

УДК 541.64:547 (538.141+39)

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ
ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГООРГАНОВИНИЛСИЛОКСАНА
С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И СО СТИРОЛОМ**

*Терман Л. М., Хвойнова Н. М., Макарова В. В.,
Юльчевская С. Д., Вязирев А. К., Зислина С. С.*

Методами гравиметрии, анализа двойных связей, спектротурбидиметрического титрования и эксклюзионной жидкостной хроматографии изучен процесс образования сшитого полимера и состав золь-фракции при сополимеризации метилфенилметилвинилолигосилоксана с метилакрилатом и со стиролом. Показано, что скорость гелеобразования, расход двойных связей в геле и предельная глубина полимеризации выше при сополимеризации олигосилоксана с метилакрилатом. На начальной стадии гомополимеризации метилфенилметилвинилолигосилоксана и сополимеризации с метилакрилатом и стиролом обнаружено образование высокомолекулярного растворимого продукта (β -полимера). При этом полидисперсность золь-фракции резко возрастает во время индукционного периода до начала образования геля, а затем уменьшается по мере увеличения его выхода.

Известно, что при сополимеризации олигооргановинилсилоксанов с некоторыми виниловыми мономерами могут быть получены сетчатые полимеры, отличающиеся высокой термостабильностью [1–5].

Физико-механические свойства полимеров, в частности термостабильность и теплостойкость, в значительной мере зависят от условий формирования сетки в процессе полимеризации. Ранее мы показали [6], что при полимеризации олигооргановинилсилоксанов образующийся на ранних стадиях нерастворимый полимер содержит значительное количество непрореагировавших винильных групп. В процессе полимеризации происходит увеличение как количества образовавшегося геля, так и степени конверсии в нем двойных связей. Тот и другой параметры имеют предельные для данной температуры значения.

В настоящей работе получены данные о кинетике гелеобразования, расходования двойных связей в геле, а также о составе золь-фракции при сополимеризации олигооргановинилсилоксана (ОВС) с метилакрилатом и со стиролом.

ОВС получали методом поликонденсации метилфенилдихлорсилана и метилвинилдихлорсилана (при мольном соотношении 7:3) этиловым спиртом при 73° в течение 10 ч [7], содержание двойных связей $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/г, $M_w=2500$, $M_n=800$ (по данным эксклюзионной жидкостной хроматографии), n_D^{20} 1,5232, d_4^{20} 1,1108, этоксиальное число $0,33 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Найдено, %: С 57,37, Н 6,85, Si 22,88. Вычислено, %: С 57,52, Н 6,12; Si 23,14. Метилакрилат и стирол промышленного производства очищали и анализировали, как в работе [8]. Содержание основного вещества не менее 99,5%. Ацетон и ТГФ очищали по известным методикам [9, 10].

Полимеризацию проводили в массе в вакуумированных ампулах. Инициатор — перекись ди-*трет*-бутила или диметилди-(*трет*-бутилперокси)силан [11] в количестве 1 вес.%. Содержание стирола или метилакрилата в полимеризационной смеси составляло 1 моль на моль двойных связей в ОВС. Нерастворимый полимер отделяли экстракцией CCl_4 или бензолом в аппарате Сокслета в течение 15 ч, золь-фракцию от растворителя — отгонкой в вакууме; образцы сушили до постоянного веса в вакууме. Для выделения растворимого высокомолекулярного полимера золь-фракцию дополнительно экстрагировали гексаном до полного удаления исходных олигосилоксанов, после чего сушили до постоянного веса в вакууме.

Содержание двойных связей в геле определяли методом реакционной газовой хроматографии [12]. Анализ двойных связей в исходном олигомере проводили методом озонирования на приборе АДС-3. ИК-спектры олигомеров снимали на приборе

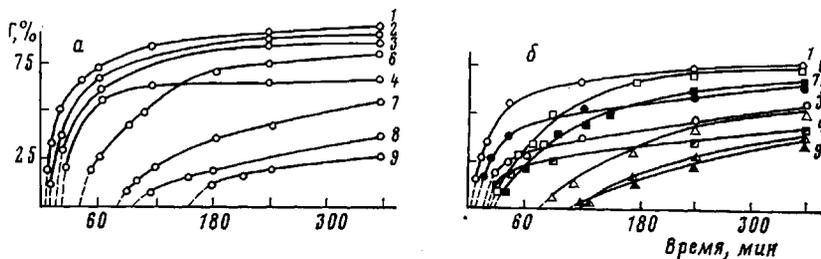


Рис. 1. Зависимость выхода геле-фракции Г от времени при сополимеризации в присутствии инициаторов I (а) и II (б): 1-5 - ОВС+метилакрилат, 6-9 - ОВС+стирол. Температура: а: 1, 7 - 140, 2, 8 - 130, 3, 9 - 120, 4 - 110, 6 - 150°; б: 1, 9 - 150, 2 - 140, 3 - 130, 4 - 120, 5 - 110, 6 - 180, 7 - 170, 8 - 160°

UR-20 в виде жидкой пленки. Спектротурбидиметрическое титрование исследуемого ОВС и растворимых продуктов гомо- и сополимеризации проводили на фотоэлектрическом турбидиметре марки ФЭТ. Растворителем служил ацетон, осадителем - дистиллированная вода. Спектр мутности [13] измеряли в интервале длин волн 400-600 нм. Температура титруемого раствора составляла $25 \pm 0,1^\circ$, скорость перемешивания 96 об/мин, скорость подачи осадителя 0,44 мл/мин. Концентрация растворенного вещества $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ г/дл, длина оптического хода луча 2 см, максимальная полнота осаждения составляла 75-95%.

Хроматограммы исследуемых продуктов получены на универсальном жидкостном хроматографе ХЖ-1303. Детектор - дифференциальный проточный рефрактометр, элюент - ТГФ. Для анализа использовали систему из двух хроматографических колонок (120x0,8 см), заполненных стирогелями фирмы «Устертс» с пределами проницаемости по длинам транс-цепей полистиролов 700-2000 и 350-700 Å, размером частиц 37-75 мкм. Упаковку колонок проводили суспензионным методом [14]. Калибровку системы проводили по полистирольным стандартам с $M_w = 51\ 000, 19\ 850, 10\ 300$ и 2900 .

На рис. 1 показана зависимость выхода нерастворимого полимера от времени сополимеризации ОВС с метилакрилатом и со стиролом в присутствии перекиси ди-трет-бутила (I) и диметилди-(трет-бутилперокси)силана (II). Графическим экстраполированием кривых к нулевой степени конверсии получены эффективные значения индукционных периодов гелеобразования $\tau_{инд}^*$ (таблица 1). Видно, что процесс образования сетчатого полимера в присутствии метилакрилата происходит с большей скоростью, чем со стиролом или при гомополимеризации ОВС. Предельная глубина конверсии, определяемая из кривых зависимости приведенной скорости гелеобразования от выхода геля (рис. 2), также в этом случае выше.

Таблица 1

Гелеобразование при сополимеризации ОВС со стиролом и метилметакрилатом в присутствии инициаторов I и II

Т°	$\tau_{инд}^*$ мин	Гпр. %	$E_{эф}$ кДж/моль *	Т°	$\tau_{инд}^*$ мин	Гпр. %	$E_{эф}$ кДж/моль *
ОВС + стирол + инициатор I				ОВС + метилметакрилат + инициатор I			
120	140(150)	30	-	110	20	62	-
130	100(90)	52(52)	100(105)	120	15	87	50
140	80(50)	73(63)	-	130	10	92	-
150	40	85(77)	-	140	7	98	-
ОВС + стирол + инициатор II				ОВС + метилметакрилат + инициатор II			
150	90	44	-	110	80	30	-
160	75	60	96	120	20	47	-
170	30	68	-	130	15	54	88
180	25	80	-	140	10	69	-
				150	7	75	-

* В скобках приведены данные из работы [6] для гомополимеризации ОВС.

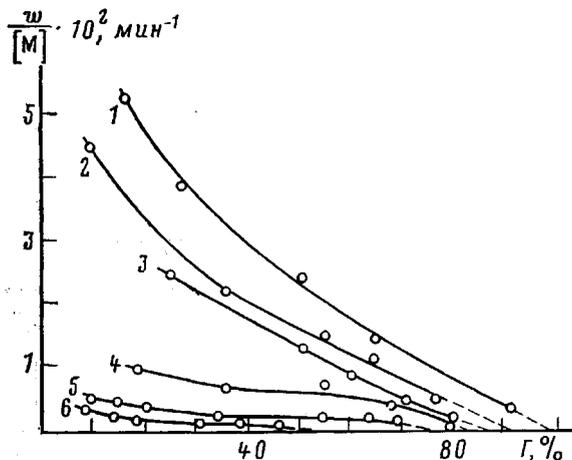


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость приведенной скорости гелеобразования от выхода геля при полимеризации ОВС с метилакрилатом (1–3) и стиролом (4–6) в присутствии инициатора I при 140 (1, 5), 130 (2, 6), 120 (3) и 150° (4)

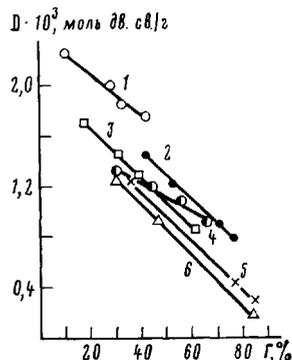


Рис. 3

Рис. 3. Изменение количества двойных связей D в геле-фракции при полимеризации в присутствии инициатора I ОВС (1, 2), ОВС с метилакрилатом (3, 6) и стиролом (4, 5). $T^{\circ}=110$ (1, 3), 140 (2, 4, 6) и 150 (5)

Рассчитанные на основании экспериментальных данных величины энергии активации процесса гелеобразования подтверждают большую легкость образования сетчатого полимера при совместной полимеризации ОВС с метилакрилатом (табл. 1).

Сополимеризация ОВС со стиролом проходит с меньшей скоростью гелеобразования, особенно при низких температурах. Параметры гелеобразования системы ОВС — стирол близки к параметрам процесса гомополимеризации ОВС.

Данные рис. 3 иллюстрируют процесс расходования фиксированных винильных групп в геле. Видно, что полимеризация продолжается в уже образовавшемся нерастворимом полимере, увеличивая в нем степень сшивания. При этом скорость взаимодействия фиксированных винильных групп значительно выше при сополимеризации ОВС с метилакрилатом, чем со стиролом. Например, при 140° за 240 мин выход геля при сополимеризации ОВС с метилакрилатом (в присутствии инициатора I) выше в 2 раза, чем при сополимеризации ОВС со стиролом, а содержание в нем непрореагировавших двойных связей ниже в 8 раз.

Различная степень сшивания геля на разных стадиях полимеризации подтверждается данными по набухаемости: при глубине полимеризации менее 50% набухаемость обоих сополимеров близка и составляет 2,3–2,4, тогда как при конверсии 90% набухаемость сополимера с метилакрилатом вдвое ниже, чем у сополимера со стиролом (0,95 и 1,88 соответственно).

Аналогичные зависимости образования сетчатого полимера при сополимеризации ОВС с метилакрилатом и со стиролом наблюдаются при использовании в качестве инициатора диметилди-(*трет*-бутилперокси)силана (II). Сополимеризация в присутствии этой перекиси была изучена в связи с тем, что ранее мы обратили внимание на более высокую термостабильность сополимеров ОВС с метилакрилатом, полученных в присутствии ряда кремнийорганических перекисей [15]. Кремнийорганические перекиси устойчивее своих органических аналогов, поэтому сополимеризацию со стиролом проводили при более высокой температуре, чем при иницировании перекисью I. В выбранном режиме (150–180°) параметры образования геля близки тем, которые получены с перекисью I при 120–150°.

Таблица 2

Зависимость содержания кремния в гель-фракциях от глубины конверсии

T°	Г, %	Si *, %	Г, %	Si, %	T°	Г, %	Si, %	Г, %	Si, %
	инициатор I		инициатор II			инициатор I		инициатор II	
ОВС + метилметакрилат					ОВС + стирол				
110	55	16,6			120	28	12,5	—	—
120	25	17,1	19	16,1	130	30	13,5	—	—
	51	18,4	47	18,8		49	15,2	—	—
130	84	18,5			140	10	14,4	—	—
	35	15,7	19	15,0		54	16,4	—	—
	66	18,4	54	17,0					
140	90	20,4			150	48	15,5	44	12,6
	51	18,3	24	17,7	85	18,7	—	—	
	70	19,8	60	19,1	160	79	16,0	57	14,8
	92	19,5			170	—	—	63	16,3
					180	—	—	70	17,3

* Вычислено Si для сополимера с метилметакрилатом 20,5, со стиролом — 18,5%.

В присутствии карбонильных соединений термический распад кремнийорганической перекиси значительно ускоряется [14], поэтому сополимеризацию ОВС с метилакрилатом, инициируемую этой перекисью, пришлось проводить практически в том же температурном интервале, что и с перекисью I. Перекись II оказалась менее эффективна (табл. 1). Сравнивая параметры образования геля при сополимеризации ОВС с обоими мономерами, можно заключить, что и при использовании кремнийорганической перекиси сополимеризация с метилакрилатом протекает активнее, чем со стиролом.

О составе гель-фракции можно судить по данным элементного анализа. Содержание кремния в гель-фракциях, выделенных на различной глубине полимеризации, представлено в табл. 2. Состав сополимера достаточно близок расчетному значению на всех стадиях полимеризации независимо от природы инициатора. Известно [16–18], что в зависимости от реакционной способности функциональных групп в молекулах олигомеров процесс образования сетчатого полимера может протекать как через стадию образования разветвленного растворимого полимера (β -полимера), так и без нее. В последнем случае в любой момент времени полимеризат состоит только из исходного олигомера и нерастворимого полимера, как, например, при полимеризации олигоэфирметакрилатов [19].

Ниже приведены данные о золь-фракции и образовании β -полимера при гомополимеризации ОВС и сополимеризации его с метилакрилатом и со стиролом, полученные методами спектротурбидиметрического титрования (СТТ) и эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ).

Иследуя методом СТТ растворимые продукты гомополимеризации ОВС на различных этапах выхода геля, мы обнаружили смещение начала кривых осаждения в область более высоких ММ по сравнению с кривой осаждения исходного ОВС (рис. 4). Отмечена следующая тенденция во взаимном расположении кривых: чем меньше глубина полимеризации, тем раньше начинается процесс осаждения исследуемого продукта. Например, кривая осаждения образца, выделенного до начала образования геля, т. е. во время индукционного периода (рис. 4, кривая 2), свидетельствует о наличии более высокомолекулярного растворимого продукта, чем в последующие этапы полимеризации. На хроматографических кривых исследуемых золь-фракций гомополимера ОВС (рис. 5, кривая 2) также отмечено появление ранее отсутствовавшего у исходного олигомера (рис. 5, кривая 1) высокомолекулярного пика. При этом увеличение глубины по-

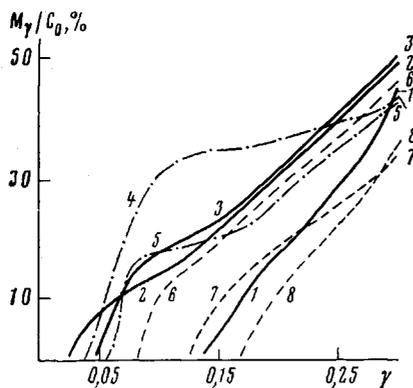


Рис. 4

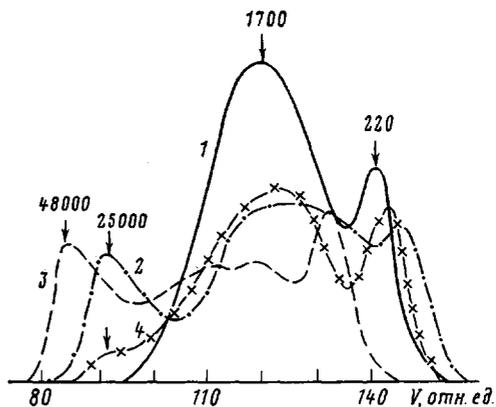


Рис. 5

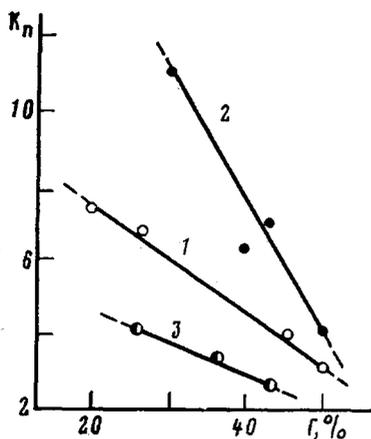


Рис. 6

Рис. 4. Начальные участки кривых осаждения олиговинилсилоксана (1) и золь-фракций гомополимеров ОВС (2, 3) при конверсии 0 (2) и 20% (3) (инициатор I), сополимеров ОВС со стиролом (4, 5) при конверсии 29 (5) и 43% (6) (инициатор I), сополимеров ОВС с метилакрилатом (6-8) при конверсии 26 (6), 37 (7) и 43% (8) (инициаторы I (6, 7) и II (8))

Рис. 5. Хроматограммы исходного ОВС (1) и золь-фракций продуктов полимеризации гомополимера ОВС (2), сополимера ОВС+стирол (3) и сополимера ОВС+метилакрилат (4). $\Gamma=20$ (2), 25 (3) и 15% (4)

Рис. 6. Зависимость коэффициента полидисперсности K_n золь-фракции от выхода гель-фракции Γ : 1 - гомополимер ОВС, 2 - сополимер ОВС+стирол, 3 - сополимер ОВС+метилакрилат

лимеризации приводит к уменьшению ММ растворимого высокомолекулярного продукта с 25 000 (при $\Gamma=25\%$) до 12 000 (при $\Gamma=45\%$). Коэффициенты полидисперсности, рассчитанные по данным СТГ, как γ_w/γ_o [20], и ЭЖХ, как \bar{M}_w/\bar{M}_n , хорошо между собой согласуются.

В начальный период полимеризации еще до образования геля коэффициент полидисперсности резко возрастает с 3,5 до 10,2 (100°, 35 мин). Затем коэффициент полидисперсности в процессе полимеризации уменьшается, как это видно из рис. 6 (кривая 1).

Такая же тенденция наблюдается при сополимеризации олиговинилсилоксана с метилакрилатом и со стиролом (рис. 5 и 6).

Мы выделили из золь-фракции при сополимеризации со стиролом (выход геля 10%) высокомолекулярный продукт. Его доля составила 39% от веса исходной полимеризационной смеси.

По данным элементного анализа, содержание кремния в нем составило 14,4%. Это несколько ниже, чем расчетная величина для эквимольного состава сополимера, однако свидетельствует о том, что выделенный продукт не является одним из гомополимеров.

ИК-спектры золь-фракции полимеризата ОВС с метилакрилатом, тщательно очищенной от непрореагировавшего мономера, содержат полосы поглощения как силоксановой связи (1020-1090 см^{-1}), так и карбонильной группы (1735 см^{-1}).

Исследование золь-фракции позволило выявить еще одну особенность полимеризации олиговинилсилоксанов. Оказалось, что средние значения ММ β -полимера зависят от применяемого инициатора. При одном и том же выходе геля (25-29%) при сополимеризации ОВС со стиролом \bar{M}_w и \bar{M}_n золь-фракции в присутствии кремнийорганической перекиси состав-

ляют 13 800 и 4100 соответственно, тогда как при иницировании перекисью ди-трет-бутила они на порядок ниже — 1270 и 370. Очевидно, более высокая ММ β -полимера оказывает влияние на параметры образующегося в дальнейшем сетчатого полимера, так как степень сшивания его и термостабильность несколько выше, чем при иницировании перекисью ди-трет-бутила.

Приведенные выше данные позволяют представить процесс полимеризации с участием олиговинилсилоксанов следующим образом. При гомополимеризации олиговинилсилоксана, и особенно при сополимеризации его со стиролом, в начальной стадии процесса образуется растворимый полимер, имеющий большое количество непрореагировавших двойных связей в подвешенных блоках силоксанового компонента. При увеличении глубины полимеризации все большее количество реакционных групп вовлекается в полимеризацию и растворимый полимер переходит в состав геля, где процесс полимеризации, как было показано выше, продолжается [21]. При сополимеризации ОВС с метилакрилатом и стиролом механизмы полимеризации аналогичны, однако в случае первого образующиеся макромолекулы сополимера свертываются и сшиваются на более ранних этапах полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Меломед М. А., Роцупкин В. П., Королев Г. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 4, № 4, с. 834.
2. Андрианов К. А., Меломед М. А., Роцупкин В. П., Лапковская И. А., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 770.
3. Андрианов К. А., Блохина О. Г., Завин Б. Г., Перцова Н. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 434.
4. Терман Л. М., Юльчевская С. Д., Сутина О. Д., Седельникова В. Н., Подгорнов В. А., Зислина С. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2056.
5. Сутина О. Д., Зислина С. С., Терман Л. М., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 322.
6. Терман Л. М., Юльчевская С. Д., Зислина С. С., Зайцева Т. С., Вяхурев А. К. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1982, с. 24.
7. Фихтенгольц В. С., Клебанский А. Л., Ржендзинская К. А. Журн. общ. химии, т. 27, № 11, с. 2984.
8. Симчиков Ю. Д., Терман Л. М., Сенина Н. А., Зислина С. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 238.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 354.
10. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966, с. 602.
11. Яблоков В. А., Яблокова Н. В., Случевская Н. П., Калинин В. Н., Измайлов Б. А. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, № 4, с. 893.
12. Красикова В. М., Никитина А. И. А. с. 822016 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1981, № 14, с. 227.
13. Клевина В. И., Углонова Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2273.
14. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1978, с. 179.
15. Терман Л. М., Бревнова Т. Н., Сутина О. Д., Семенов В. В., Ганюшкин А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 3, с. 629.
16. Королев Г. В. В кн.: Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черногловка: Ин-т хим. физики АН СССР, 1977, с. 144.
17. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
18. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
19. Березин М. П., Лагунов В. М., Бакова Г. М., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 422.
20. Таврин А. Е., Гурылева А. А., Дианов М. П., Тейгельбаум Б. Я. Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 1, с. 107.
21. Дуфлог В. Р., Кузнецова Л. Н., Гихин Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 161.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
25.VIII.1983

**STUDY OF GELATION PROCESS DURING COPOLYMERIZATION
OF OLIGOORGANOVINYLSILOXANE WITH METHYL ACRYLATE
AND STYRENE**

*Terman L. M., Khvoynova N. M., Makarova V. V.,
Yul'chevskaya S. D., Vyakhirev A. K., Zislina S. S.*

S u m m a r y

The process of crosslinking and composition of sol fraction during copolymerization of methylphenylmethylvinyl oligosiloxane with methyl acrylate and styrene have been studied by gravimetry, analysis of double bonds, spectroturbidimetric titration and exclusion liquid chromatography methods. The rate of gelation, consumption of double bonds during gel formation and limiting conversion are shown to be higher for copolymerization of oligosiloxane with methyl acrylate. On the initial stage of homopolymerization of methylphenylmethylvinyl oligosiloxane and its copolymerization with methyl acrylate and styrene the high-molecular soluble product (β -polymer) is formed. Polymolecularity of sol fraction is sharply increased during induction period up to beginning of gel formation and then is decreased with increasing of its yield.