

УДК 541.64:547.1'128

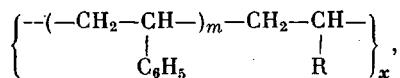
**ПРИВИТАЯ АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕРРАСИЛОКСАНА
С ОЛИГОСТИРОЛКАРБОЦИКЛОСИЛОКСАНАМИ**

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

Рассмотрены процессы образования привитых сополимеров при анионной сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана с олигостиролкарбоциклюксанами, содержащими циклосилоксановые заместители в органическом обрамлении углерод-углеродной основной цепи. Методами ГЖХ и гель-хроматографии, а также ЯМР изучено влияние условий сополимеризации на характер процесса, строение и состав образующихся продуктов. Экспериментальные данные указывают на возрастание вклада реакций передачи цепи и межцепного взаимодействия с увеличением частоты прививок, длины полисилоксановых ветвей, а также с исчерпанием мономера. Вискозиметрические данные свидетельствуют о сложном характере изменения вязкости полимеризационных систем с глубиной превращения, что связывается с процессами образования внутримолекулярных спивок вследствие передачи цепи и межцепного взаимодействия.

Один из распространенных методов синтеза блок-сополимеров на основе ПС и полисилоксанов — анионная сополимеризация [1—4]. Известные блок-сополимеры полистирол-полисилоксанового ряда представляют собой продукты линейного строения типа АВ, АВА или (ВАВ)_x, полученные сочетанием заготовок соответствующих блоков, где А — ПС-блок, В — полисилоксановый блок [5, 6]. В любом случае синтез блок-сополимеров ПС и полисилоксанов включает предварительное получение «живого» ПС.

Была показана [7] возможность получения блок-сополимеров ПС и полисилоксанов без стадии получения «живого» ПС. Синтез указанных блок-сополимеров осуществляли анионной сополимеризацией октаметилциклотетрасилоксана (D_4) с олигостиролкарбоциклюксанами (ОСКЦ) формулы



где $m=4-50$; R — циклосилоксановый фрагмент — $\begin{array}{c} \text{---Si---}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$;

$x=25-100$.

Цель настоящей работы — изучение сополимеризации и исследование состава реакционных систем в зависимости от строения исходных ОСКЦ и соотношения ОСКЦ : D_4 .

Для исследования были выбраны образцы ОСКЦ приведенной выше формулы с содержанием карбоциклюксановых звеньев от 5,5 до 38,5 мол.%. Указанный интервал обеспечивает возможность прививки полисилоксановых ветвей в пределах 1 центр ветвлений на каждые 2,6–18 мономерных звеньев в цепи олигомера. Исходные ОСКЦ получены по методике работы [8].

Характеристики ОСКЦ и их состав приведены в табл. 1.

Для сополимеризации с ОСКЦ использовали свежеперегнанный D_4 , в котором содержание примесей по данным ГЖХ не превышало 0,1 вес.%. Физические характеристики D_4 (т. кип. 173–174°, n_D^{20} 1,3968, d_4^{20} 0,9558) соответствуют литературным данным [9]. В качестве инициатора сополимеризации использовали КОН квалификации х.ч.

Таблица 1

Характеристика используемых ОСКЦ

m	Содержание фрагментов R, мол. %	Удельная вязкость (1%-ный раствор в толуоле, 25°)	$M \cdot 10^{-3}$ (светорассеяние)	Элементный состав, % *		
				C	H	Si
17	5,5	0,40	132	86,93 86,90	7,25 7,27	3,70 3,71
5,7	15,0	0,18	105	80,97 79,86	6,70 6,36	7,85 7,82
1,6	38,5	0,08	57	73,60 73,71	6,02 6,24	12,98 12,87

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

Таблица 2

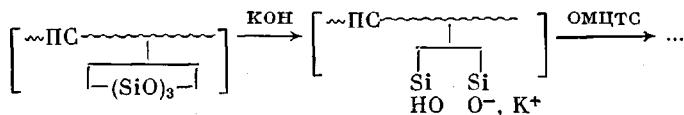
Состав реакционных систем при сополимеризации ОСКЦ и D_4

Опыт, №	Характеристика исходных систем						Время, ч	Конверсия D_4 , % (ГЖХ)	Выход сополимера, %			
	ОСКЦ	D_4		мольное соотношение звеньев $(CH_3)_3SiO_2$ на звено R	Время, ч							
		заряда, г	$c \cdot 10^2$, моль/л		КОН							
1	49 : 1	0,53	2,3	1,38	1,06	1,9	2,39	200	3,57			
2	17 : 1	0,45	6,2	0,73	0,70	1,8	2,26	50	1,61			
3	17 : 1	0,49	3,8	1,59	0,87	2,3	4,0	100	1,91			
4	17 : 1	0,45	2,2	2,94	0,98	3,4	6,51	200	3,04			
5	6 : 1	0,45	7,8	1,57	0,88	2,0	3,89	50	0,86			
6	6 : 1	0,44	4,4	3,03	0,99	3,5	6,67	100	1,52			
7	6 : 1	0,41	2,3	5,74	1,05	6,2	11,84	200	2,83			
8	6 : 1	0,38	2,3	5,26	1,05	1,9	10,83	200	1			
9	1,6 : 1	0,42	8,5	2,39	0,96	3,3	5,40	50	0,91			
10	1,6 : 1	0,38	4,6	4,42	1,04	4,8	9,23	100	1,45			
11	1,6 : 1	0,33	2,4	7,55	1,09	2,8	15,15	200	1			

Состав и характеристики реакционных систем приведены в табл. 2.

Сополимеризацию проводили в толуоле при 110°. К раствору ОСКЦ добавляли инициатор в количестве 0,35—1 вес. %, что соответствует 1—2,8 молям инициатора на один фрагмент R, и нагревали реакционную массу при температуре реакции 0,5 ч, после чего вводили D_4 и проводили собственно сополимеризацию, периодически отбирая пробы по ходу процесса. Полученные пробы после нейтрализации 3—5-кратным избытком $(CH_3)_3SiCl$ использовали для определения вязкости, а также исследовали методами ГЖХ, гель-хроматографии и ЯМР 1H для определения выхода и состава высокого- и низкомолекулярных фракций. Таким образом, используемая схема анализа позволяла сочетать полный контроль материального баланса реакции с исследованием состава реакционной массы.

Благодаря напряженности и высокой реакционной способности циклотрисилоксановых фрагментов R, а также высокой чувствительности дифенилсилоксановых звеньев по отношению к нуклеофильным реагентам взаимодействие ОСКЦ с КОН происходит с высокой скоростью.



Каждый циклотрисилоксановый фрагмент R исходного ОСКЦ может дать начало по крайней мере одной цепи. Учитывая возможную прививку силоксановой цепи по группам Si — OH [10], максимальное число при-

витых полисилоксановых ветвей, приходящихся на каждое циклотрисилоксановое звено R, может быть равно двум.

Было установлено, что образование привитых блок-сополимеров анионной прививкой D_4 к продуктам взаимодействия ОСКЦ с KOH отличается рядом особенностей по сравнению с гомополимеризацией D_4 . Рассмотрим подробнее некоторые из них.

Влияние инициатора. Анализ кинетических зависимостей при различных концентрациях инициатора, представленных на рис. 1 (кривые 7 и 8), показывает, что формальный порядок реакции по инициатору, определенный на стационарном участке кинетической кривой из соотношения $n = (\lg v_1 - \lg v_2) / (\lg [KOH]_1 - \lg [KOH]_2)$, близок к 0,5 только при неглу-

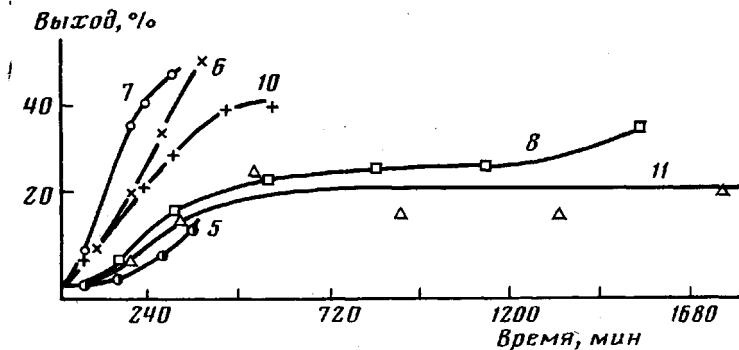


Рис. 1. Изменение выхода продуктов сополимеризации во времени. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 2

боких степенях конверсии мономера ($\sim 20-30\%$). С увеличением конверсии D_4 порядок реакции по инициатору возрастает до 0,9. Такое изменение порядка реакции в условиях гомогенной реакции при степенях превращения, далеких от равновесного состояния, указывает на возможное изменение природы активных центров с изменением соотношения диметил- и дифенилсиланолятных концевых групп, ведущих полимеризацию, на различных этапах процесса по мере приближения к равновесию, а также возрастание роли побочных реакций [11].

Отметим в этой связи, что условия прививки полидиметилсилоксановых ветвей к основной углерод-углеродной цепи ОСКЦ в значительной мере зависят от относительного содержания инициатора в реакционной системе. С изменением мольного соотношения $[KOH]/[R] = \alpha ([R] — концентрация циклотрисилоксановых заместителей, по которым возможен рост полидиметилсилоксановых ветвей) условия прививки к основной цепи ОСКЦ должны сильно изменяться. При малых значениях α , когда $[KOH] \ll [R]$, все полидиметилсилоксановые ветви, по крайней мере в начале процесса, привиты к углерод-углеродной цепи исходного олигомера ОСКЦ. С увеличением α в интервале $0 < \alpha \leq 1$ ($[KOH] \leq [R]$) общее число молекул инициатора постепенно становится соизмеримым с содержанием циклотрисилоксановых заместителей R. В интервале соотношений $1 \leq \alpha \leq 2$ происходит насыщение возможных центров прививки силоксановых ветвей к углерод-углеродной цепи, и при $\alpha > 2$ число возникающих полисилоксановых цепей превышает максимальное число возможных прививок, в связи с чем наряду с образованием привитого сополимера уже на ранних стадиях процесса образуется гомополимер ПДМС.$

Влияние соотношения ОСКЦ : D_4 . Как следует из данных, приведенных на рис. 1 (кривые 5-7), при одинаковой концентрации инициатора в системе общая скорость полимеризации заметно возрастает с увеличением относительного содержания D_4 , т. е. с увеличением расчетной длины прививаемых ветвей. Такой характер зависимости скорости процесса напоминает анионную сополимеризацию диметил- и дифенилцикlosилоксанов [12-14]. Отличие данных систем от ранее изученных заключается, однако, в том, что при сополимеризации происходит замена активных

центров в макромолекулах в результате присоединения другого мономера. В исследуемой же системе рост полисилоксановых ветвей происходит путем последовательного присоединения молекул D_4 по концам растущих ветвей, при котором не происходит изменения активных концевых силанолятных групп. Наблюдаемое возрастание скорости процесса с увеличением относительного содержания D_4 вызвано, по-видимому, изменением условий инициирования ($[KOH]/[R] \neq const$) и роста ветвей. При фиксированной концентрации инициатора в системе увеличение соотношения $D_4 : OSC\bar{C}$ означает одновременно возрастание величины параметра α и степени «заполнения» макромолекулярной цепи олигомера силанолятными группами, по которым происходит рост полидиметилсилоксановых ветвей. Напротив, с увеличением относительного содержания OSC \bar{C} соот-

Таблица 3

Сравнительная характеристика продуктов сополимеризации OSC \bar{C} с D_4

Соотношение стирольных и карбоцикличесилоксановых звеньев в исходном OSC \bar{C}	Конверсия D_4 , %	Мольное соотношение звеньев $(CH_3)_2SiO : R$ в сополимере		
		заданное	по конверсии D_4	по спектрам ЯМР 1H
17 : 1	77	50	38,5	27
6 : 1	45	50	22,5	10
17 : 1	50	100	50,0	36
6 : 1	70	100	70,0	29
17 : 1	-	200	-	88

вественно увеличивается доля циклосилоксановых заместителей R, не затронутых при инициировании и способных к сополимеризации в результате вторичных внутри- и межмолекулярных реакций передачи цепи. Этот вывод подтверждается также появлением в низкомолекулярных фракциях диметил(дифенил)циклосилоксанов, являющихся продуктами обменных реакций [15].

Влияние частоты прививки. Из данных, приведенных на рис. 1 (кривые 6 и 10, 8 и 11), видно, что в сравнимых условиях сополимеризации (при постоянном соотношении $D_4 : OSC\bar{C}$ и одинаковой концентрации инициатора) общая скорость процесса понижается с увеличением содержания циклосилоксановых фрагментов R в цепи OSC \bar{C} . Сополимеры содержат, по данным ЯМР 1H (табл. 3), заниженное число Me_2SiO -звеньев по сравнению с расчетным. Отклонения состава сополимеров от расчетного тем больше, чем больше содержание циклосилоксановых заместителей R в исходном OSC \bar{C} и количество прививаемых ветвей в макромолекуле образующегося сополимера.

Понижение общей скорости полимеризации с возрастанием разветвленности макромолекул отмечали ранее при анионной полимеризации D_4 в присутствии многоцентровых инициаторов [16]. Наиболее вероятная причина понижения скорости полимеризации при условии одновременного роста многих ветвей в составе одного макромолекулярного клубка — концентрационные эффекты, обусловленные различием «локальной» концентрации мономера внутри элементарного объема макромолекулярного клубка и его средней концентрацией в объеме реакционной массы. Число молекул D_4 , приходящихся на каждый растущий центр разветвленной макромолекулы внутри макромолекулярного клубка, обратно пропорционально числу таких центров. Развитие полимеризации в условиях одновременного конкурентного роста нескольких полимерных ветвей с учетом пониженной локальной концентрации D_4 внутри макромолекулярных клубков создает особо благоприятные условия для процессов передачи цепи. При этом с увеличением конверсии D_4 нарушаются первоначальная разветвленность макромолекул, появляются новые центры ветвлений, внутри- и межмолекулярные сшивки. Одновременно в результате передачи цепи на полисилоксановые ветви привитого сополимера и разрыва силоксановой связи в системе появляются линейные и циклические оли-

гидометилсилоаны. С момента появления линейных «осколков» и выхода их из макромолекулярного клубка они способны к самостоятельному росту, т. е. по мере развития процесса в системе появляются и накапливаются продукты гомополимеризации D_4 .

Изменение характера разветвленности сополимеров, появление новых спивок и центров ветвлений, а также линейного гомополимера в ходе реакции осложняют вискозиметрический анализ процесса сополимеризации. Результаты измерений, приведенные на рис. 2, сопоставлены с изменением выхода сополимера. Видно, что после «запределивания» кине-

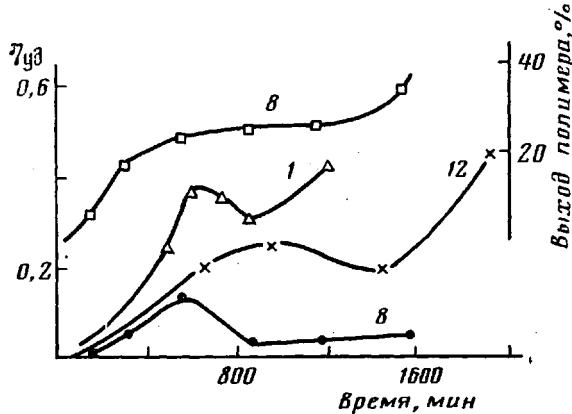


Рис. 2. Изменение вязкости полимеризационных систем (1, 8, 12) и выхода полимера (8) во времени

тической кривой изменение вязкости системы имеет экстремальный характер. Это наблюдается для систем на основе ОСКЦ с различной частотой прививок. Однако в случае привитых блок-сополимеров с малым числом ветвлений картина выражена более ясно. В этом случае благоприятные условия для реакций между растущими ветвями возникают лишь после того, как их длина станет достаточно большой, тогда как при наличии частых прививок взаимодействие между ними становится возможным на значительно более ранних стадиях роста цепей. Поэтому в первом случае стадии роста цепей и их взаимодействия оказываются более разделены во времени и более заметны.

Анализ изменений размеров макромолекулярных клубков с появлением дополнительных спивок, выполненный в работах [17–19], указывает на существенное изменение размеров клубков по мере спшивания. Так, работами Платэ с сотр. было показано, что средние размеры молекулярных клубков быстро уменьшаются по мере спшивания, причем с увеличением длины ветвей этот эффект возрастает. Сходные эффекты наблюдались, по-видимому, также при получении полистирол-полисилоксновых дисперсий [20]. Таким образом, наблюдаемая картина изменения вязкости реакционных систем в процессе привитой сополимеризации D_4 к ОСКЦ хорошо согласуется с аналитическими расчетами, а также с имеющимися экспериментальными данными для аналогичных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Minoura V., Miton M., Tabuse A., Yamada V. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 9, p. 2753.
2. Dean J. W. Пат. 2116837 (BRD), 1971.—Printed in Chem. Abstr., 1972, v. 76, 73475n.
3. Lee C. L., Johanson O. K. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 2, p. 3013.
4. Saam J. C., Ward A. U., Fearon F. W. G. Polymer Preprints, 1972, v. 13, № 1, p. 524.
5. Dean J. W. J. Polymer Sci. B, 1970, v. 8, № 10, p. 677.
6. Saam J. C., Ward A. U., Fearon F. W. G. Advances Chem. Soc., 1973, № 129, p. 239.
7. Жданов А. А., Завин Б. Г., Блохина О. Г. А. с. 767140 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 36, с. 127.

8. Андрианов К. А., Блохина О. Г., Завин Б. Г., Перцова Н. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 434.
9. Patnode W., Wilcock D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 3, p. 358.
10. Андрианов К. А., Ногайдели А. И., Хабулава Э. И., Копылов В. М., Хананашвили Л. М., Бравина Н. Н., Темниковский В. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 6, с. 1339.
11. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. В кн.: Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
12. Андрианов К. А., Родионова Е. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 11, с. 829.
13. Андрианов К. А., Родионова Е. Ф., Лукьянова Г. М. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 5, с. 331.
14. Андрианов К. А., Завин Б. Г., Саблина Г. Ф. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1156.
15. Жданов А. А., Завин Б. Г., Блохина О. Г. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 749.
16. Завин Б. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1969, с. 85.
17. Романцева И. И., Таран Ю. А., Ноа О. В., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 109.
18. Романцева И. И., Ноа О. В., Таран Ю. А., Ельшевич А. М., Готлиб Ю. Я., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2800.
19. Платэ Н. А., Ноа О. В., Строганов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2243.
20. Ерык М. Т., Агееva И. А., Ильина З. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2700.

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

Поступила в редакцию
11.III.1985

GRAFT ANIONIC COPOLYMERIZATION OF OCTAMETHYL CYCLOTETRASILOXANE WITH OLIGOSTYRENE CARBOCYCLOSILOXANES

Zhdanov A. A., Zavin B. G., Blokhina O. G.

Summary

Graft anionic copolymerization of octamethyl cyclotetrasiloxane with oligostyrene carbocyclosiloxanes containing cyclotrisiloxane substituents in organic bordering of the main carbon-carbon chain has been studied. The influence of conditions of copolymerization on the character of the process, structure and composition of formed products has been studied by GLC, GPC and NMR methods. The contribution of chain transfer reactions and interchain interactions is increased with increasing of the frequency of grafting, of the length of polysiloxane branches and with exhausting of the monomer. The changes of viscosity of the system with increase of the degree of conversion have complicated character explained by the intramolecular crosslinking as a result of chain transfer and interchain interaction.