ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXVIII 1986 № 2

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН — ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАН — ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН

Дургарьян С. Г., Филиппова В. Г.

Исследован процесс блок-сополимеризации винилтриметилсилана и гексаметилциклотрисилоксана D_3 в присутствии «живущих» дилитиевых олигомеров поливинилтриметилсилана. Получены блок-сополимеры винилтриметилсилана с D_3 типа ВАВ (где А – поливинилтриметилсилановый, В – полидиметилсилоксановый блоки) различного состава и ММ. Показано, что блок-сополимеры, синтезированные при неполной конверсии D_3 ($\leqslant 40\%$), практически не содержат свободного полидиметилсилоксана. Изучены температурные превращения, деформационно-прочностные характеристики и газопроницаемость силан-силоксановых блок-сополимеров.

Различные типы блок-сополимеров на основе винилтриорганосиланов и циклосилоксанов представляют интерес как новые полимерные материалы, обладающие высокими параметрами селективной газопроницаемости [1].

В настоящей работе исследовали возможность синтеза блок-сополимеров винилтриметилсилана (ВТМС) с гексаметилциклотрисилоксаном D_3 типа ВАВ (А – поливинилтриметилсилановый (ПВТМС), В – полидиметилсилоксановый (ПДМС) блоки) и изучали некоторые физико-механические свойства образующихся блок-сополимеров.

Очистка и осушка ВТМС описана в работе [2]. D_3 очищали возгонкой. Непосредственно перед полимеризацией D_3 подсушивали раствором бутиллития в ксилоле, а затем дегазированный до 0,13 Па раствор D_3 переконденсировали в мерник, снабженный отводом с разбиваемой мембраной, где мономер хранили до использования.

Ксилол марки ч.д.а. обрабатывали концентрированной H_2SO_4, промывали водой и сушили P_2O_5. Перед использованием ксилол обрабатывали бутиллитием и переконденсировали в градуированную ампулу.

ТГФ сушили NaOH, кипятили с обратным холодильником над натрием и перегоняли. Перед использованием ТГФ обрабатывали натрийнафталиновым комплексом, а затем дегазировали до 0,13 Па и переконденсировали в мерную ампулу, снабженную отводами с разбиваемыми мембранами, где хранили до использования.

Инициатор – дилитийнафталин получали по методике, описанной в работе [3]. Так как дилитийнафталин нерастворим в углеводородных растворителях и осаждается при добавлении к полимеризационному раствору, в качестве инициатора полимеризации использовали «живущие» дилитиевые олигомеры ПВТМС ($\overline{M}_n \sim 10^4$), полученные на основе дилитийнафталина.

Синтез блок-сополимеров ВТМС с D_3 проводили в цельнопаяном, вакуумированном до 0,13 Па стеклянном реакторе при перемешивании. Реактор имел отводы с легко разбиваемыми мембранами, через которые добавляли инициатор, раствор D_3 в ксилоле и ТГФ.

После вакуумирования и прогревания в реактор переконденсировали из градуированного мерника расчетное количество ВТМС, и реактор отпаивали от вакуумсоздающей системы. Затем, разбив бойком стеклянную мембрану, добавляли инициатор и проводили полимеризацию ВТМС при 25°. В результате получали блок А.

Концентрацию инициатора и ВТМС варьировали от $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ до $6{,}0 \cdot 10^{-3}$ и от 4,0 до 6,5 моль/л соответственно. Конверсию ВТМС определяли из отбора пробы непосредственно перед добавлением D_3.

На второй стадии к полимеризационному раствору добавляли раствор D_3 в ксилоле и ТГФ и осуществляли полимеризацию циклотрисилоксана на живущих дилитиевых цепях ПВТМС. Концентрацию силоксанового мономера изменяли от 0,11 до 0,46 моль/л. Температура реакции 25 и 40°. В зависимости от заданного состава блок-сополимера время полимеризации варьировали от 2 до 16 ч.

Полученные блок-сополимеры осаждали метанолом, отфильтровывали и сушили до постоянного веса. Состав полученных продуктов определяли как по содержанию в них кремния, так и по общей конверсии мономеров, поскольку степень превращения ВТМС была известна из отбора пробы.

Для удаления силоксанового гомополимера синтезированные блок-сополимеры экстрагировали МЭК. Экстракцию повторяли несколько раз до тех пор, пока добавление метанола к МЭК, собранному после экстракции, не вызывало помутнения.

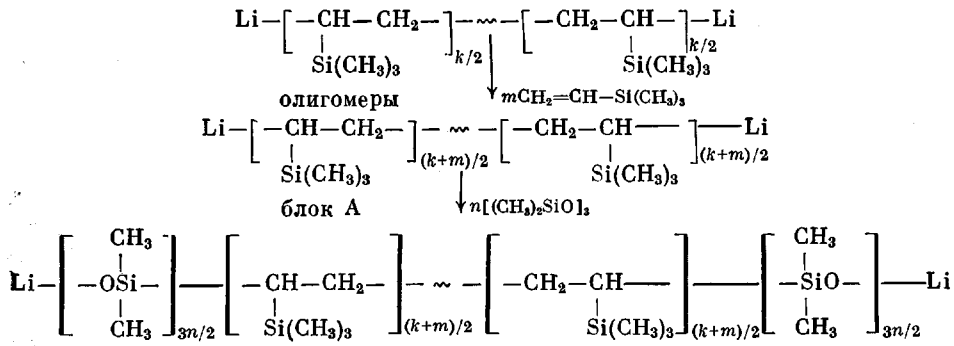
Образцы для физико-механических испытаний готовили в виде пленок толщиной 150—200 мкм. Пленки отливали из 5%-ных растворов блок-сополимеров в циклогексане на подложку из целлофана. Растворитель испаряли в течение 48 ч, после чего пленки сушили при 40° до постоянного веса.

Экспериментальные исследования по динамическому поведению блок-сополимеров проводили на торсионном маятнике, работающем в режиме свободно затухающих колебаний [4]. Исследования проводили в интервале температур −140 — +180° при частоте 1 Гц; образец нагревали со скоростью 1 град/мин.

Механические свойства пленок оценивали на приборе марки «Инстрон-1122» при 25° и скорости растяжения образцов $8\cdot10^{-3}$ м/с.

Коэффициенты газопроницаемости определяли на газовом хроматографе с помощью ячейки дифференциального типа [5] при 25° и при перепаде парциальных давлений 10^5 Па.

Блок-сополимеры ВТМС с D_3 синтезировали методом анионной полимеризации. Отличительной особенностью синтеза блок-сополимеров типа ВАВ является использование в качестве инициатора живущих дилитиевых олигомеров ПВТМС. Применение дифункционального инициатора позволяет осуществить синтез блок-сополимеров типа ВАВ в две стадии путем последовательного добавления мономеров по следующей схеме:



блок-сополимер ВАВ

На первой стадии проводили полимеризацию ВТМС на предварительно синтезированных дилитиевых живущих олигомерах ПВТМС ($\overline{M}_n\sim10^4$) и получали блок А с $\overline{M}_v\sim5\cdot10^4-4\cdot10^5$. Так как в выбранных условиях полимеризация ВТМС протекала по механизму живущих цепей, то длину блока ПВТМС легко контролировали, изменяя соотношение мономер : инициатор от 600 до 5000. ММР блоков ПВТМС было довольно широким ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$=1,6—1,8), что являлось, по-видимому, следствием низкой скорости реакции инициирования, протекающей в гетерогенной среде (стадия получения олигомеров).

Чтобы сохранить возможность перемешивания реакционной массы, конверсию ВТМС в полимер доводили до 20—30%, а затем добавляли D_3. Так как при взаимодействии с циклосилоксаном активные центры C — Li переходят в активные центры SiOLi, которые не ведут полимеризацию ВТМС, то добавление D_3 допустимо при неполной конверсии ВТМС.

Вторая стадия синтеза состояла в полимеризации D_3 на живущих цепях ПВТМС. Обрывая полимеризацию через определенные промежутки времени, синтезировали блок-сополимеры ПДМС — ПВТМС — ПДМС, содержащие от 10 до 70% блоков ПДМС. Условия синтеза некоторых блок-сополимеров и характеристика полученных продуктов представлены в табл. 1.

На второй стадии синтеза блок-сополимеров были проведены кинетические исследования по влиянию концентрации D_3, активных центров и

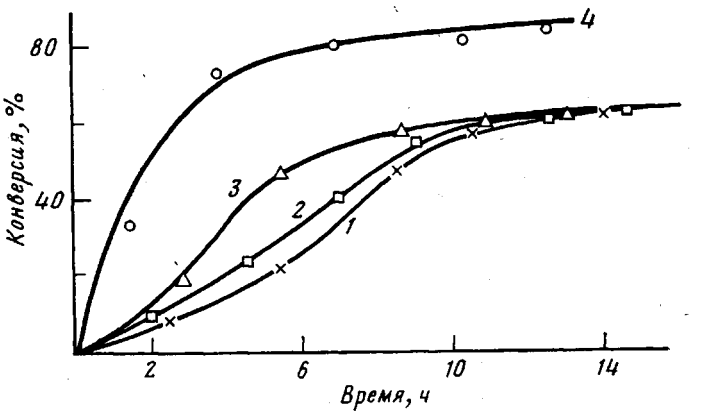


Рис. 1. Изменение конверсии D_3 в процессе полимеризации. [Li — ПВТМС — Li]·10^4=7,8 (*1*, *2*, *4*) и 2,6 г-экв/л (*3*); [D_3]=0,16 (*1*) и 0,30 моль/л (*2*—*4*). Температура 25 (*1*—*3*) и 40° (*4*)

температуры на полимеризацию циклотрисилоксана на живущих дилитиевых цепях ПВТМС.

Как видно из кинетических кривых полимеризации D_3, на живущих дилитиевых цепях ПВТМС (рис. 1) уменьшение концентрации силоксанового мономера почти вдвое приводит к понижению скорости полимеризации D_3 (кривые *1* и *2*).

В отношении влияния концентрации инициатора наблюдается обратная картина. При постоянной концентрации D_3 (0,30 моль/л) с уменьшением концентрации живущих цепей в растворе скорость конверсии D_3 возрастает в ~1,5 раза (кривые *2* и *3*). Так как в опыте, представленном кривой *3*, длина цепи живущего Li — ПВТМС — Li ($\bar{M}_v$~400 000), на которой протекает рост цепи ПДМС, в 2 раза превышала длину блока Li — ПВТМС — Li ($\bar{M}_v$~200 000) в опыте, представленном кривой *2*, эффект повышения скорости можно объяснить ранее описанными явлениями внутримолекулярной ассоциации активных центров [6].

По достижении степени превращения циклотрисилоксана 50—60% скорость полимеризации D_3 во всех рассмотренных случаях падает. При этом

Таблица 1

Блок-сополимеризация ВТМС с D_3

Опыт, №	Условия синтеза						[η] блок-сополимеров (толуол, 25°), дл/г	Содержание ПДМС в блок-сополимере, %	Содержание свободного ПДМС, %
	ВТМС			D_3					
	[Li—ПВТМС—Li]·10^3, г-экв/л	ВТМС, моль/л	конверсия, %	[Li—ПВТМС—Li]·10^3, г-экв/л	D_3, моль/л	конверсия, %			
1	2,0	5,3	29,0	0,78	0,30	11,0	0,75	11,0	—
2	2,0	5,3	29,0	0,78	0,30	24,0	0,80	21,0	—
3	2,0	5,3	29,0	0,78	0,30	32,0	0,90	27,0	—
4	2,0	5,3	29,0	0,78	0,30	40,4	0,95	31,0	—
5	2,0	5,3	29,0	0,78	0,30	55,0	1,00	38,0	5,0
6	2,2	5,1	22,0	1,56	0,11	98,0	0,65	25,0	2,0
7	5,0	6,5	30,5	2,40	0,33	98,0	0,70	42,0	5,0
8	0,9	4,8	22,0	0,32	0,25	91,0	1,45	50,0	10,0
9	3,4	6,5	22,0	1,05	0,32	80,0	1,10	60,0	11,0
10	6,0	4,0	27,0	1,88	0,46	94,0	0,65	70,0	15,0

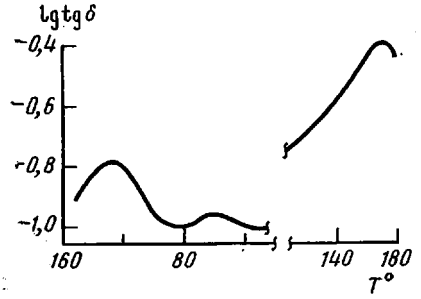


Рис. 2

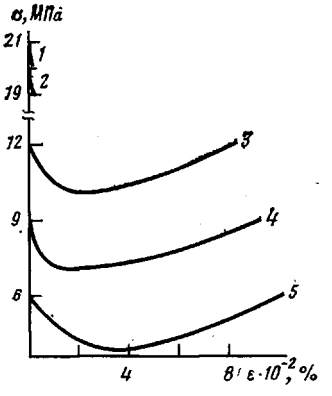


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь блок-сополимера, содержащего 50 вес.% ПДМС

Рис. 3. Кривые растяжения пленок, приготовленных из блок-сополимеров ПДМС – ПВТМС – ПДМС, содержащих 20 (*1*), 25 (*2*), 40 (*3*), 50 (*4*) и 60 вес.% ПДМС (*5*). $\overline{M}_n$ (ПВТМС) $\sim 2 \cdot 10^5$

в образцах блок-сополимеров появляется силоксановый гомополимер вследствие возрастающей роли побочных реакций передачи цепи [7].

Экстракция синтезированных блок-сополимеров метилэтилкетоном показала, что количество силоксанового гомополимера возрастало по мере увеличения степени превращения D_3. В образцах блок-сополимеров, полученных при конверсии $D_3 \leqslant 40\%$, свободный ПДМС не обнаружен (табл. 1, опыты 1—4). При дальнейшем повышении степени превращения D_3 содержание свободного ПДМС в образцах возрастало и достигало 10—15% при 80—98%-ной конверсии циклосилоксана (табл. 1, опыты 5—10).

Следует заметить, что содержание силоксанового гомополимера несколько завышено, так как элементный анализ продуктов, растворенных в МЭК, показал, что они не являются чистым ПДМС. Это связано с тем, что МЭК – растворитель не только для ПДМС, но способен растворять и низкомолекулярные ($\overline{M}_v \sim 20\,000$) цепи блок-сополимеров с высоким содержанием ПДМС (>70%).

Таким образом, для синтеза блок-сополимеров ПДМС – ПВТМС – ПДМС заданного состава, ММ и свободных от силоксанового гомополимера процесс блок-сополимеризации следует обрывать при полной конверсии D_3 ($\leqslant 40\%$).

Повышение температуры на второй стадии синтеза с 25 до 40° приводит к заметному возрастанию скорости полимеризации D_3 (рис. 1, кривые *2* и *4*), что позволяет значительно сократить длительность процесса блок-сополимеризации.

Разработанный метод синтеза позволил получить сополимеры типа ПДМС – ПВТМС – ПДМС практически любого состава и ММ.

Синтезированные силан-силоксановые блок-сополимеры состоят из термодинамически несовместимых блоков ПВТМС и ПДМС, параметры растворимости которых заметно различаются. Параметр растворимости ПВТМС составляет $\delta = 8{,}2$ (кал/см^3)^{0,5}, а ПДМС – 7,3 (кал/см^3)^{0,5}. Взаимная несовместимость компонентов блок-сополимера обусловливает сегрегацию каждого из них в отдельную фазу и возникновение двухфазной морфологии. Одно из характерных свойств силан-силоксанов блок-сополимеров, вытекающее из разделения их на отдельные микрофазы, – наличие двух температур стеклования, отражающих индивидуальные свойства каждого из блоков. На графике температурной зависимости тангенса угла механических потерь отчетливо фиксируется два перехода при —125 и при 170°, соответствующие температурам стеклования ПДМС и ПВТМС (рис. 2). Максимум при —60° соответствует температуре плавления кристаллитов ПДМС.

Таблица 2

Проницаемость силан-силоксановых блок-сополимеров

Содержание ПДМС, вес.%	Коэффициенты проницаемости $P \cdot 10^8$, см³ см/см²·с·см рт. ст.		P_{O_2}/P_{N_2}
	по O_2	по N_2	
ПВТМС	0,44	0,11	4,0
20	0,67	0,19	3,5
40	1,22	0,45	2,7
70	2,46	1,00	2,5
100	6,00	2,80	2,1

Силан-силоксановые блок-сополимеры построены из блоков различной природы — термопластичного жесткого блока ПВТМС и эластичного блока ПДМС, что позволяет заметно изменять свойства блок-сополимеров при изменении соотношения блоков. Эта специфика блок-сополимеров наиболее наглядно проявляется при изучении их механических свойств. На рис. 3 представлены кривые растяжения силан-силоксановых блок-сополимеров различного состава. Характер кривых показывает, что с возрастанием содержания ПВТМС в блок-сополимерах наблюдается переход от свойств чистого эластомера к свойствам чистого ПВТМС. Так как свойства блок-сополимеров определяются свойствами непрерывной фазы, то, по-видимому, при содержании блока ПДМС 25 вес.% он образует дискретную фазу, а ПВТМС — непрерывную, поскольку эти материалы имеют прочность на разрыв ($\sigma \sim 19-20$ МПа) и удлинение при разрыве ($\varepsilon \sim 7-10\%$), близкие к соответствующим характеристикам ПВТМС ($\sigma \sim 20-22$ МПа, $\varepsilon \sim 3-5\%$). С возрастанием содержания ПДМС в блок-сополимерах происходит обращение фаз, в результате чего образуется структура с дискретной фазой ПВТМС и непрерывной фазой ПДМС, которая сообщает блок-сополимерам эластичность, свойственную наполненному и сшитому ПДМС (кривые *3—5*).

Одно из наиболее важных физических свойств силан-силоксановых блок-сополимеров — их селективная проницаемость для газов. Это обусловлено тем, что указанные блок-сополимеры сочетают в себе высокую селективность газоразделения ПВТМС ($P_{O_2}/P_{N_2}=4{,}0$) с высокой общей проницаемостью ПДМС ($P_{O_2}=60$ см³ см/см²·с·см рт. ст.). В табл. 2 приведены коэффициенты проницаемости ПВТМС, ПДМС и блок-сополимеров различного состава по кислороду P_{O_2} и азоту P_{N_2} и фактор разделения этих газов P_{O_2}/P_{N_2}.

Анализ данных табл. 2 показывает, что параметры газопереноса, как и механические свойства, зависят от состава блок-сополимера. С увеличением содержания силоксанового блока проницаемость блок-сополимеров по кислороду и азоту возрастает. При этом фактор разделения этой пары газов для некоторых составов блок-сополимеров (~20—30% ПДМС) понижается незначительно.

Высокие параметры селективного газопереноса в сочетании с удовлетворительными механическими характеристиками свидетельствуют о перспективности этих материалов для создания на их основе газоразделительных мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., Новицкий Э. Г., Филиппова В. Г., Гладкова Н. К., Тепляков В. В.* А. с. 983128 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1982, № 47, с. 99.
2. *Наметкин Н. С., Хотимский В. С., Дургарьян С. Г.* Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 5, с. 1118.
3. *Hsieh H. L.* J. Organomet. Chem., 1967, v. 7, № 1, p. 1.
4. *Яновский Ю. Г., Дзюра Е. А.* Завод. лаб., 1969, т. 35, № 12, с. 1485.
5. *Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г.* Пласт. массы, 1978, № 5, с. 49.
6. *Шварц М.* Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, с. 489.
7. *Zillox J. G., Roovers J. E. L., Bywater S.* Macromolecules, 1975, v. 8, № 5, p. 573.

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

Поступила в редакцию 6.VI.1984

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYDIMETHYLSILOXANE — POLYVINYLTRIMETHYLSILANE — POLYDIMETHYLSILOXANE BLOCK COPOLYMERS

Durgar'yan S. G., Filippova V. G.

Summary

Brock copolymerization of vinyltrimethylsilane and hexamethylcyclotrisiloxane (D_3) in the presence of «living» dilithium polyvinyltrimethylsilane oligomers has been studied. Block copolymers of the BAB type (A is polyvinyltrimethylsilane, B is polydimethylsiloxane block) having various compositions and MM were obtained. Block copolymers synthesized with uncomplete conversion of D_3 ($\leqslant 40\%$) were shown to contain practically no free polydimethylsiloxane. The temperature transformations, strain-strength characteristics and gas permeability of silane-siloxane block copolymers were studied.