

УДК 541.64:547.1'128

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Зачернюк А. Б., Бурлова Е. А., Жданов А. А.

Исследована анионная сополимеризация октаметилциклотрасилоксана и 2,2,4,4,6,6-гексаметил-8,8,10,10-тетрафенилспиро(7,5)-гексасилоксана (спироцикло). Получены кривые зависимости нарастания вязкости, конверсии октаметилциклотрасилоксана и выхода гель-фракции от времени при различных концентрациях инициатора и количествах вводимого спироцикла. Построены аноморфизмы кинетических кривых в координатах Аврами и показано влияние соотношения спироцикло:циклотрасилоксан и спироцикло:инициатор на индукционный период и на кинетический параметр n . Предложены две схемы реакции сополимеризации, предполагающие образование кардосилоксанового полимера с последующим переходом его в трехмерную сетчатую структуру и формирование сетчатого полимера по микрогелевому механизму.

Исследование совместной каталитической полимеризации спирановых и циклических силоксанов [1–3] показало, что она приводит к образованию пространственно спицовых полимеров. Линейные участки макромолекул формируются за счет раскрытия и полимеризации органоциклических силоксанов, а спирановое соединение, являясь тетрафункциональным, выступает в качестве спицующего агента [2].

В данной работе была исследована полимеризационная система октаметилциклотрасилоксан (ОМЦТС) и 2,2,4,4,6,6-гексаметил-8,8,10,10-тетрафенилспиро(7,5)-гексасилоксан (спироцикло). Сополимеризацию проводили в блоке при 90° в присутствии инициатора состава $\text{Me}_4\text{NO}-(-\text{SiMe}_2\text{O})_8-\text{H}$. Концентрацию инициатора [1] изменяли в пределах 0,01–0,4 вес. % (в пересчете на Me_4NOH). Содержание спироцикло S составляло 1–5 мол. %. Выход полимера определяли весовым методом по конверсии ОМЦТС (учитывая, что спироцикло и продукты его перегруппировки остаются нелетучими); выход гель-фракции – экстрагированием в приборе Сокслета, предварительно обработав пробы раствором триметилхлорсилана.

Исследования, проведенные при постоянной концентрации инициатора (рис. 1), показали, что если ОМЦТС полимеризуется в данных условиях за 3 ч, образуя полимер с $M=10^5$, то введение даже небольших количеств ($S=0,1$ – $2,0$ мол. %) спироцикло приводит к тому, что уже при малых значениях удельной вязкости полимеризационной системы наблюдается гелеобразование. Скорость нарастания вязкости снижается с увеличением содержания спироцикло, и соответственно образование сетки наступает при более низкой предельной вязкости (последние точки на кривых соответствуют началу гелеобразования).

Кривые зависимости конверсии ОМЦТС α и выхода гель-фракции G от времени представлены на рис. 2. Обращает на себя внимание качественное подобие и S -образный характер обеих серий кривых. Величина предельной конверсии ОМЦТС составляет $\sim 80\%$ (в пределах точности измерений) при всех выбранных значениях концентрации инициатора и соотношения ОМЦТС:спироцикло. К этому же пределу стремятся и максимальные значения выхода гель-фракции. Таким образом, весь прореагировавший к моменту достижения равновесия ОМЦТС превращается в пространственно спицовый полимер.

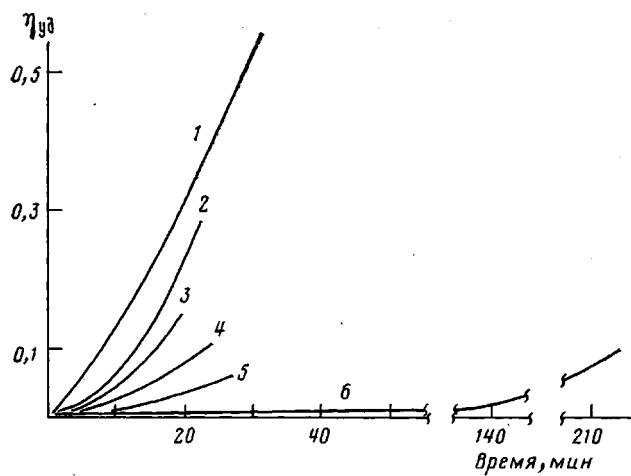


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости при сополимеризации ОМЦТС и спироцикла при $[1]=\text{const}$ и содержании спироцикла (мол.%) 0 (1); 0,1 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 2,0 (5) и 5,0 (6)

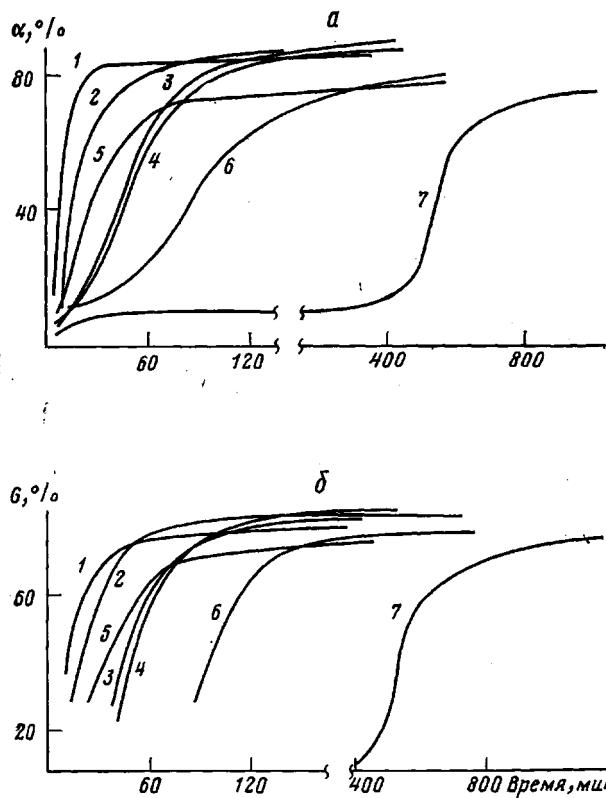


Рис. 2. Зависимость конверсии ОМЦТС (а) и выхода гель-фракции (б) от времени в процессе сополимеризации ОМЦТС и спироцикла при содержании спироцикла $S=1$ (1–3), 2 (4) и 5 мол.-% (5–7) и начальной концентрации инициатора $[I]=0,09$ (1); 0,02 (2, 7); 0,01 (3); 0,04 (4); 0,4 (5) и 0,1 (6)

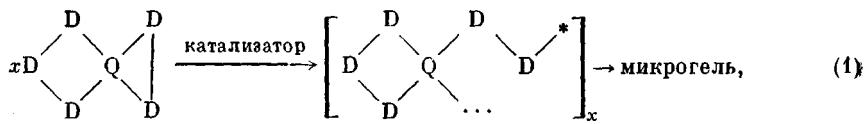
Существенной особенностью рассматриваемой реакции является наличие индукционного периода, который отчетливо проявляется при содержании спироцикла $S=5$ мол.-% (рис. 2, кривые 5–7) и в меньшей степени при $S=2$ мол.-% (кривая 4).

При малых значениях спироцикла $S=1$ мол.-% (рис. 2, кривые 1–3) индукционный период практически не улавливается. Анализ процесса в

этом случае показал, что скорость превращения ОМЦТС растет пропорционально первой степени концентрации инициатора в выбранном диапазоне концентраций. Следует отметить, что при полимеризации чистого ОМЦТС порядок по инициатору равен $\frac{1}{2}$.

Индукционный период, как было отмечено выше, а также наблюдаемая в течение этого периода потеря прозрачности реакционной смеси проявляется наиболее характерно в тех случаях, когда содержание спироцикла максимально, а концентрация инициатора мала (рис. 2, кривые 7). ОМЦТС в это время не расходуется (конверсия его равна нулю), и образования макрогеля не происходит. Окончание индукционного периода характеризуется тем, что в сополимеризацию вовлекается ОМЦТС; скорость сополимеризации на этой стадии определяется скоростью его превращения. Завершается процесс образованием макрогеля и гомогенизацией реакционной массы.

Исследование продуктов полимеризации в конце индукционного периода (после удаления непрореагировавшего ОМЦТС) показало, что их масса соответствует количеству введенного спироцикла, однако в отличие от последнего они не растворимы в бензоле и по данным ИК-спектров не содержат исходного спироциклического соединения. По-видимому, индукционный период отражает такой этап в процессе полимеризации, во время которого происходит зарождение и рост микрогелевых частиц полимера за счет гомополимеризации спиробициклосилоксана



где $D=R_2SiO$; $Q=\begin{array}{c} O- \\ | \\ Si \\ | \\ O- \end{array}$; * — активный центр катализатора.

Поскольку в рассматриваемой системе каталитическая активность силоксанолят-аниона тем ниже, чем выше реакционная способность исходного циклосилоксана, естественно предположить, что активные центры, образовавшиеся вследствие раскрытия спироцикла, будут предпочтительно реагировать с более реакционноспособным компонентом, т. е. со спироциклом. Результатом такого взаимодействия и является образование в среде циклосилоксана полиспироциклических блоков, придающее системе микрогетерогенность и не сопровождающееся существенным нарастанием вязкости.

Полимеризационный тип формирования сетчатого полимера, как известно, осуществляется по микрогелевому механизму, создающему условия для негомогенного протекания реакции уже при небольших степенях превращений [4].

В нашем случае гетерогенность на ранних стадиях процесса проявляется особенно ярко в результате сополимеризации компонентов с различной реакционной способностью.

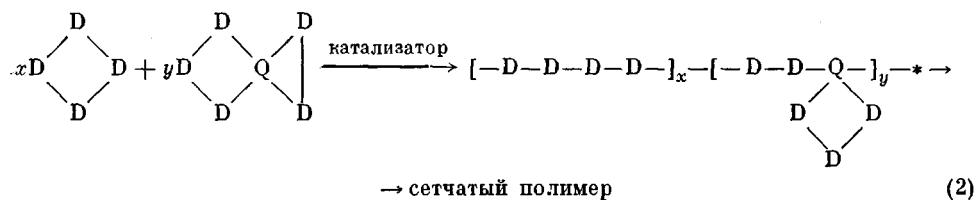
В некоторых случаях, когда процессы полимеризации и структурирования толжественны или близки по времени, кинетический анализ на основе уравнений, описывающих гетерогенные реакции, позволяет выявить взаимосвязь между процессами образования макромолекул, с одной стороны, и надмолекулярных структур, с другой [5]. Для описания кинетики исследуемого нами процесса использовали уравнение Аврами. Анаморфозы кинетических кривых, построенные в координатах $\lg[-\lg(1-a)] - \lg t$ ($a-\alpha$ или G) [6] представляют собой прямые, значения тангенса угла наклона которых соответствуют кинетическому параметру n . Все анаморфозы имеют излом, отвечающий изменению n в ходе реакции. Причиной его изменения считают переход реакции из кинетической области, в которой $n>1$, в диффузионную, характеризующуюся значениями $n<1$ ($n\sim 0,5$) [7].

По наклону анаморфоз были определены значения кинетических па-

метров для каждой серии кривых соответственно до (с индексом 1) и после излома (с индексом 2). Константы скорости полимеризации (по конверсии ОМЦТС) и гелеобразования (по накоплению гель-фракции) вычислены по уравнению $k = nk_0^{1/n}$ [7] и представлены в таблице. Необходимо заметить, что полученные экспериментальные зависимости описывают суммарный процесс химического и структурного превращения, и, следовательно, как указывается в работе [4], было бы неправильным придавать показателю Аврами строгий физический смысл, как это делается в случае процессов фазового превращения. Однако в качестве сравнительных характеристик значения кинетического параметра представляют большой интерес.

Для серии анаморфоз кинетических кривых 1–3 (рис. 3) значения параметра n на первой стадии (до излома на анаморфозе) больше 1, что дает основание предположить о протекании процесса в кинетической области. На втором участке анаморфоз (после излома, соответствующего 60% конверсии ОМЦТС) кинетический параметр существенно меньше 1, что свидетельствует о переходе реакции в диффузионную область. Торможение реакции происходит, по-видимому, в результате обращения полимерной матрицы и образования непрерывной фазы пространственного полимера.

Процесс сополимеризации в кинетической области описывается уравнением Аврами с показателем $n=1,6-1,7$, указывающим, по мнению ряда авторов [5], что полимеризация лишь частично осуществляется как рост полимерных микрогелевых частиц, т. е. параллельно с раскрытием и полимеризацией спироциклов активно протекает полимеризация ОМЦТС; кроме того, сильное разбавление спироциклического соединения циклосилоксаном не способствует образованию крупных надмолекулярных частиц. В этом случае можно представить, что в выбранном диапазоне концентраций происходит образование на первой стадии реакции кардосилоксанового (содержащего циклические фрагменты) линейного полимера, который переходит затем в нерастворимое состояние за счет раскрытия этих фрагментов катализитически активными центрами



Иная картина наблюдается при увеличении содержания спироцикла в полимеризационной системе до 5 мол. % (рис. 3). Анаморфоза 4 характеризуется низким значением n_{α_1} и n_{G_1} , предполагающим протекание реакции с преобладанием «гомогенного» процесса, что соответствует соотношению между спироциклом и инициатором, равному 2 : 1 и способствующему быстрому зарождению большого количества надмолекулярных частиц и образованию макрогеля. Уменьшение [I] приводит к значительному возрастанию кинетических параметров процесса после ин-

Значения кинетических параметров и констант скоростей (в мин⁻¹) процесса сополимеризации ОМЦТС и спироцикла

S , мол. %	[I], %	n_{α_1}	n_{α_2}	n_{G_1}	n_{G_2}	k_{α_1}	k_{α_2}	k_{G_1}	k_{G_2}
1	0,09	1,7	0,2	0,9	0,2	0,13	0,07	0,04	0,02
1	0,02	1,6	0,3	1,1	0,2	0,06	0,02	0,03	0,02
1	0,01	1,6	0,6	2,4	0,5	0,02	0,02	0,03	0,01
2	0,04	1,6	0,3	1,7	0,11	0,03	0,02	0,03	0,01
2	0,02	—	—	3,0	0,5	—	—	0,03	0,01
5	0,43	1,1	0,3	0,9	0,2	0,03	0,01	0,03	0,01
5	0,10	1,4	0,6	3,1	0,3	0,01	0,004	0,03	0,005
.5	0,02	4,7	1,1	12,6	0,8	0,005	0,001	0,03	0,002

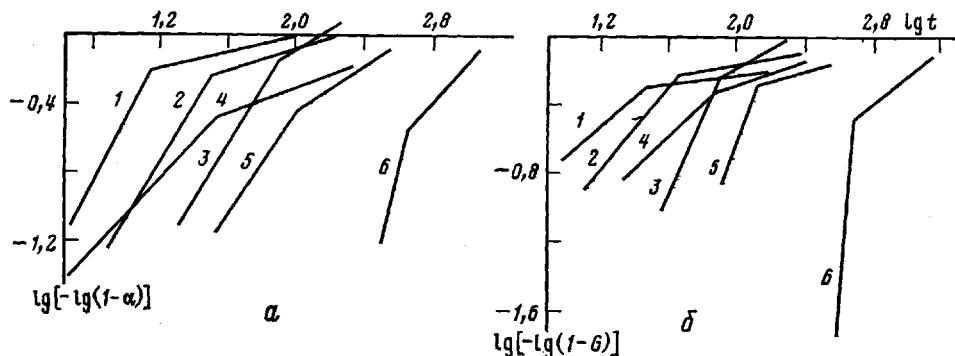
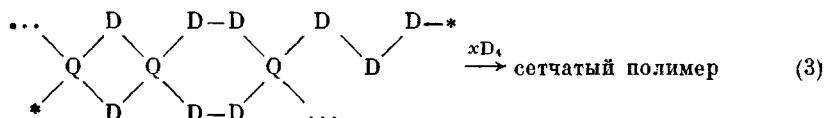


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых изменения конверсии ОМЦС (а) и выхода гель-фракции (б) в процессе сополимеризации при содержании спироцикла $S=1$ (1-3) и 5 мол.-% (4-6) $[I]=0,09$ (1), $0,02$ (2, 6), $0,01$ (3), $0,4$ (4) и $0,1$ (5)

дукционного периода. Гетерогенный характер реакции сополимеризации здесь не вызывает сомнений. Размер образовавшихся надмолекулярных частиц по-видимому, определяется величиной $[I]$, а полимеризация ОМЦС непосредственно активными центрами инициатора подавлена. Заключительная стадия полимеризации протекает в диффузионной области; существенно, что и в этом случае n_{a_2} и n_{g_2} тем больше, чем ниже концентрация инициатора. Такой характер зависимости вполне согласуется с представлениями, предполагающими образование на первой стадии полимеризации полиспироциклических микрогелевых частиц полимера (схема 1), «обрастание» их полидиметилсилоксановыми цепями, приводящее в итоге к разветвлению и сшиванию с образованием сетчатого полимера за счет межцепочечного обмена



Реальный процесс сополимеризации, по-видимому, описывается суммированием процессов, протекающих по «гомогенному» (схема 2) и «гетерогенному» механизмам (схема 3), а преобладание того или иного процесса определяется соотношением исходных компонентов и концентрацией инициатора. Автоускорение реакции в первом случае обусловлено быстрым образованием новых потенциальных центров ветвления при включении спироциклических фрагментов в растущую силоксановую цепь. Во втором случае автоускорение вызвано ростом надмолекулярных частиц полимера за счет полимеризации ОМЦС активными центрами, локализованными на поверхности образовавшихся в течение индукционного периода полиспироциклических блоков, после того как завершится процесс перегруппировки внутри этих блоков.

ЛИТЕРАТУРА

- Mayo F. R. // J. Polymer Sci. 1961. V. 55. № 161. P. 65.
- Андреанов К. А., Бурлова Е. А., Зачернюк А. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 211.
- Андреанов К. А., Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Зачернюк А. Б., Бурлова Е. А., Сергеенков С. И. // Докл. АН СССР. 1977. С. 232. № 4. С. 810.
- Иржак Б. И., Розенберг Б. А., Ениколоян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 100.
- Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Карапетян З. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2239.
- Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М., 1976, с. 190.
- Сакович Г. В. // Учен. зап. Том. ун-та. Химия. 1955. № 26. С. 103.

FEATURES OF SYNTHESIS OF NETWORK POLYORGANOSILOXANES

Zachernyuk A. B., Burlova Ye. A., Zhdanov A. A.

Summary

Anionic copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) and 2,2,4,4,6,6-hexamethyl-8,8,10,10-tetraphenylspiro-(7,5)-hexasiloxane (spirocycle) has been studied. The time dependences of viscosity increase, OMCTS conversion and yield of the gel fraction were obtained for various concentrations of an initiator and amounts of introduced spirocycle. The anamorphoses of kinetic curves were presented in Avrami plot and the effect of the spirocycle : OMCTS and spirocycle : initiator ratios on induction time and kinetic parameter n were shown. Two schemes of copolymerization were proposed assuming the formation of the cardosiloxane polymer with its subsequent transition into the three-dimensional structure and formation of network polymer following the microgel mechanism.