

УДК 541.64:547.1'128

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ  
СЕТЧАТЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ ПОСРЕДСТВОМ  
АНАЛИЗА ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

**Яновский Ю. Г., Зачернюк А. Б., Бурлова Е. А., Жданов А. А.,  
Виноградов Г. В.**

На примере анионной сополимеризации спироциклюсилоксана и  $\alpha$ ,  $\omega$ -олигодиметисилоксана методами малоамплитудного периодического деформирования, золь-гель-анализа и набухания исследован процесс образования сетчатого полимера. Показано влияние начального содержания инициатора и спироциклюсилоксана на временные зависимости динамического модуля и гель-фракции. Определены структурные параметры сеток. Средняя длина эластически активной цепи в сетке существенно превышает длину цепи исходного  $\alpha$ ,  $\omega$ -олигодиметисилоксана. Увеличение содержания спироциклюсилоксана влияет на вязкоупругие характеристики сетки.

Одним из методов получения сетчатых полиорганосилоксанов является каталитическая сополимеризация органоспироциклюсилоксанов и  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксилигроорганосилоксанов [1]. Органоспироциклюсилоксаны, являясь тетрафункциональными реагентами, осуществляют разветвление и спивание полимерных цепей путем раскрытия силоксановых циклов-силанолят-анионами, расположеными на концах полимерных цепей или возникающими в результате обмена на месте гидроксильных групп.

Известно, что на физико-механические свойства сетчатых полимеров значительное влияние оказывает плотность химических узлов полимерной сетки и их функциональность, а также условия формирования, определяющие морфологическую структуру трехмерного полимера. Ранее показано [2, 3], что процесс сополимеризации спиробициклических соединений с органоциклюсилоксанами (в зависимости от количества органоспироциклюсилоксана и инициатора) может протекать либо путем образования линейно-циклических полимеров, на основе которых формируется полимерная сетка со статистическим распределением узлов ветвления, либо через возникновение полиспироциклических блоков, являющихся в дальнейшем центрами ветвления и, соответственно, химическими узлами в трехмерном полимере.

Следует отметить, что в работе [3] для анализа процесса сополимеризации наряду с химическими методами был также использован метод регистрации вязкоупругих (реологических) характеристик системы. Оказалось, что временные зависимости таких важных реологических параметров системы, как динамические модули накопления  $G'$  и потерь  $G''$ , определяемые в условиях малоамплитудного периодического деформирования (адеструктивные исследования) при фиксированной относительно низкой круговой частоте  $\omega$  ( $\omega=1 \text{ c}^{-1}$ ) позволяют характеризовать кинетику процесса сополимеризации от начальной стадии до его завершения, а также получать сведения о плотности и качестве сформированной пространственной структуры.

Интересно распространить указанный в работе [3] реологический подход для исследования формирования сетчатого полимера в процессе полимеризационно-обменной реакции.

В качестве основных объектов исследования были использованы 2,2,4,4,6,6-гексаметил-8,8,10,10-тетрафенилспиро-(7,5)-гексасилоксан (спироцикл) и  $\alpha,\omega$ -дигидрокси-полидиметилсилоксан (диол)  $\text{HO}-(-\text{SiMe}_2\text{O}-)_n\text{H}$ , где  $n=270$ . Полимеризацию проводили в блоке при  $60^\circ$ . В качестве инициатора применяли полидиметилсилоксанолят тетраметиламмония  $\text{Me}_4\text{NO}-(-\text{SiMe}_2\text{O}-)_m\text{NMe}_4$ , где  $m=8-16$ . Наблюдение за изменением вязкоупругих характеристик материала в процессе гелеобразования методом малоамплитудного периодического деформирования в режиме вынужденных гармонических колебаний проводили на приборе ДПХ-2 при круговой частоте  $\omega=1 \text{ c}^{-1}$  [4]. Кроме того, в работе использованы традиционные методы исследования сетчатых полимеров: контроль за изменением содержания гель-фракции в течении процесса, и (для расчета структурных параметров сетки) измерение равновесной степени набухания  $Q$ . Выход гель-фракции определялся экстрагированием бензolem в приборе Сокслета с предварительной нейтрализацией инициатора. Измерение равновесной степени набухания проводили в толуоле весовым методом; величину термодинамического параметра взаимодействия полимер – растворитель принимали равной константе Хаггина для полидиметилсилоксана.

На рис. 1 представлено изменение модулей накопления  $G'$  и потерь  $G''$  во времени, а на рис. 2 – нарастания гель-фракции в процессе сополимеризации спироцикла и диола, полученные для различной начальной концентрации инициатора  $[I]_0$  (мольное соотношение реагентов 5,3 : 1). Судя по представленным зависимостям, изменение начальной концентрации инициатора в выбранных пределах (0,03–0,15 вес. %) влияет только на начальную скорость полимеризации. Максимальные значения (при продолжительности процесса  $>3 \text{ ч}$ ) выхода гель-фракции, «равновесных» (на плато) значений  $G'$  и  $G''$ , т. е. параметров, характеризующих структуру сетчатого полимера, практически одинаковы.

Учитывая гетерогенный характер сополимеризации, зависимость гель-фракции в функции времени аппроксимировали уравнением Аврами – Ерофеева [5]. Полученные в переменных этого уравнения аноморфозы (рис. 3) имеют излом, соответствующий значениям гель-фракции 60% (в момент излома  $\lg G' \approx \lg G'' \approx 3$ ). Этот эффект характеризует переход реакции в диффузионную область, что для данного процесса может соответствовать переходу отдельных гелевых частиц в непрерывную сетчатую структуру, приводящему к обращению фаз [6].

Тангенс угла наклона  $\lg G'(\tau)$ ,  $\lg G''(\tau)$  и содержание гель-фракции  $\Gamma(\tau)$  (где  $\tau$  – время) характеризует скорость процесса [7]. На начальном этапе реакции (крайние левые участки кривых на рис. 1 и 2) она прямо пропорциональна исходной концентрации инициатора (рис. 4, а). Однако к моменту времени, соответствующему излому графиков на рис. 3, скорость процесса перестает зависеть от  $[I]_0$  (рис. 4, б). Это подтверждает предположение о возможности обращения фаз и последующем переходе реакции в диффузионную область.

Изменение величин  $\lg G'$  и  $\lg G''$  в зависимости от содержания гель-фракции в системе показано на рис. 5. Видно, что увеличение  $G'$  пропорционально росту содержания геля. В то же время зависимость абсолютной величины комплексного динамического модуля  $|G''|$  носит более сложный характер. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что составной частью  $|G''|$ , кроме  $G'$ , является  $G''$ , на величину которого влияет как гель-, так и золь-фракция. Приведенные данные, как и результаты работы [7], свидетельствуют о том, что изменение  $G'$  связано в основном с процессом формирования сетчатого полимера.

Изменение  $G'$  и  $G''$  в процессе полимеризации при различной концентрации спироцикла представлено на рис. 6. «Равновесные» значения  $G''$  (рис. 6, кривые 1, 4–6) не зависят от содержания спироцикла и инициатора в выбранных пределах соотношений исходных компонентов и концентраций инициатора. Соответственно «равновесная» динамическая вязкость системы  $\eta_p'$  практически не зависит от количества сшивющего агента и составляет  $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . Из литературных данных известно, что начальная (наибольшая ньютонаовская) вязкость  $\eta_0$  линейных полимеров изменяется пропорционально  $M^n$ , где в зависимости от природы цепи  $n=-3,1-4,1$  [8]. В работе [9] приводится зависимость  $\eta_0$  для полиорганосилоксанов, согласно которой значения  $\eta_0 \approx \eta_p'$  отвечают полимеру с

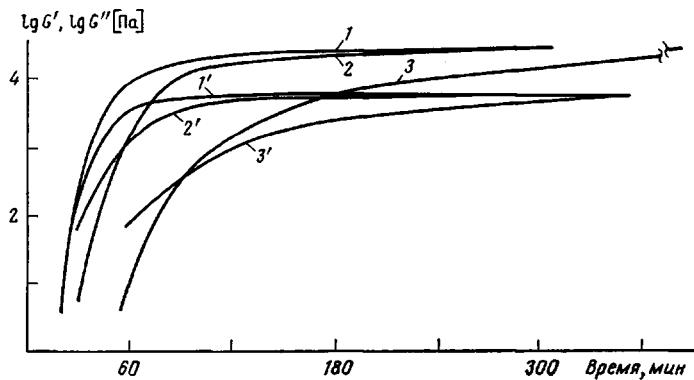


Рис. 1

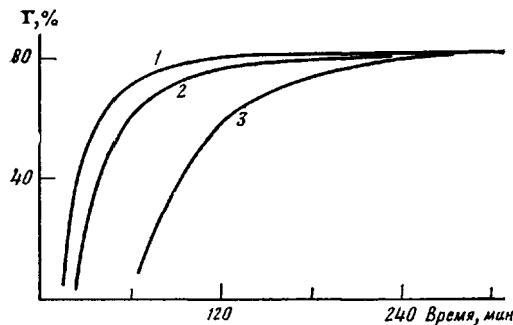


Рис. 2

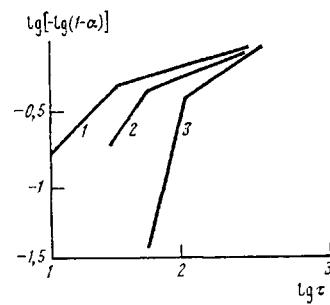


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости  $\lg G'$  (1-3) и  $\lg G''$  (1'-3') от продолжительности сополимеризации спироцикла и диола (мольное соотношение 5,3:1) при  $[I]_0=0,15$  (1, 1'); 0,08 (2, 2') и 0,03 вес.% (3, 3')

Рис. 2. Зависимости выхода гель-фракции в процессе сополимеризации спироцикла и диола (мольное соотношение 5,3:1). Здесь и на рис. 3  $[I]_0=0,15$  (1); 0,08 (2) и 0,03 вес.% (3)

Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых зависимости накопления гель-фракции, показанных на рис. 2, в координатах Аврами

$M \approx 3 \cdot 10^5$ . Предположение об эквивалентности значений  $\eta_p'$  и  $\eta_0$  вполне правомерно, если учесть относительно низкую частоту деформирования в описываемых экспериментах, отвечающую области, близкой к ньютоновской. Принимая во внимание постоянство значений  $\eta_p'$ , можно предположить, что  $M \sim 3 \cdot 10^5$  отвечает предельно возможной ММ линейно-разветвленных участков полимера в выбранных условиях процесса.

«Равновесные» значения  $G'$  явно зависят от количества сшивающего агента, а именно: с возрастанием содержания спироцикла в системе предельные значения  $G'$  увеличиваются (таблица), что свидетельствует о повышении концентрации эффективных цепей в сетчатом полимере.

Количественную экспериментальную оценку структурных параметров сетки (определение концентрации эластически активных цепей) прово-

#### Свойства сетчатых продуктов сополимеризации спироцикла с диолом

Содержание спироцикла, мол. доли на 1 моль диола	$[I]_0$ , вес. %	$\lg G'$ [Па]	$\lg G''$ [Па]	$Q$ , %	$n_T \cdot 10^{-5}$	$n_H \cdot 10^6$	$n \cdot 10^{-5}$	$E$	$\Phi$
5,3	0,15	4,38	3,7	7,19	4,26	2,64	0,92	0,61	0,35
5,3	0,08	4,40	3,7	7,19	4,26	2,64	0,92	0,61	0,35
5,3	0,03	4,38	3,7	7,19	4,26	2,64	0,92	0,61	0,35
11,1	0,14	4,60	3,7	5,63	4,26	4,74	1,73	1,11	0,36
1,4	0,06	4,28	3,7	8,30	4,26	2,01	0,72	0,47	0,36
0,5	0,03	4,05	3,7	12,20	4,26	1,17	0,44	0,27	0,38

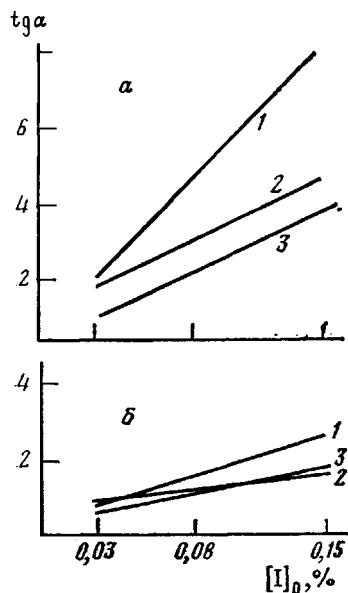


Рис. 4

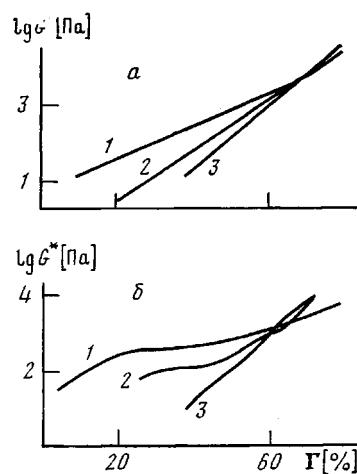


Рис. 5

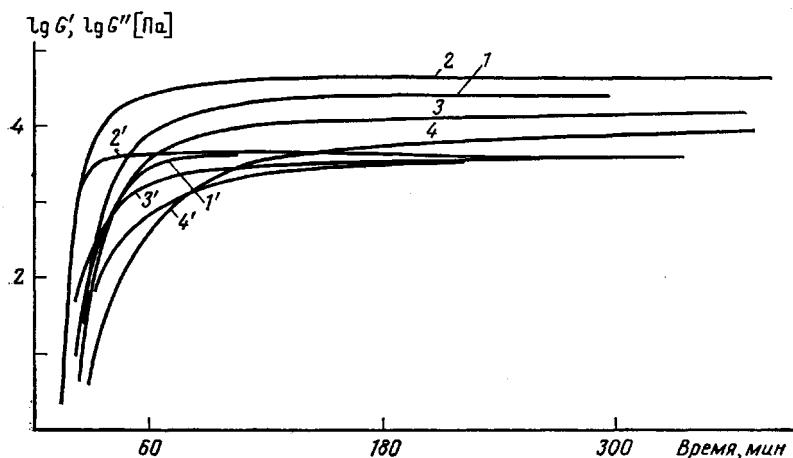


Рис. 6

Рис. 4. Зависимости тангенса угла наклона кривых  $\lg G'(\tau)$  (1),  $\Gamma(\tau)$  (2) и  $\lg G''(\tau)$  (3) от  $[I]_0$  для начальных участков (а) и для моментов времени, соответствующих излому кривых на рис. 3 (б)

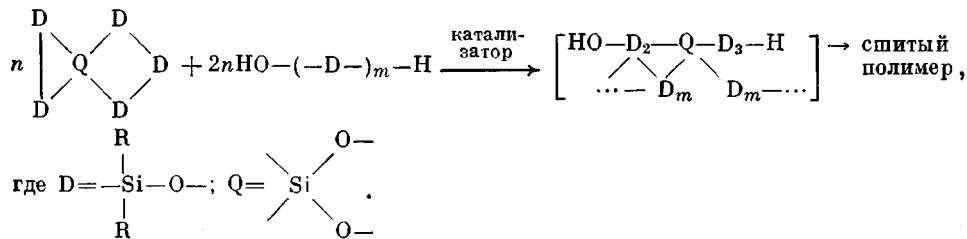
Рис. 5. Зависимость  $\lg G'$  (а) и  $\lg G^*$  (б) от содержания гель-фракции (мольное соотношение спироцикла : диол = 5,3 : 1) при  $[I]_0 = 0,15$  (1); 0,08 (2) и 0,03 вес. % (3)

Рис. 6. Зависимость  $\lg G'$  (1-4) и  $\lg G''$  (1'-4') от времени сополимеризации спироцикла и диола при мольном соотношении спироцикла : диол = 5,3 : 1 (1, 1'); 11,1 : 1 (2, 2'), 1,4 : 1 (3, 3'); 0,5 : 1 (4, 4')

дили, используя теорию набухания идеальных сеток и статистическую теорию высокомодульности.

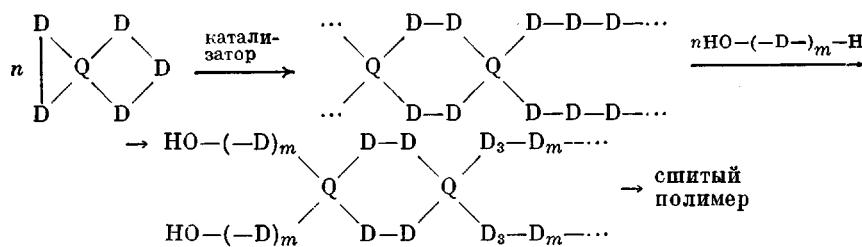
По составу реакционной системы — бифункциональный олигомер (диол) и небольшое количество полифункционального соединения (спироциклический полимер) можно представить состоящей из длинных цепей исходного олигомера, соединенных между собой звеньями тетрафункционального мономера, которые в этом случае являются точечными узлами сетки. Тогда теоретически ожидаемую концентрацию молей эластически активных цепей полимерной сетки в единице объема  $n_t$  приближенно можно рассчитать по формуле [10]  $n_t = \frac{f}{2} E c$ , где  $f$  — функциональность мономера,  $E$  — доля мономера, вступившего в реакцию всеми функциональ-

ными группами,  $c$  — количество молей мономера в единице объема реакционной массы. Результаты вычислений приведены в таблице. Расхождение  $n_t$  (теоретическое) и  $n_n$  (определенное по равновесной степени набухания) объясняется, по-видимому, тем, что при сохранении равенства функциональности спироцикла и диола (мольное отношение 1 : 2) на первой стадии реакции органоспироциклюксан осуществляет разветвление, сопровождающееся монотонным нарастанием вязкости [1], а затем сшивание полимерных цепей (появление макрогеля).



В результате диффузионных затруднений, которыми обычно сопровождается трехмерная полимеризация, часть спироциклического соединения не может образовать химических узлов сетки. Вследствие этого увеличивается средняя длина эластически активных цепей и дефектность сетки. Доказательством такого предположения является значительная величина (существенно превышающая длину цепи исходного диола) сегментов, ответственных за диссипацию энергии в полимере при деформировании. Принимая во внимание выдвинутое предположение о причинах дефектности сетки, можно определить  $E$  — долю вступившего в реакцию спироцикла, взаимодействие которого с диолом привело к образованию эластически активных цепей (таблица).

В результате увеличения начального содержания тетрафункционального реагента (спироцикла) в начале реакции появляется микрогель и гетерогенность системы. В дальнейшем с нарастанием количества макрогеля реакционная смесь снова становится однородной. Принимая во внимание сказанное, можно предположить, что увеличение количества органоспироциклического силикса в реакционной смеси по сравнению со стехиометрическим (таблица) способствует образованию полилициклических блоков, как при сополимеризации спиробилициклических соединений с органосиликлоксанами [2, 3]. На второй стадии процесса образовавшиеся полилициклические структуры вступают в полимеризационно-обменную реакцию с диолами; при этом образуется макрогель и происходит гомогенизация реакционной массы.



Некоторое повышение значений  $G'$  с увеличением содержания спироциклического соединения в реакционной системе можно объяснить, во-первых, повышением способности образующегося сетчатого полимера к высокомодульным деформациям, обусловленным влиянием более плотно спищих участков сетки; во-вторых, образованием дополнительных узлов зацепления в связи с появлением полициклических структур.

Определенное по теории высокоэластичности число молей эластически активных цепей в исследуемых сетках  $n$  (таблица) существенно ниже соответствующих значений, определенных по набуханию, что свидетельствует о значительной неоднородности и дефектности образующегося трехмерного полимера. Это согласуется с предположением о полиблочном ха-

рактере сополимеризации в случае сомономеров, существенно отличающихся по реакционной способности [6]. Поправочный коэффициент  $\Phi = \frac{n}{n_H}$  не зависит от содержания спироцикла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Зачернюк А. Б., Бурлова Е. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 4, с. 873.
2. Андрианов К. А., Бурлова Е. А., Зачернюк А. Б. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 211.
3. Андрианов К. А., Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Зачернюк А. Б., Бурлова Е. А., Сергеенков С. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 4, с. 810.
4. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергеенков С. И. Завод. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 1402.
5. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979, с. 100.
6. Липатова Т. Э. Катализическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наук. думка, 1974, с. 142.
7. Муравьев В. С., Яновский Ю. Г., Харина М. Г., Френкин Э. И. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М. Деп. № 3456-77.— Опубл. в РЖХим, 1977, № 22T309.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 404.
9. Ito Y., Shishido S. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 11, p. 2239.
10. Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г. Успехи химии, 1971, т. 40, № 1, с. 117.

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

Поступила в редакцию  
30.VII.1984

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

#### STUDY OF FORMATION OF NETWORK POLYORGANOSILOXANES USING ANALYSIS OF VISCOELASTIC CHARACTERISTICS

Яновский Ю. Г., Зачернюк А. Б., Бурлова Е. А., Жданов А. А.,  
Виноградов Г. В.

#### Summary

The formation of network polymer in anionic copolymerization of spirocyclosiloxane and  $\alpha,\omega$ -oligodimethylsiloxane has been studied by small-amplitude periodic deformation, sol-gel analysis and swelling methods. The effect of initial content of an initiator and spirocyclosiloxane on time dependences of the dynamic modulus and gel-fraction is shown. The structural parameters of networks are determined. The average length of elastically active chain in the network is essentially more than the length of the chain of initial  $\alpha,\omega$ -oligodimethylsiloxane. Enhancing of spirocyclosiloxane content affects the viscoelastic characteristics of the network.