

УДК 541.64:547.1'128

**СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИСИЛОКСАНОВОГО РЯДА**

Жданов А. А., Завин Б. Г., Блохина О. Г.

Рассмотрена привитая сополимеризация октаметилциклотрасилоксана с олигостиролкарбоциклюксанами, содержащими циклосилоксанные звенья в боковом обрамлении основной цепи. Получены привитые сополимеры ПС-полисилоксанового ряда, в которых к углеродной цепи стирольного олигомера привиты полидиметилсилоксановые ветви различной длины. Проанализирован состав полученных сополимеров различными методами. Рассмотренные кинетические зависимости выхода и вязкости системы имеют S-образный характер, причем продолжительность более медленного начального периода тем больше, чем выше содержание олигостиролкарбоциклюксана в смеси реагентов. Термомеханические кривые полученных сополимеров указывают на наличие температурных переходов, отвечающих температурам стеклования как полидиметилсилоксановых, так и ПС-блоков в макромолекулах привитого сополимера.

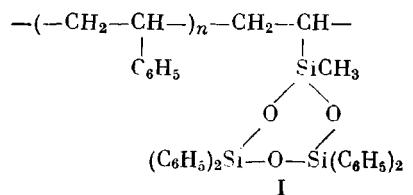
Привитые и блок-сополимеры ПС-полисилоксанового ряда представляют значительный интерес для создания материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами [1]. Как известно, введение силоксановых группировок в ПС-цепь сопровождается повышением термической стабильности полимера, а также заметным понижением вязкости и индекса расплава. Наличие функциональных групп при атомах кремния позволяет получать сшитые полимерные продукты на заключительных стадиях переработки сополимеров [2, 3]. С другой стороны, введение ПС-блоков в линейные полиорганосилоксаны приводит к изменению надмолекулярной структуры и сопровождается изменением температурных интервалов фазовых переходов, а также увеличением механической прочности полимеров и их вулканизатов [4–6]. Все это создает дополнительные возможности получения материалов и покрытий на основе сополимеров стирола с полиорганосилоксантами, обладающих улучшенными механическими свойствами.

Одним из наиболее распространенных методов получения таких сополимеров является радикальная сополимеризация стирола и реакционноспособных олигоорганосилоксанов, содержащих ненасыщенные, преимущественно винильные заместители [7]. Хорошая растворимость указанных олигомеров в стироле и их склонность к радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами позволяет получать разнообразные продукты сополимеризации, в которых содержание силоксановых фрагментов можно варьировать в широких пределах. Однако особенности радикальной сополимеризации, трудности, связанные с различной реакционной способностью кремнийорганических олигомеров и стирола, а также возможность появления неконтролируемых центров ветвлений и связанная с нею опасность возникновения сильно разветвленных макромолекул с хаотическим распределением центров ветвлений ограничивают применимость процессов радикальной полимеризации к синтезу сополимеров ПС-полисилоксанового ряда.

Лишены указанных недостатков методы получения сополимеров ПС-полисилоксанового ряда путем анионной сополимеризации [8–11]. Этими методами синтезированы три- и полиблочные сополимеры типа АБА и $(ABA)_n$ преимущественно линейного строения.

Представляло интерес использовать методы ионной сополимеризации для синтеза привитых сополимеров ПС-полисилоксанового ряда.

Ранее [12] были синтезированы олигостиролкарбоциклюксилоксаны (ОСЦ), общая формулы



где $n=4-50$.

Указанные олигомеры содержат в качестве боковых заместителей основной цепи циклотрисилоксановые группировки, статистически распределенные вдоль цепи олигомера. Высокая чувствительность связей Si—O—органсиклотрисилоксанов к расщеплению при воздействии нуклеофильных и электрофильных реагентов широко используется в процессах ионной полимеризации циклосилоксанов, протекающих с раскрытием гетероцикла и образованием полисилоксановой цепи. Это обстоятельство позволяет использовать ОСЦ общей формулы I в качестве реакционноспособных олигомеров путем вовлечения их в процессы ионной сополимеризации с другими кремнийорганическими мономерами, в частности с диорганосиклосилоксантами.

Цель настоящей работы – исследование ионной сополимеризации ОСЦ общей формулы I с октаметилциклотрасилоксаном (ОМЦТС) – одним из наиболее широко используемых кремнийорганических мономеров. Можно было ожидать, что участие реакционноспособных органоциклогексилосилоксанных фрагментов, являющихся боковыми заместителями основной цепи олигомеров I, в инициировании ионной полимеризации ОМЦТС приведет к образованию сополимеров, в которых растущие полидиметилсилоксановые цепи будут привиты к основной углеродной цепи исходного олигомера стирола общей формулы I. При этом состав и строение образующихся продуктов сополимеризации в значительной мере будут определяться типом используемого олигомера I. В частности, частота прививки силоксанных ветвей к основной ПС-цепи определяется относительным содержанием органоциклогексилосилоксанных боковых заместителей вдоль цепи олигомера I, а их длина определяется относительным содержанием ОМЦТС в реакционной смеси, глубиной его конверсии, а также условиями проведения сополимеризации.

Исходные ОСЦ указанной выше формулы I были синтезированы сополимеризацией стирола с 1-метил-1-винил-3,3,5,5-тетрафенилциклотрисилоксаном при различных соотношениях реагентов с использованием радикальных инициаторов [12]. Все исходные олигомеры очищали переосаждением из 30%-ного бензольного раствора в двукратном объеме этилового спирта и не содержали 1-метил-1-винил-3,3,5,5-тетрафенилциклотрисилоксана. В работе использовали ОМЦС с т. кип. 173–174° при 760 мм рт. ст., n^{20} 1,3968, d_4^{20} 0,9558, чистота которого, по данным ГЖХ, составляла 99%.

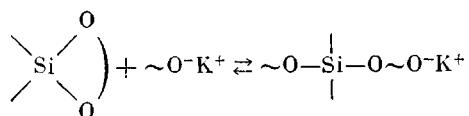
Прививку ОМЦТС проводили в среде толуола (30 вес.% от суммы реагентов – ОМЦТС и ОСЦ) при 110°. Инициатором служила гидроокись калия марки х. ч.

Содержание ОМЦТС в реакционной смеси варьировали таким образом, чтобы на каждое карбосилоксановое звено олигомера ОСЦ приходилось 50, 100 и 200 диметил- силоксанных звеньев.

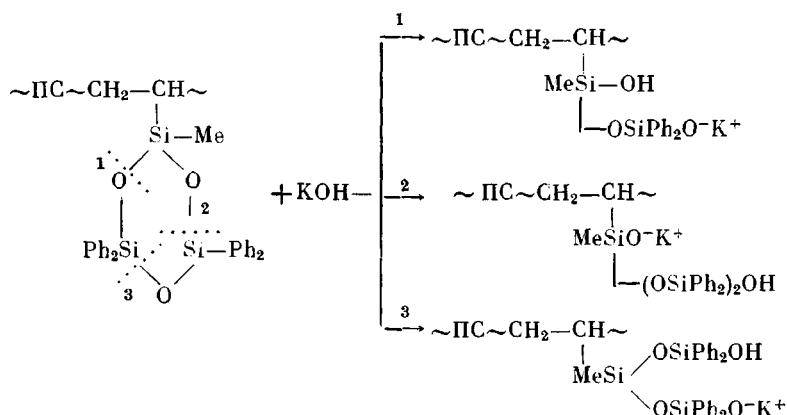
Реакцию проводили следующим образом. К раствору ОСЦ в толуоле прибавляли расчетное количество инициатора и перемешивали смесь при 110–112° в течение 0,5 ч до его растворения. Затем добавляли ОМЦТС и продолжали полимеризацию. Процесс контролировали путем отбора проб в заранее приготовленные приемники, содержащие взвешенные количества триметилхлорсилана в растворителе для связывания инициатора и обрыва растущих полимерных цепей.

в полученных таким образом пробах определяли выход полимера, состав и вязкость продуктов сополимеризации, а также выход и состав низкомолекулярных фракций. Выход полимера определяли с помощью гель-хроматографии (колонка диаметром 15 мм высотой 1200 мм, заполненная сшитым сополимером стирола с 4% ДВБ, элюент — бензол, 0,5 мл/мин).

По существующим представлениям [13], инициирование анионной полимеризации органоцикlosилоксанов происходит в результате нуклеофильной атаки на атом кремния цикла по следующей общей схеме:



Если молекулы циклосилоксана построены из одинаковых звеньев, то возникающие при инициировании активные центры также одинаковы и обладают равной активностью в последующих реакциях роста цепи (при соединении других молекул мономера). Однако если циклосилоксановые фрагменты построены из двух типов разнородных звеньев, как это имеет место в случае рассматриваемых ОСЦ, результат присоединения нуклеофильного инициатора оказывается различным в зависимости от направления первичной атаки нуклеофила.



Таким образом, на стадии инициирования возможно образование по крайней мере трех типов различных реакционных центров, обладающих различной реакционной способностью. Поскольку скорости инициирования по различным направлениям (1–3) также различны, то в процессе инициирования возможно изменение соотношения активных центров. Это сильно осложняет кинетический анализ указанной реакционной системы. Учитывая это обстоятельство, а также возможность обменных процессов при полимеризации ОМЦТС, нами было рассмотрено изменение состава продуктов полимеризации, а также изменение состава и выхода образующихся сополимеров и некоторые их свойства.

На рис. 1, 2 представлены типичные зависимости изменения выхода и вязкости сополимеров во времени для реакционных систем, отличающихся соотношением исходных реагентов (при постоянной концентрации инициатора 1 вес. % от суммы реагентов). Как и в случае гомополимеризации ОМЦТС, привитая сополимеризация имеет равновесный характер, причем максимальная конверсия ОМЦТС при равновесии не превышает 65–70 вес. %. Характерной особенностью приведенных кинетических кривых является их S-образный характер, причем продолжительность более медленной начальной стадии тем выше, чем выше относительное содержание ОСЦ в реакционной системе. Скорость полимеризации на стационарном участке кинетической кривой определяется не только содержанием активных центров (концентрацией инициатора), но в большой степени зависит от типа используемого олигомера и от соотношения ОСЦ : ОМЦТС. При увеличении относительного содержания органоциклотрисилоксановых фрагментов в обрамлении цепи ОСЦ скорость полимеризации также заметно уменьшается. Понижение общей скорости полимеризации с увеличением относительного количества ОСЦ может быть связано с ингибирующим влиянием дифенилсиликсовых звеньев, содержащихся в боковом обрам-

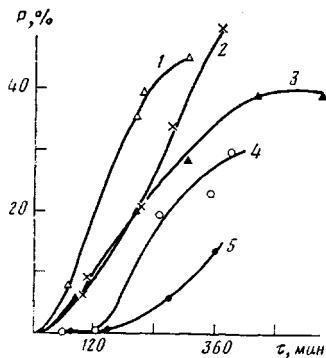


Рис. 1

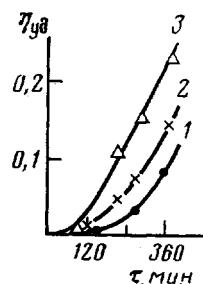


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода сополимера P от времени. Относительное содержание Me_2SiO -звеньев на одно карбоциклюксановое звено 200 (1), 100 (2, 3), 50 (4, 5); мольное соотношение стирольных и карбоциклюксановых звеньев в исходном ОСЦ 6 : 1 (1, 2, 5) и 1,6 : 1 (3, 4)

Рис. 2. Изменение вязкости продуктов привитой полимеризации во времени. Относительное содержание Me_2SiO -звеньев на одно карбоциклюксановое звено 50 (1), 100 (2) и 200 (3); мольное соотношение стирольных и карбоциклюксановых звеньев в исходном ОСЦ 6 : 1

лении исходного ОСЦ. Все это указывает на участие ОСЦ в сополимеризации и в образовании привитого сополимера.

На рис. 3 приведены спектры ЯМР- ^1H продуктов сополимеризации. В спектрах можно выделить характерные сигналы поглощения в области

Сравнительная характеристика продуктов сополимеризации ОМЦС и ОСЦ

Состав исходной смеси соотношение стирольных и циклических звеньев в цепи ОСЦ содержание Me_2SiO -звеньев на циклическое звено	Проба №	Время от начала сополимеризации, мин	Глубина конверсии, % (по данным ГНКХ)	Состав сополимера *			
				метод А		метод В	
				содержание привитых Me_2SiO -звеньев	относительное содержание привитых Me_2SiO -звеньев (% от теоретического)	содержание привитых Me_2SiO -звеньев	относительное содержание привитых Me_2SiO -звеньев (% от теоретического)
17 : 1	50	1	230	—	—	25	50
		2	380	—	—	30	60
		3	570	—	—	36	72
		4	835	—	—	34	68
17 : 1	100	1	280	23	23	29	29
		2	840	22	22	27	27
		3	1245	29	29	36	36
		4	1880	34	34	42	42
		5	2125	37	37	45	45
		6	—	—	—	—	—
17 : 1	200	1	255	56	28	69	35
		2	925	70	35	86	43
		3	2785	85	43	105	53
		4	3255	80	40	95	45
6 : 1	50	1	70	1	2	2	4
		2	150	3	6	5	10
		3	270	8	16	14	28
		4	350	10	20	16	32
6 : 1	100	1	100	14	14	24	24
		2	200	28	28	47	47
		3	270	25	25	43	43
		4	375	30	30	49	49

* Рассчитано: А — с учетом C_6H_5 -групп олигостирольного блока; В — с учетом всех C_6H_5 -групп исходного ОСЦ.

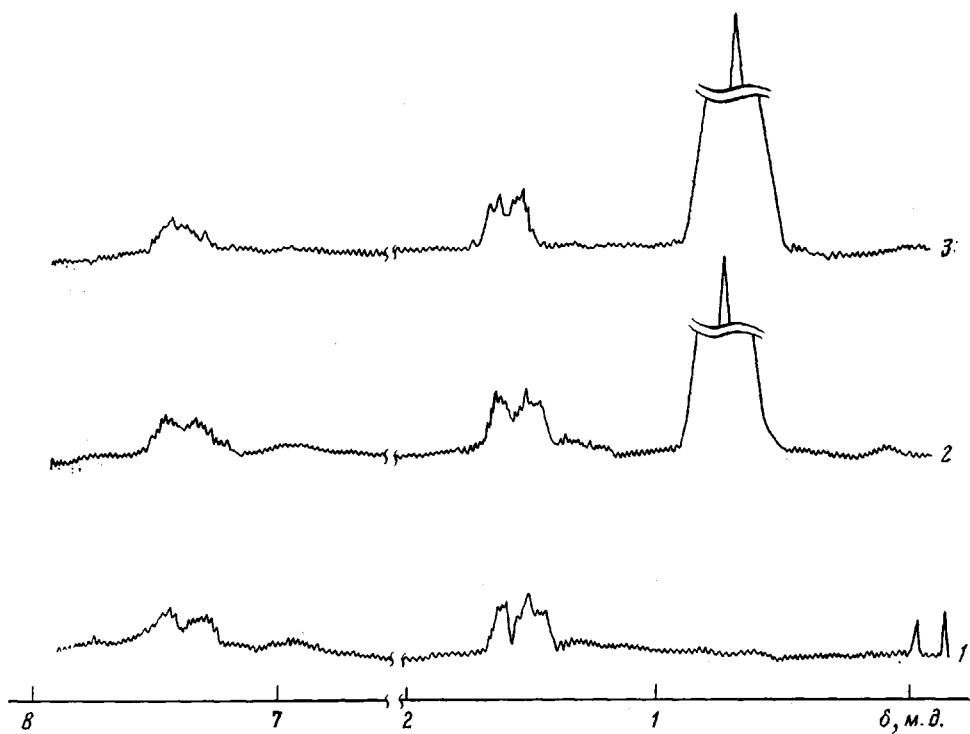


Рис. 3. Спектры ЯМР-¹H на частоте 60 МГц исходного ОСЦ (1) и привитых сополимеров (после гель-хроматографической колонки) через 100 (2) и 200 мин (3) после начала реакции; мольное соотношение стирольных и карбоциклоксилоксановых звеньев в исходном ОСЦ 6 : 1, содержание Me_2SiO -звеньев на одно карбоциклоксилоксановое звено 100; отношения $\text{CH}_3 : \text{C}_6\text{H}_5 = 3,05$ (2) и 5,95 (3)

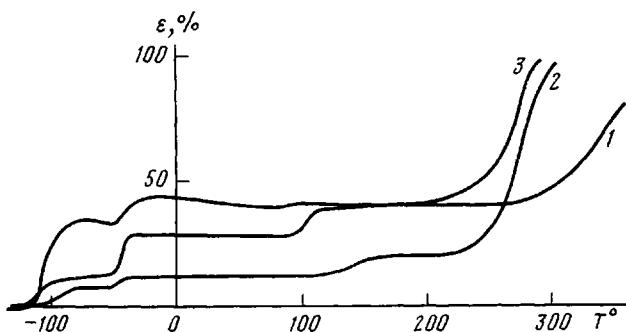


Рис. 4. Термомеханические кривые привитых сополимеров. Относительное содержание Me_2SiO -звеньев на одно карбоциклоксилоксановое звено 700 (1), 200 (2) и 100 (3); мольное соотношение стирольных и карбоциклоксилоксановых звеньев: 32 : 1 (1); 49 : 1 (2) и 15 : 1 (3)

0—1,0 м.д. ($(\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -звенья), 7,0—8,0 м.д. (сигналы ароматических протонов C_6H_5) и 1,0—2,0 м.д. (алифатические группировки $-\text{CH}-\text{CH}_2$). Анализ ИК- и ЯМР-спектров продуктов сополимеризации на разных стадиях превращения после разделения на гель-хроматографической колонке указывает на увеличение содержания силоксановых звеньев с увеличением конверсии ОМЦТС.

Результаты анализа продуктов сополимеризации методом ЯМР представлены в таблице. Средняя длина привитых полидиметилсилоксановых цепей в расчете на одно карбоциклотрисилоксановое звено исходного ОСЦ с учетом конверсии ОМЦТС определяется в основном соотношением реагентов и возрастает с увеличением относительного содержания ОМЦТС в исходной смеси. Из данных таблицы следует также, что фактическая длина привитых ветвей тем ближе к расчетной, чем меньшее количество

молекул ОМЦТС в пересчете на одно карбоцикlosилоксановое звено исходного ОСЦ загружено в реакцию. Анализ низкомолекулярных продуктов реакции методом ГЖХ (после разделения реакционных проб методом гель-хроматографии) свидетельствует о появлении в реакционной смеси циклических олигоорганодиметилсилоксанов общей формулы $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n$ при конверсии ОМЦТС выше 20 %. В случае ОСЦ с содержанием карбоцикlotrisилоксановых фрагментов более 15 мол. % при глубоких степенях конверсии ОМЦТС (более 30 %) в низкомолекулярных фракциях обнаруживаются также органоцикlosилоксаны смешанного состава, содержащие диметил- и дифенилсилоксановые звенья. Указанные результаты свидетельствуют о наличии реакций передачи цепи и развития межцепного обмена, нарушающего первоначальную структуру макромолекул.

Другими важными следствиями развития реакций передачи цепи и межцепного обмена являются появление в системе линейных макромолекул гомополимера ПДМС, способных к дальнейшему самостоятельному росту, и возможные ограничения росту длинных привитых боковых

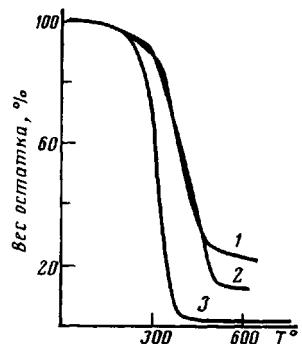


Рис. 5. Термоокислительная деструкция привитых сополимеров. Относительное содержание Me_2SiO -звеньев 50 (1, 2) и 100 (3). Мольное соотношение стирольных и карбоцикlosилоксановых звеньев 6 : 1 (1); 17 : 1 (2) и 15 : 1 (3)

ПДМС-ветвей, налагаемые присутствием соседних ветвей и возможностью взаимодействия между ними. Поэтому в случае ОСЦ с высокой концентрацией карбоцикlosилоксановых звеньев в цепи на заключительных стадиях сополимеризации при глубокой конверсии ОМЦТС возможно образование разветвленных и спицовых продуктов. Однако в этом случае расстояние между центрами ветвлений вдоль углеродной цепи остается неизменным, тогда как по силоксановой цепи — неконтролируемым (случайным). В этом смысле можно говорить о том, что развитие реакции передачи цепи в рассматриваемой системе приводит к появлению «частично» неконтролируемых центров ветвлений.

Привитые сополимеры ПС-полисилоксанового ряда, полученные при средней конверсии (~60 %) с вязкостью до $\eta=0,65$, представляют собой растворимые каучукообразные продукты, резко отличающиеся по внешнему виду от исходного ОСЦ и ПС, с одной стороны, и от полидиметилсилоксана — с другой.

Термомеханические кривые полученных образцов имеют характерный вид (рис. 4). Сополимеры характеризуются отчетливо выраженным температурными переходами, отвечающими стеклованию фаз, образованных несовместимыми блоками ПДМС и ПС. Кроме того, на них проявляется переход в области -50° , отвечающий кристаллизации диметилсилоксановых цепей. Необходимо при этом иметь в виду, что наличие различных температурных переходов, обусловленных присутствием различных фаз, определяется не только количественным соотношением ПС- и диметилсилоксановой фаз, но и длиной цепей. С увеличением содержания гибкого блока (ПДМС) относительная деформация в области высокоэластичности возрастает. Таким образом, термомеханические данные свидетельствуют о наличии разнородных протяженных участков привитых сополимеров ПС-диметилсилоксанового ряда. Исходя из условий получения привитых сополимеров (прививка в среде ОМЦТС), следует ожидать, что непрерывная фаза образована цепями ПДМС, в которых распределены в виде дисперсной фазы ПС-участки цепей макромолекул привитого сополимера.

Термические свойства привитых сополимеров представлены на рис. 5. Как видно из приведенных данных, увеличение частоты прививки диметилсилоановых ветвей к ПС-цепи не приводит к повышению температуры начала разложения сополимеров (в области 270°), однако сопровождается увеличением коксового остатка после разложения. Увеличение же длины прививаемых ветвей при сохранении частоты прививки не приводит к увеличению коксового остатка. Таким образом, термические характеристики привитых сополимеров определяются не только количеством привитого ПДМС, но и частотой прививки силоановых цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
2. Бейлин С. И., Воллерштайн Е. Л., Долгоплоск Б. А., Каргин В. А., Шварц М. Н., Фремель Т. В. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 1, с. 3.
3. Давыдова В. П., Ерунова Г. Т., Еремина Л. К. Каучук и резина, 1970, № 8, с. 1.
4. Давыдова В. П., Карлин А. В., Севастянова И. В., Костякова Ж. Н. Каучук и резина, 1980, № 3, с. 6.
5. Gaines G. L., Bender G. W. Makromoleküles, 1972, v. 5, N 1, p. 82.
6. Saam J. C., Ward A. U., Fearon F. W. G. Polymer Preprints, 1972, v. 13, N 1, p. 524.
7. Давыдова В. П., Карлин А. В., Ерунова Е. Г., Лебедева З. С., Долгов О. Н., Костякова Ж. Н., Андреев Б. М. А. с. 516712 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 21, с. 93.
8. Minoura Y., Mitoh M., Tabuse A., Yamada Y. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, N 9, p. 2753.
9. Dean J. W. J. Polymer Sci. B, 1970, v. 8, N 10, p. 677.
10. Saam J. C., Ward A. U., Fearon F. W. G. Advances Chem. Ser., 1973, N 129, p. 239.
11. Bajaj B., Varshney S. K., Misra A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, N 1, p. 292.
12. Андрианов Р. А., Блохина О. Г., Завин Б. Г., Перцовна Н. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 434.
13. Южелевский Ю. А., Воронков М. Г., Милешкевич В. П. Силоановая связь. Новосибирск: Наука, 1976, с. 173.

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

Поступила в редакцию
11.VIII.1983

SYNTHESIS OF POLYSTYRENE-POLYSILOXANE GRAFT COPOLYMERS

Zhdanov A. A., Zavin B. G., Blokh'na O. G.

Summary

Graft copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane with oligostyrenecarbocyclosiloxanes containing cyclosiloxane units in side fragments has been studied. Graft copolymers of PS-polysiloxane range with polydimethylsiloxane branchings of various length grafted to the carbon chain of styrene oligomer have been synthesized and their composition has been analysed. The kinetic dependences of the yield and viscosity of the system have the S-like character. The duration of slower initial period is increased with enhancing of content of oligostyrenecarbocyclosiloxanes in reagents mixture. Thermomechanical curves of obtained copolymers point out the presence of temperature transitions corresponding to glass transition temperatures of both polydimethylsiloxane and polystyrene blocks in macromolecules of grafted copolymer.