

УДК 541.64:547.1'128

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3,5-ТРИФЕНИЛ-1,3,5-ТРИМЕТИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА И ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТРЕТАСИЛОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ КРАУН-ЭФИРА

Терман Л. М., Клашнина Л. Г., Курский Ю. А.,
Зислина С. С.

Методами ГПХ и ПМР исследована анионная сополимеризация 1,3,5-трифенил-1,3,5-триметилциклотрисилоксана с октаметилциклотетрасилоксаном в присутствии 15-краун-5. Приведены данные о динамике изменения параметров ММР, состава и микроструктуры сополимера в процессе сополимеризации с добавкой и без добавки краун-эфира при постоянном исходном соотношении силоксановых мономеров. Установлено, что на определенной стадии реакции происходит глубокая перестройка силоксановой макроцепи: чем дольше сохраняются условия, при которых сополимер содержит блок-участки фенилметилсилокси-звеньев, тем выше вероятность гелеобразования, обусловленного побочной реакцией передачи цепи на полимер за счет отрыва фенильной группы от атома кремния.

В настоящее время макроциклические полиэфиры приобретают все большее распространение в качестве промоторов различных анионных процессов, к числу которых относится и анионная полимеризация органоцикlosилоксанов. Тот факт, что небольшие добавки соединений электронодонорного характера, содержащие гетероатомы с неподеленной парой электронов, вызывают ускорение анионной полимеризации силоксановых циклов, давно и достаточно хорошо известен [1]. Активирующее действие такого рода добавок вызвано специфической сольватацией промотором катиона катализатора. Вследствие этого в системе увеличивается концентрация активных центров (предотвращается их ассоциация), и, что самое главное, появляются более эффективные активные центры — разделенные ионные пары. Известно также, что краун-эфиры и криптанды в силу циклическости строения являются более сильными катион-сольватирующими реагентами, а следовательно, и лучшими промоторами, чем линейные глимы — одни из наиболее эффективных промоторов анионной полимеризации из известных ранее [2, 3].

Первое указание на возможность использования полиэфиров циклического строения для активирования процесса анионной полимеризации органосилоксана можно найти в работе [4]. С тех пор и до последнего времени сведения по этому вопросу появляются главным образом в патентной литературе и касаются чаще гомополимеризации диметилцикlosилоксанов [5, 6]. Публикации относительно влияния краун-эфиров на процесс анионной сополимеризации цикlosилоксанов практически отсутствуют.

В связи с этим нами было предпринято изучение влияния 15-краун-5 на анионную сополимеризацию 1,3,5-трифенил-1,3,5-триметилциклотрисилоксана (A_3) и октаметилциклотетрасилоксана (D_4) с привлечением методов ГПХ и ПМР.

В работе использовали хроматографически чистые силоксановые мономеры: октаметилциклотетрасилоксан и 1,3,5-трифенил-1,3,5-триметилциклотрисилоксан — смесь двух изомеров с т. пл. 70°. Использованный в работе 15-краун-5 содержал 98% основного вещества. Сополимеризацию осуществляли в массе при постоянной скорости перемешивания в присутствии 0,07 вес.% (в пересчете на щелочь) полифенилметил-

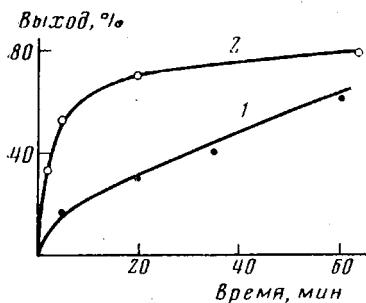


Рис. 1

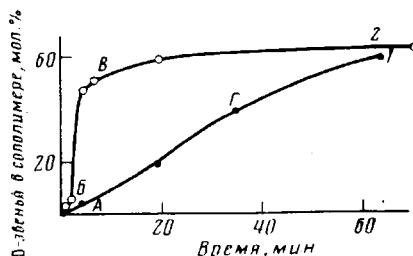


Рис. 2

Рис. 1. Изменение выхода сополимера в процессе сополимеризации. Здесь и на рис. 2: 1 – без добавки краун-эфира при 140°; 2 – с добавкой 15-краун-5 при 90°

Рис. 2. Изменение состава сополимера в процессе сополимеризации A_3 с D_4 . Точки А, Б, В и Г обозначены моменты сополимеризации, для которых на рис. 4 приведены ПМР-спектры образцов сополимера

силоксандиолата калия. Краун-эфир добавляли в эквимольном количестве по отношению к катализатору. Все эксперименты проводили при равновесовом исходном соотношении силоксановых мономеров ($\sum n_D / \sum n_A = 1,7$, где $\sum n_D$ и $\sum n_A$ – общее количество соответственно диметил- и фенилметилсилоксановых звеньев в системе)¹. В отсутствие добавок сополимеризацию вели при 140°, с добавкой краун-эфира – при 90°. Через определенный промежуток времени реакцию прерывали введением подкисленного толуола. Сополимеры выделяли осаждением из толуольного раствора этанолом. Отсутствие циклических силоксанов в образцах сополимера подтверждалось методом ГПХ. Состав сополимера определяли с помощью ПМР-спектроскопии из соотношения площадей сигналов протонов метильных и фенильных групп. Спектры снимали для 5%-ных растворов в CCl_4 (внутренний стандарт – циклогексан, $\delta = 1,44$ м. д.) на спектрометре «Тесла BS-487 С» (80 МГц). Параметры ПМР сополимеров получали методом ГПХ на универсальном жидкостном хроматографе ХЖ-1303, элюэнт – ТГФ, скорость его подачи 0,6 мл/мин, рабочая температура 25°. Использовали три колонки (диаметр 0,8; длина 120 см), заполненные стирагелями фирмы «Waters» с размерами пор $1,5 \cdot 10^5 - 7 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^4$; 700–2000 Å. Калибровку системы проводили с помощью стандартных образцов ПС (фирма «Waters») с ММ в интервале 800 000–3000. Методика по упаковке и калибровке колонок приведена в работе [7], величины M_w и M_n рассчитывали по методике [8].

На рис. 1 приведены кривые зависимости выхода полимера от времени, иллюстрирующие существенное промотирующее действие 15-краун-5 на анионную сополимеризацию A_3 с D_4 .

Необходимо отметить, что процесс совместной полимеризации указанных силоксановых мономеров характеризуется начальным периодом, в течение которого система является гетерогенной. На этой стадии реакции сополимер состоит в основном из А-звеньев (рис. 2). В процессе взаимодействия фаз, одна из которых «живущий» полифенилметилсилоксан, а другая – D_4 , содержание D-звеньев в сополимере возрастает и реакционная смесь гомогенизируется. Данные рис. 2 показывают, что в присутствии 15-краун-5 этот процесс носит скачкообразный характер, тогда как без добавки краун-эфира D-звенья накапливаются в сополимере постепенно. Резкие изменения в динамике взаимного растворения фаз, имеющие место при добавлении в систему 15-краун-5, обусловлены, по-видимому, дополнительным влиянием краун-эфира как катализатора межфазного переноса [9]. Очевидно, растворимость «живущего» полифенилметилсилоксана в D_4 в присутствии 15-краун-5 существенно больше, что в сочетании с повышенной реакционной способностью активных центров (разделенных ионных пар) вызывает значительное ускорение процесса взаимодействия фаз. Приведенные ниже данные показывают, что это обстоятельство имеет важные последствия для сополимеризации.

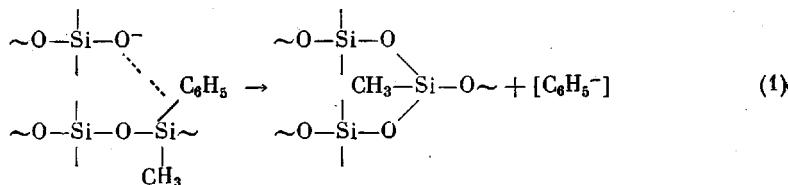
В таблице представлены молекулярно-массовые характеристики сополимера, полученного без добавления 15-краун-5 при 140° на разных стадиях сополимеризации. Нарастание средневесовой молекулярной массы и

¹ Отношение $\sum n_D / \sum n_A$ приведено с учетом А-звеньев, введенных с полифенилметилсилоксандиолятом калия.

Изменение ММР сополимера при сополимеризации A_3 и D_4 ($\Sigma n_D / \Sigma n_A = 1,7$)

Конверсия, %	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Конверсия, %	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Сополимеризация при 140° без добавок				Сополимеризация при 90° с добавкой 15-краун-5			
15,5	32	16	2,0	34,5	137	45	3,0
41,0	58	19	3,0	55,5	26	9	2,9
62,0	100	19	5,3	70,0	58	20	2,9
				80,0	78	25	3,1

коэффициента полидисперсности (среднечисленная масса остается практически постоянной), вероятно, свидетельствует об образовании разветвленных макромолекул, обусловленном отрывом фенильной группы от атома кремния и передачей цепи на полимер [10].



Это подтверждается тем, что уже через 0,5 ч после гомогенизации реакционной смеси в системе наблюдается значительное гелеобразование.

Поскольку реакционная способность «краунированной» ионной пары существенно выше, чем контактной, можно было ожидать, что при добавлении краун-эфира вероятность расщепления активным центром связи кремния с углеродом фенильной группы возрастает; при этом процессы передачи цепи на полимер и структурирования также должны усилиться. Полученные нами данные свидетельствуют, однако, об обратном. При том же исходном соотношении сомономеров при наличии краун-эфира гелеобразование в системе не наблюдается. Скачкообразное возрастание содержания D-звеньев в сополимере и гомогенизация реакционной смеси в присутствии краун-эфира сопровождается, как это фиксируется с помощью ГПХ, резким уменьшением средневесовой и среднечисленной молекулярных масс сополимера при сохранении значения коэффициента полидисперсности (таблица). После этого происходит линейный рост молекулярной массы сополимера с конверсией (рис. 3), что свидетельствует о ступенчатом росте макромолекулы, характерном для «живущей» системы в отсутствие побочных реакций передачи цепи на полимер.

Было высказано предположение, что понижение роли указанных процессов в присутствии 15-краун-5 связано с особенностями динамики изменения состава и микроструктуры сополимера в ходе сополимеризации, которые были выявлены при анализе ПМР-спектров образцов сополимера на разных стадиях реакции.

В спектрах сополимера, выделенного до гомогенизации реакционной смеси и полученного как с краун-эфиром, так и в его отсутствие, наблюдается три характерных сигнала при 0,03; 0,08 и 0,13 м.д., которые, как известно [11], соответствуют метильным протонам полифенилметилсилоксана, находящимся в изо-(*i*), гетеро-(*h*), синдио-(*s*) тактических триадах (рис. 4, а). Взаимное растворение фаз и возрастание содержания D-звеньев в сополимере в присутствии 15-краун-5 сопровождается резким изменением НМР-спектров образцов сополимера. Полнотью исчезают сигналы, характерные для гомополимера А₃. Два наблюдавшихся сигнала при 0,02 и 0,25 м.д. относятся к протонам метильных групп соответственно D-звеньев (интегральная интенсивность растет с конверсией) и А-звеньев (рис. 4, б).

Следует обратить особое внимание на то, что заметного расщепления сигнала метильных протонов метилфенилсиликсановых групп не происходит. Это свидетельствует об отсутствии в сополимере большого количества последовательностей А-звеньев различной тактичности. Сравнение полу-

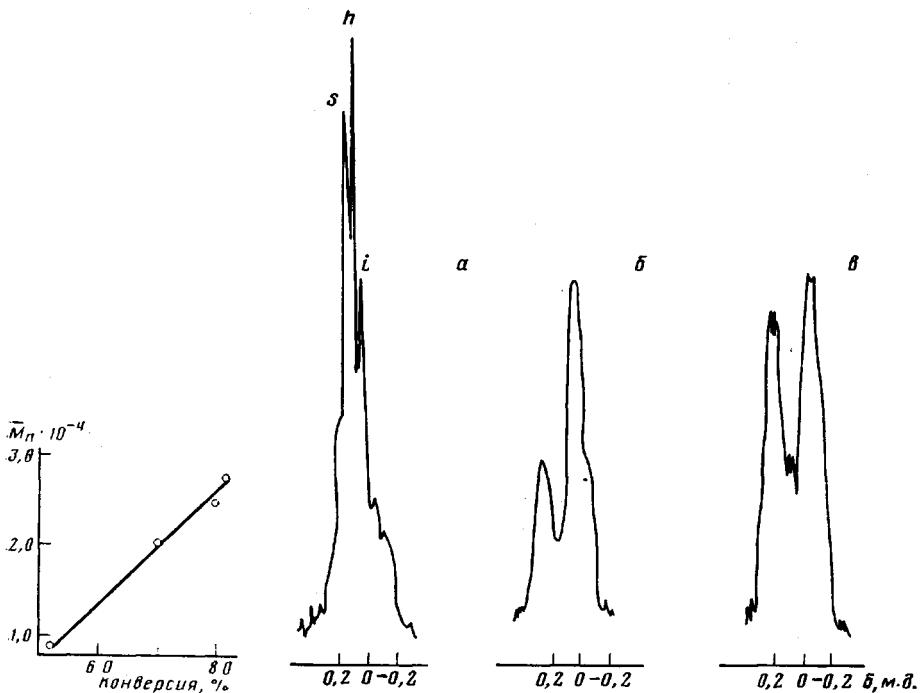


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость ММ сополимера от конверсии при сополимеризации A_3 с D_4 в присутствии 15-краун-5

Рис. 4. Спектры ПМР образцов сополимера, полученного в различные моменты сополимеризации A_3 с D_4 , указанные на рис. 2: *а* – до гомогенизации реакционной смеси (точки *A*, *B*); *б*, *в* – после гомогенизации (точки *B*, *G*)

ченных спектров ПМР со спектрами альтернантных полиметилфенилсилоxанов состава $(AD)_n$, $(AD_3)_n$ и $(AADD)_n$, приведенных в работе [12], дает основание полагать, что фенилметилсилоxси-звенья при указанном исходном соотношении сомономеров входят в сополимер преимущественно в виде одиночных звеньев. Для подтверждения того, что столь глубокая перестройка силоxсановой макроцепи происходит в ходе сополимеризации, а не в процессе приготовления образцов осажденного сополимера, были получены спектры свежих образцов реакционной смеси, взятых в различные моменты реакции. Изменения, аналогичные описанным, для образцов осажденного сополимера, наблюдали в спектрах ПМР и в этом случае.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при сополимеризации A_3 с D_4 в присутствии 15-краун-5 одновременно с резким увеличением содержания диметилсилоxси-групп в сополимере за очень короткий срок происходит перераспределение мономерных звеньев, результатом которого при общем содержании фенилметилсилоxсановых групп в системе является исчезновение последовательностей А-звеньев. По данным ГПХ, в рассматриваемый момент сополимеризации реакции вторичного взаимодействия активных центров с макроцепью, или, по терминологии авторов [13], случайные перераспределения полимерных цепей протекают весьма интенсивно. Однако наблюданную глубокую перестройку силоxсановой макроцепи нельзя объяснить только этим явлением. Возможно, в данном случае имеет место так называемое специфическое перераспределение полимерных звеньев, механизма которого обсуждается в работе [14], и, по мнению ее авторов, предполагает обмен силоxсановыми звеньями между активными центрами через образование интермедиатов типа силанонов.

Следует сказать, что при сополимеризации в отсутствие краун-эфира изменения в микроструктуре сополимера при том же исходном соотношении сомономеров происходит значительно медленнее. В спектрах ПМР

образцов сополимера в этом случае в течение длительного времени наблюдается расщепление сигнала протонов метильных групп А-звеньев, свидетельствующее о наличии в сополимере блок-участков, состоящих из указанных звеньев (рис. 4, в).

Исчезновение последовательностей А-звеньев уже в первые минуты реакции является важной особенностью сополимеризации в присутствии 15-краун-5 в данных условиях. Это, очевидно, является причиной понижения при добавлении краун-эфира роли реакций передачи цепи на полимер: чем дольше сохраняются условия, при которых сополимер содержит блок-участки А-звеньев, тем выше вероятность отрыва фенильной группы от атома кремния, тем выше, следовательно, вероятность последующего структурирования.

Интересно отметить, что при гомополимеризации А₃, инициированной полифенилметилсиликсандиолятом калия, как в присутствии, так и в отсутствие краун-эфира при указанных температурах гелеобразования не наблюдается. Однако это не противоречит рассуждениям, приведенным выше. Необходимо помнить, что при сополимеризации А₃ и D₄ наряду с макроанионами с концевым фрагментом $\sim\text{SiC}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{OK}$ в системе присутствуют и более активные макроанионы с концевым фрагментом $\sim\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OK}$, которые, по-видимому, ответственны за отрыв фенильной группы от атома кремния.

Полученные данные позволяют глубже понять описанный ранее [15] факт повышения при добавлении краун-эфира эффективности регулирования длины макроцепи посредством органодисилоксана при сополимеризации А₃ и D₄. Не исключено, что образующиеся при отщеплении фенильных групп монофункциональные реакционные центры (уравнение (1)) способны блокировать растущую силоксановую цепь, создавая тем самым конкуренцию триорганосилокси-группам регулятора. При наличии в системе краун-эфира условия, препятствующие образованию таких монофункциональных центров, создаются значительно быстрее, чем без добавки макроклинического полиэфира (при одинаковом исходном соотношении сомономеров). Это способствует повышению эффективности органодисилоксана как регулятора молекулярной массы при сополимеризации А₃ и D₄.

В заключение авторы благодарят Ю. А. Южелевского за ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск, 1976. С. 168.
2. Boileau S., Kaemf B. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1974. V. 12. № 4. P. 203.
3. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Федосеева Н. Н. // Докл. АН СССР, 1970. Т. 190. № 3. С. 647.
4. Boileau S., Hemery P., Kaemf B., Schue F., Viguer M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1974. V. 12. № 4. P. 217.
5. Borgain M., Millet C. Заявка 2353589 Франция // РЖХим. 1978. № 20. 20C431П.
6. Boileau S. // Polymer Preprints. 1980. V. 21. № 1. P. 25.
7. Зислина С. С., Нефедов П. П., Юльчевская С. Д., Терман Л. М. // Acta Polymeric. ca. 1984. V. 35. № 12. P. 729.
8. Zeplichal T. // Chem. Labor und Betrieb. 1980. В. 31. № 6. S. 232.
9. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М., 1980. С. 24.
10. Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 6. С. 1362.
11. Баратова Т. Н., Милешкевич В. П., Гурари В. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 25.
12. Бреслер Л. С., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А., Тимофеева Н. П. // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 3. С. 453.
13. Chojnowski J., Mazurek M. // Makromolek. Chem. 1975. В. 176. № 10. S. 2999.
14. Chojnowski J., Rubinstain S., Stanczyk W., Scibiorek M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. В. 4. № 11. S. 703.
15. Терман Л. М., Клапшина Л. Г., Зислина С. С., Бревнова Т. Н., Черепенникова Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 579.

SOME FEATURES OF ANIONIC COPOLYMERIZATION
OF 1,3,5-TRIPHENYL-1,3,5-TRIMETHYL CYCLOTRISILOXANE
AND OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE IN THE PRESENCE
OF CROWN-ETHER

Terman L. M., Klapshina L. G., Kurskii Yu A., Zislina S. S.

S u m m a r y

Anionic copolymerization of 1,3,5-triphenyl-1,3,5-trimethyl cyclotrisiloxane with octamethylcyclotetrasiloxane in the presence of 15-crown-5 has been studied by GPC and PMR methods. The data on dynamics of the change of MMD parameters, composition and microstructure of copolymer in the course of copolymerization with and without crown-ether additive for the constant initial ratio of siloxane monomers are presented. On the definite stage of the reaction the deep rearrangement of the siloxane macro-chain is shown to proceed. The longer the conditions of retaining of blocks of phenylmethylsiloxy-units in copolymer are kept, the higher is the probability of gelation due to the side reaction of chain transfer to polymer as a result of break-off of the phenyl group from the silicon atom.