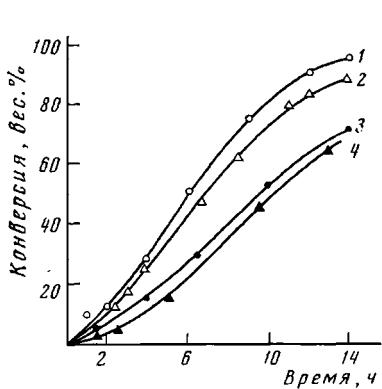


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость конверсии D_3 от времени. $[Li\text{-ПВТМС}] \cdot 10^4$, моль/л: 1 — 5,5; 2, 4 — 2,2; 3 — 1,3 $[D_3] = 0,45$ (1—3) и 0,23 моль/л (4). Промотор ТГФ (3,2 моль/л), растворитель толуол, 35°

Рис. 2. Расчетная зависимость состава ПВТМС-ПДМС от конверсии $[D_3]$. $[D_3] = 0,45$ (1, 2) и 0,23 моль/л (3). $[Li\text{-ПВТМС}] \cdot 10^4$, моль/л: 1 — 5,5; 2, 3 — 2,2

для всех случаев постоянна и равна $2 \cdot 10^5$) (рис. 1). Для этих же условий строились расчетные зависимости состава блок-сополимера от конверсии D_3 (рис. 2). Расчет весового состава осуществляли по следующей формуле¹:

$$\alpha_B = \frac{\bar{M}_{nB}}{\bar{M}_{nA} + \bar{M}_{nB}}, \quad (1)$$

где α_B — весовое содержание блока ПДМС, \bar{M}_{nA} — среднечисленная ММ блока ПВТМС, \bar{M}_{nB} — среднечисленная ММ блока ПДМС, которая при условии отсутствия реакций передачи и обрыва цепи может быть рассчитана по формуле

$$\bar{M}_{nB} = \frac{P c_1 M}{c_2}, \quad (2)$$

где P — конверсия D_3 , M — молекулярная масса D_3 , c_1 , c_2 — исходные концентрации D_3 и «живущего» Li-ПВТМС соответственно. Подставляя значение \bar{M}_{nB} в уравнение (1), получаем зависимость состава блок-сополимера от конверсии второго сомономера

$$\alpha_B = \frac{P c_1 M}{\bar{M}_{nA} c_2 + P c_1 M}$$

Задаваясь целью получения блок-сополимера ПВТМС-ПДМС определенного количественного состава и пользуясь зависимостями, представленными на рис. 1 и 2, можно выбрать оптимальные условия проведения по-

¹ Учитывая близость значений ММР для ПВТМС и ПДМС, синтезируемых в условиях литийинициируемой полимеризации [5], в формуле (1) вместо весовых значений ММ были использованы числовые.

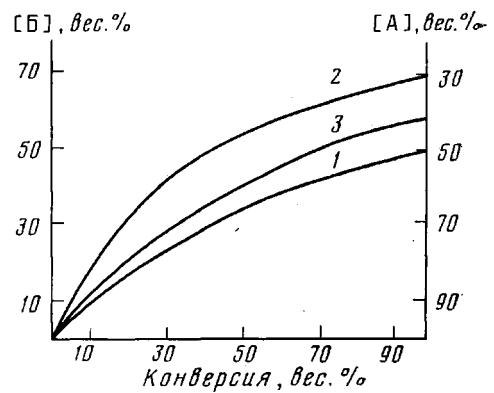


Рис. 2

Таблица 2

Состав блок-сополимеров типа ПВТМС-ПДМС, полученных в условиях неполной конверсии D_3
 (Расчетное значение блока А (ПВТМС) $\bar{M}_n=2 \cdot 10^5$; $[\eta]_A=0,70$ (толуол, 25°))

c_1 , моль/л	$c_2 \cdot 10^4$, моль/л	Конверсия D_3 , вес. %	Состав, вес. %				$[\eta]$, дл/г (толуол, 25°)	
			расчет		эксперимент			
			M_A	M_B	m_A	m_B		
0,45	2,2	25	65	35	65	35	0,80	
		44	51	49	55	45	1,00	
		58	43	57	45	55	1,30	
		76	35	65	39	61	1,46	
0,45	5,5	13	90	10	90	10	0,70	
		34	75	25	76	24	0,73	
		55	65	35	70	30	0,75	
0,28	2,5	17	83	17	85	15	0,70	
		30	72	28	75	25	0,74	
		52	58	42	60	40	0,90	

лимеризации (исходные концентрации мономера, «живущего» полимера и продолжительность процесса).

Из табл. 2 видно, что значения составов блок-сополимеров, определенные расчетным путем, хорошо согласуются с экспериментально полученными результатами.

Анализируя характер кривых на рис. 2, можно заранее предсказать меньшее отклонение состава получаемого блок-сополимера от задаваемого (в частности, для сополимеров с низким содержанием блока Б), если выполняются условия $c_1=0,45$ моль/л; $c_2=5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 2, кривая 1). В этом случае увеличение конверсии на 10% соответствует изменению в составе блок-сополимера на 5%, тогда как при условии $c_1=0,45$ моль/л и $c_2=2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л это изменение составляет 10% (рис. 2, кривая 3).

Анализ и сравнение кинетических кривых блок- и гомополимеризации D_3 под действием полимерного инициатора Li-ПВТМС и литийбутила, полученных в сравнимых условиях, обнаруживают существенное различие в механизмах этих процессов. В отличие от гомополимеризации для блок-сополимеризации характерно наличие заметного индукционного периода (рис. 1) и постоянство скорости роста цепи до высоких конверсий D_3 (70%) (рис. 2, кривые 3, 4). Вероятно, на начальном этапе низкая скорость инициирования (перевод связи $\geqslant C-Li$ в $\geqslant Si-OLi$) обусловлена тем, что реакция лимитируется диффузией мономера D_3 по причине высокой вязкости исходного реакционного раствора из-за присутствия в нем высокомолекулярного ($M=2 \cdot 10^5$) инициатора Li-ПВТМС (рис. 1). Однако по мере роста блока ПДМС возрастает его несовместимость с ПВТМС-составляющей, которая проявляется в образовании радиальной опалесцирующей окраски, характеризующей мицеллообразование в растворах блок-сополимеров [6]. В этот период скорость возрастает и сохраняется постоянной до высокой конверсии мономера D_3 (рис. 3). По всей видимости, именно возникновение микрогетерогенных высокоупорядоченных структур, как и в случае эмульсионной полимеризации, обеспечивает локализацию элементарных реакций блок-сополимеризации в различных зонах и, следовательно, постоянство скорости реакции на данном этапе. Отсутствие такой возможности в случае гомополимеризации D_3 приводит к тому, что по достижении конверсии по D_3 60% (рис. 3, кривые 1, 3) и 40% (кривые 2, 4) абсолютная величина скорости блок-сополимеризации становится больше, чем гомополимеризации D_3 .

Объяснение анионной блок-сополимеризации ВТМС и D_3 с позиций эмульсионной полимеризации может быть вполне правомерным, если учесть ряд фактов, свидетельствующих о безобрывности самой эмульсионной полимеризации, протекающей в некоторых случаях по механизму «живых» цепей. Так, при использовании полимерных инициаторов, ММ

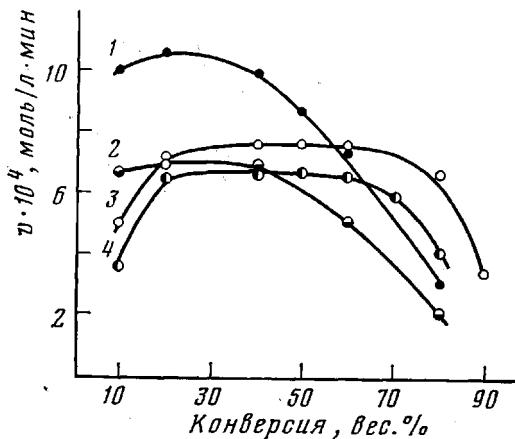


Рис. 3. Изменение скорости гомополимеризации (1, 2) и блок-сополимеризации D_3 (3, 4) при изменении конверсии D_3 . $[D_3] = 0,45$ моль/л; $[C_4H_9Li] \cdot 10^4$, моль/л: 1 – 4,4; 2 – 2,2. $[Li\text{-ПВТМС}] \cdot 10^4$, моль/л: 3 – 5,5; 4 – 2,2. Промотор ТГФ (3,2 моль/л), растворитель толуол, 35°

полимера растет с увеличением конверсии мономера, реакции обрыва растворящих радикалов отсутствуют вследствие разделения их по отдельным частицам в эмульсионных системах, а получаемые в этих условиях блок-сополимеры свободны от гомополимеров [7].

Таким образом, методом анионной последовательной полимеризации были синтезированы ранее неизвестные блок-сополимеры поливинилtrimethylsilan – полидиметилсилоxан типа АБ с широким набором составов и ММ до 1 млн. Проведенные исследования по изучению двухстадийного синтеза этих соединений позволяют строго контролировать состав, ММ, композиционную однородность и чистоту синтезируемых блок-сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дургарьян С. Г., Гладкова Н. К., Наметкин Н. С., Николаева Т. Ю. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 116.
2. Гладкова Н. К., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 86.
3. Наметкин Н. С., Хотимский В. С., Дургарьян С. Г. Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 5, с. 1118.
4. Брянцева И. С., Рукин Н. М., Воронцов В. М., Хотимский В. С., Семенов О. Б., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 730.
5. Zilliox J. G., Roovers J. E. L., Bywater S., Macromolekules, 1975, v. 8, № 5, p. 573.
6. Vanzo E. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 10, p. 1727.
7. Horie K., Mikulasova D. Makromolek. Chem., 1974, B. 175, № 7, p. 2091.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
19.I.1983

SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS OF AB TYPE (POLYVINYLTRIMETHYL SILANE – POLYDIMETHYLSILOXANE)

Gladkova N. K., Durgar'yan S. G.

Summary

The new block copolymers of AB type (polyvinyltrimethylsilane – polydimethylsiloxane) having various content of block components and $M=2 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$ have been synthesized by anionic successive polymerization of vinyltrimethyl silane and hexamethylcyclotrisiloxane. The conditions of preparation of compositionally homogeneous copolymers without homopolymers are worked out.