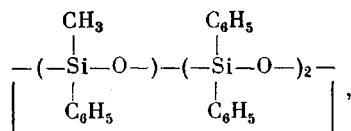


**ЛИНЕЙНЫЕ СИЛОКСАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ,  
СОДЕРЖАЩИЕ ВЫСОКОПЛАВКИЕ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ БЛОКИ**

Рейхсфельд В. О., Милешкевич В. П., Норден Н. Э.,  
Сидорович Е. А., Рамш А. С.

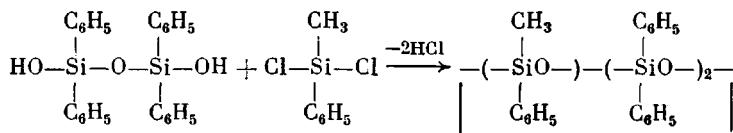
Известно, что только блок-сополимеры, содержащие в макромолекуле не менее двух жестких блоков, за счет которых образуется физическая сетка, проявляют свойства термоэластопластов [1]. Двублочные сополимеры типа СВ (С — жесткий, В — гибкий блоки) не обладают физической сеткой, поскольку лишь один конец гибкого блока химически соединен с жестким блоком. Поэтому для получения полисилоксанового термоэластопласта необходимо синтезировать сополимеры структуры СВС.

В литературе описаны полностью силоксановые тройные блок-сополимеры, получаемые полимеризационным методом, с жесткими блоками, содержащими только дифенилсилоксановые звенья [2, 3]. Это кристаллические сополимеры с высокой температурой плавления дифенилсилоксановой фазы ( $210\text{--}237^\circ$ ). Поэтому необходимо было исследовать и охарактеризовать блок-сополимеры с жесткими блоками, содержащими наряду с фенильными заместителями и алифатические группы у атома кремния. Такие полимеры могут быть получены сополимеризацией дисиланолята олигосилоксана с циклосилоксаном  $P_2A$  строения



где  $P$  — дифенилсилоксановое,  $A$  — метилфенилсилоксановое звенья.

Циклосилоксан  $P_2A$  был получен по схеме



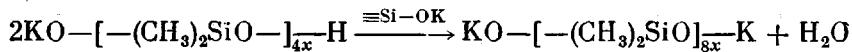
Гетерофункциональную конденсацию исходных мономеров проводили в среде этилацетата с применением в качестве акцептора хлористого водорода триэтиламина, обладающего высокой основностью, что способствует увеличению выхода целевого продукта [4, 5].

Заключение о пригодности циклосилоксана  $P_2A$  для формирования жестких блоков в перерабатываемых литьевыми методами блок-сополимерах можно сделать на основании температуры размягчения гомополимеров, синтезированных из этих циклов. Полимеризацию  $P_2A$  осуществляли в присутствии инициатора полимеризации — полисилоксандиолята натрия (0,005 вес. %) при  $115^\circ$  в течение 25 мин. Полученный гомополимер размягчается при  $80\text{--}82^\circ$ , что позволяет считать циклосилоксан  $P_2A$  пригодным для образования жестких фрагментов в блок-сополимерах, имеющих свойства термоэластопластов.

Температура начала окисления гомополимера по данным ДТА составляет  $350^\circ$ .

Для синтеза блок-сополимеров было необходимо получить олигодиметилсилоксандиоляты  $MtO[-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m-Mt$ , ( $Mt=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) со значениями  $M=(10\text{--}50)\cdot 10^3$ , которые обеспечивают требуемые свойства блок-сополимеров: сочетание высокой эластичности и термопластичности

при температурах выше  $T_{\text{пл}}$  ( $T_{\text{разм}}$ ) жесткого блока. Исследование процесса получения указанных олигомеров путем полимеризации мономеров с  $m=4$  ( $D_4$ ) и  $m=3$  ( $D_3$ ) в присутствии оснований  $\text{MtOH}$  показало, что при кипячении  $D_4$  и  $\text{KOH}$  в толуоле с азеотропной отгонкой воды по известной методике [6] образуется олигосилоксан с концевыми силанолятными группами в соответствии со следующей схемой:



Длина цепи олигомеров регулировалась количеством щелочи, взятой для синтеза. Получение олигомеров с менее активными концевыми группами

Таблица 1

**Условия получения и характеристика дисиланолятов олигодиметилсилоксанов структуры  $\text{MtO}-[-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m-\text{Mt}$  ( $\text{Mt}=K, Na, Li$ )**

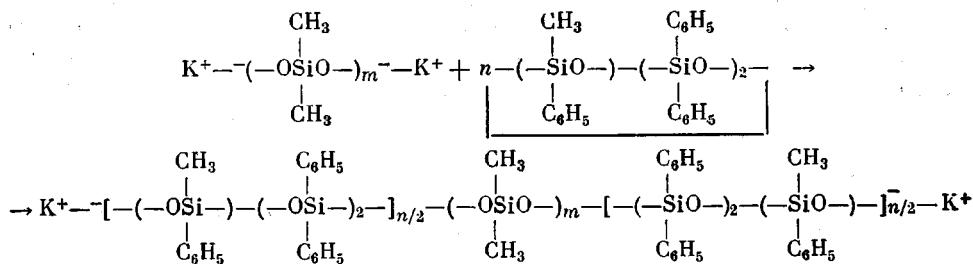
Цикло- силоксан	Щелочь	$T^\circ$	Содержание щелочи, вес. %		ММ	$m$	Примечание
			задано	найдено			
$D_4$	KOH	110	0,820	0,820	13 400	184	—
	KOH	110	0,340	0,337	33 200	450	—
	KOH	110	0,230	0,233	48 100	650	—
	NaOH	130	0,820	—	—	—	Не полимеризуется
$D_3$	NaOH	130	0,820	0,001	>500 000	—	—
	NaOH	130	0,230	0,001	>500 000	—	Не полимеризуется
	LiOH	130	0,820	—	—	—	—

пами  $=\text{SiONa}$  или  $=\text{SiOLi}$  вызывает ряд затруднений. Полимеризация  $D_4$  в присутствии  $\text{NaOH}$  и  $\text{LiOH}$  требует высоких температур (180–230 и  $240^\circ$  соответственно) [7], что приводит к деструкции образующегося олигомера и вызывает трудности в подборе растворителей для проведения полимеризации. Более напряженный циклосилоксан  $D_3$  раскрывается  $\text{LiOH}$  также при очень высокой температуре ( $200–240^\circ$ ). Использование для этой цели  $\text{NaOH}$  позволяет снизить температуру полимеризации до  $130^\circ$  [7]. Однако в той же работе сообщается, что для получения олигомеров регулируемой длины цепи из  $D_3$  в присутствии щелочей необходимо тщательно удалять влагу и кислород из реакционной системы, поскольку даже наличие следов протонодонорных соединений приводит к получению высокомолекулярных продуктов. Действительно, при попытке получить олигомер регулируемой длины цепи из  $D_3$  и  $\text{NaOH}$  в ксиоле независимо от количества взятой щелочи были выделены полимеры с ММ не менее  $5 \cdot 10^6$ .

Результаты исследований по получению олигосилоксанов представлены в табл. 1. Данные табл. 1 показывают, что получены олигомеры требуемой ММ с концевыми силанолятными группами  $\text{SiOK}$ . Взаимодействие  $D_4$  с  $\text{KOH}$  — вполне подходящий способ синтеза олигомеров регулируемой длины цепи. При этом количество щелочи, введенное в опыт и обнаруженное в конечном продукте, практически одинаково, что при условии отсутствия в полимере свободной щелочи позволяет гарантировать получение олигомеров необходимой ММ и рассчитывать последнюю.

Трехблочные сополимеры получали методом анионной блок-сополимеризации циклосилоксана  $P_2A$  на полисилоксанолятах калия (ПСДК)

соответствующей ММ по схеме



Структуру и свойства получаемого блок-сополимера изменяли, варьируя соотношение  $m$  и  $n$ , длину цепи ПСДК, продолжительность полимеризации.

Выбор температуры и среды для полимеризации был сделан из следующих соображений. На практике температура полимеризации выбирается с учетом активности катализатора и строения циклосилоксана. Р<sub>2</sub>А обладает высокой реакционной способностью, обусловленной как его боль-

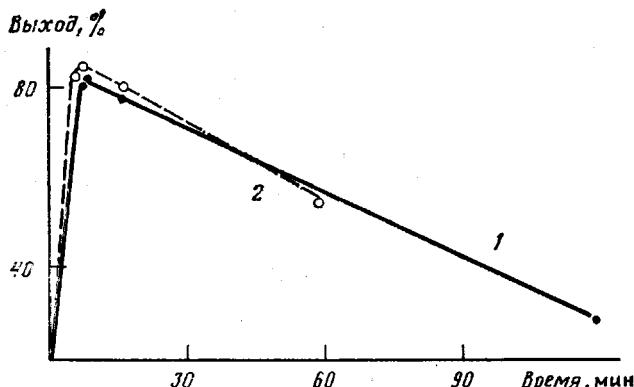


Рис. 1. Зависимость выхода блок-сополимеров на основе Р<sub>2</sub>А от продолжительности полимеризации при 70°. Состав сополимеров  $m : n = 30 : 70$  (1) и 50 : 50 мол. % (2)

шой напряженностью, так и обрамлением электроноакцепторными (фенильными) группами у атома кремния, увеличивающими эффективный положительный заряд на последнем и облегчающими атаку его основанием. Такие высокореакционноспособные циклосилоксаны, как D<sub>3</sub> и метилфенилсилоксаны, полимеризуются в присутствии силоксандиолятов калия при 70–110 [7] и 60–90° [8] соответственно. Основываясь на этих данных, мы посчитали целесообразным осуществлять блок-сополимеризацию Р<sub>2</sub>А при температуре 70° (повышение последней увеличивает вероятность протекания деструктивных процессов в образующемся сополимере в присутствии высокоактивных катионов калия). Наиболее подходящим растворителем для проведения процесса при данной температуре является толуол, количество которого было подобрано с учетом получения достаточно вязкого раствора Р<sub>2</sub>А для равномерного распределения в нем ПСДК. Концентрация Р<sub>2</sub>А в толуоле составляла 60 %.

Условия полимеризации и свойства блок-сополимеров даны в табл. 2. Видно, что при продолжительности синтезов от 3 до 15 мин во всех случаях содержание жестких звеньев в блок-сополимерах совпадает с количеством соответствующих звеньев, введенных в синтез, что подтверждает практически полную конверсию Р<sub>2</sub>А.

Увеличение продолжительности полимеризации до 60–120 мин приводило к существенному снижению выхода (до 30 %) и ММ жесткого бло-

ка конечного продукта. Наряду с этим установлено образование циклических соединений  $P_2A$ ,  $P_4$ ,  $A_3$ , что было доказано методом тонкослойной хроматографии (табл. 2). Это подтверждает протекание процессов деструкции связи Si—O в жестком блоке образующегося сополимера, чему способствует значительная концентрация катиона калия, обладающего высокой катализической активностью в реакциях расщепления [9]. Зависимость выхода блок-сополимеров от продолжительности полимеризации показана на рис. 1. Полученные сополимеры представляют собой воскоподобные полуупрозрачные вещества, хорошо растворимые как в ароматических, так и хлорорганических растворителях.

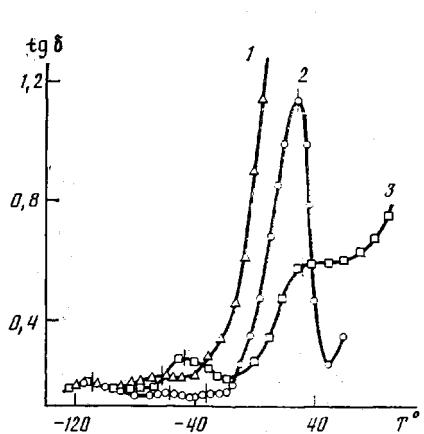


Рис. 2

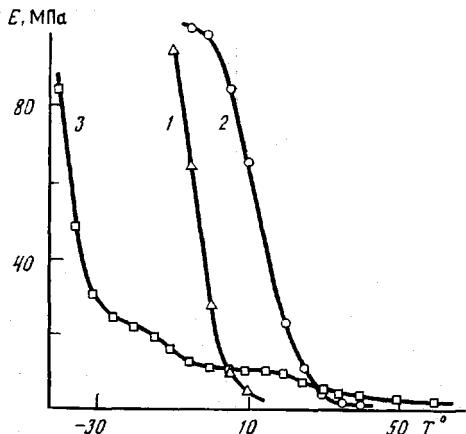


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$ . Здесь и на рис. 3 состав сополимеров  $m : (n/2) = 181 : 211$  (1),  $181 : 90$  (2) и  $181 : 41$  мол. % (3)

Рис. 3. Температурная зависимость динамического модуля упругости  $E$  для сополимеров различного состава

Фазово-агрегатное состояние синтезированных сополимеров состава  $m : (n/2) = 181 : 211$ ,  $181 : 90$  и  $181 : 40$  было изучено методом механической спектроскопии [10]. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  и динамического модуля  $E$  для образцов различного состава представлены на рис. 2 и 3.  $\alpha$ -переходы, обусловленные различной сегментальной подвижностью гибкого и жесткого блоков, наблюдаются при  $-110$  и  $30^\circ$  соответственно. Независимость температурного положения  $\alpha$ -перехода от ММ жесткого блока свидетельствует о достаточно высокой степени фазовой сегрегации в блок-сополимерах. Для образца с наибольшим относительным содержанием ПДМС ( $m : (n/2) = 181 : 41$ ) пик на кривой  $\text{tg } \delta$  при  $\sim -50^\circ$  связан с плавлением кристаллической фазы гибкого блока, которое заканчивается, как видно из данных по измерению динамического модуля (рис. 3, кривая 3), при  $\sim -35^\circ$ , что позволяет сделать заключение о достаточной чистоте ПДМС-фазы. Наличие других слабых переходов в области между двумя основными  $\alpha$ -переходами связано с существованием смешанных фаз, обусловленных химическим сродством гибких и жестких блоков. С уменьшением относительной доли жестких звеньев в сополимерах наблюдается переход от высокомодульных жестких составов к низкомодульным эластичным материалам в области температур выше температуры плавления ПДМС-блока, что иллюстрирует рис. 3. Жесткий блок не проявляет способности к кристаллизации.

Таким образом, кремнийорганические блок-сополимеры, содержащие жесткие силоксановые блоки, образованные из циклосилоксанов  $P_2A$ , об-

Таблица 2

**Условия синтеза и свойства трехблочных сополимеров структуры**  

$$\text{---}\{\text{---O(CH}_3\text{)}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si---[---O(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Si---]_2---\}}_{n/2}\text{---\{---O---Si(CH}_3\text{)}_2\text{---O---]_m\text{---}}$$
  

$$\text{---\{---[---Si(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{---O---]_2\text{---Si(C}_6\text{H}_5\text{)}(\text{CH}_3\text{)}\text{---O---}\}}_{n/2}\text{---}$$

Исходные соединения			Соотношение $n : n$ , мол.%	Время полиме- ризации, мин	Свойства блок-сополимеров						Выход $P_2A$ , $P_4$ , $A_3$ , вес. %			
ПСДК		$P_2A$ , моля			выход, %	$[\eta]$ , дл/г	$n$ , мол. %	расчетные характеристики блоков		жесткий				
$m$ , мол. %	$c$ , моля							$M$	$n/2$ , мол. %	$M$	$m$ , мол. %			
181	0,00017	0,0236	30 : 70	120	30	0,15	42,3	—	—	—	—	25		
181	0,00009	0,0128	30 : 70	15	77,5	0,25	70,9	38 100	215	13 400	181	—		
181	0,00011	0,0152	30 : 70	10	83,0	0,26	69,9	37 400	211	13 400	181	—		
181	0,00012	0,0072	50 : 50	60	55,0	0,19	35,0	—	—	—	—	20		
181	0,00016	0,0095	50 : 50	15	78,0	0,29	49,7	15 950	90	13 400	181	—		
181	0,00022	0,0043	76 : 24	10	81,0	0,21	24,5	5 150	29	13 400	181	—		
181	0,00027	0,0071	70 : 30	3	80,0	0,22	31,2	7 200	41	13 400	181	—		
450	0,00013	0,0083	70 : 30	7	85,0	0,30	29,8	17 100	97	33 200	450	—		
450	0,00004	0,0154	30 : 70	7	80,0	0,33	69,5	9 300	525	33 200	450	—		
650	0,00002	0,0186	70 : 30	7	80,0	0,35	29,5	24 300	126	48 100	650	—		
650	0,00003	0,0650	50 : 50	7	83,0	0,36	51,0	60 000	338	48 100	650	—		

ладают раздельной сегментальной подвижностью гибкой и жесткой фаз при  $-110$  и  $30^\circ$  соответственно. Невысокое значение температуры  $\alpha$ -перехода в области положительных температур накладывает ограничения на сферу применения невулканизированных блок-сополимеров и, по-видимому, как термоэластопласти последние трудно использовать. Однако их применение возможно в композициях в качестве термостойких компонентов благодаря высокой температуре начала термоокисления жесткого блока.

Олигодиметилсилоаны с концевыми силанолятными группами получали следующим способом. В колбе с мешалкой, обратным холодильником и насадкой Дина — Старка готовили 70%-ный раствор из 98,9 г (0,334 моля) октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) в безводном толуоле, добавляли 0,92 г (0,0164 моля) порошка KOH и смесь кипятили в токе сухого аргона с азеотропной отгонкой воды. Выделившуюся при реакции циклосилоксана и KOH воду отгоняли и замеряли в ловушке Дина — Старка. После выделения теоретического количества воды раствор кипятили еще 12 ч. Природу концевых групп олигомера ( $SiOK$  или  $SiOH$ ) исследовали с помощью реакций с магнийиодметилом и по ИК-спектрам. Обработка пробы конечной реакционной смеси реагентом Гриньара не приводила к выделению газа (метана), что указывало на отсутствие гидроксильных групп в структуре олигомера. Об этом же свидетельствовало отсутствие полос поглощения в области  $3500$ – $3700$   $\text{cm}^{-1}$  колебательных спектров. В продукте определяли содержание щелочи; задано 0,82 вес. % KOH, найдено 0,82 вес. % KOH. На основании изложенного выше получен олигомер структуры  $KO\{-(CH_3)_2SiO-\}_m-K$  с  $M=13\ 400$  ( $m=181$ ). Получение олигомеров с  $M=33\ 200$  и  $48\ 100$  осуществлялось аналогично.

Блок-сополимеры синтезировали по следующей методике. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, растворили 8,1 г (0,0152 г моля)  $P_2A$  в 8,2 мл толуола (60%-ный раствор). Раствор нагрели в токе аргона до  $70^\circ$ , добавили 2,45 мл 70%-ного раствора ПСДК в толуоле, содержащего 1,67 г (0,00011 моля) ПСДК и вели полимеризацию в течение 10 мин, после чего в реакционную смесь добавили 10 мл толуола в смеси с 0,001 г уксусной кислоты и продолжали перемешивание еще 10 мин. Полимер выделяли из раствора осаждением в этиловый спирт и сушили в вакууме при  $40$ – $60^\circ$ . Получили 8,1 г (83%) воскообразного полимера с характеристической вязкостью  $[\eta]_{\text{толуол}}^{25}=0,26$  дл/г. Соотношение жестких и гибких звеньев  $((n/2) : m)$ , определенное по УФ-спектрам (полоса поглощения 230–330 нм), составляло 211 : 181.

Выход и состав циклосилоксанов  $P_2A$ ,  $P_4$ ,  $A_3$  определяли методом ТСХ. Разделение проводили на силифолах (ЧССР) с люминесцентным индикатором. Хроматограммы проявляли в УФ-свете. Наилучшее разделение циклосилоксанов достигалось при использовании в качестве элюентов смесей гексан : ацетон = 2 : 1;  $r_f$  циклосилоксанов  $P_4$ ,  $P_2A$ ,  $A_3$  составляли 0,49, 0,58 и 0,68 соответственно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980.
2. Bostick E. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1969. V. 10. № 22. P. 877.
3. Bostick E. E. Pat. USA 3337497. 1967 // Chem. Abstrs. 1967. 82684w.
4. Южелевский Ю. А., Курлова Т. В., Каган Е. Г., Суворова М. В. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 2006.
5. Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Свойства кислородсодержащих соединений кремния. М., 1974. С. 24.
6. Gebhardt T., Lengejel B., Torok F. // Magyar kémikusok egyesülete tudományos folyóirata. 1961. V. 67. Р. 450.
7. Лайта З., Елинек М. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 4. С. 1739.
8. Курлова Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
9. Hyde J. F., Johnson O. K., Daudt W. H., Fleming R. T. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 5615.
10. Сидорович Е. А., Марей А. И. // Физические свойства эластомеров. Л., 1975. С. 97.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
20.IX.1986

УДК 541.64:547.39

## РОЛЬ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ В ФОРМИРОВАНИИ ЦЕПЕЙ- СУСПЕНЗИОННЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Шапиро Ю. Е., Буданов Н. А., Курыжова Л. В.,  
Куфирина А. Б., Куликова А. Е.

Суспензионная сополимеризация метакриловой кислоты (МАК) и ММА в настоящее время используется для получения акриловых щелочерасторвимых сополимеров различного назначения [1]. При этом важную роль играют диспергаторы и высаливающие агенты. В литературе мало сведений о влиянии дисперсионной среды на состав, микроструктуру и свойства получающихся суспензионных сополимеров [2, 3].

Вместе с тем спектроскопией ПМР одним из нас было замечено, что при эмульсионной сополимеризации структура слоя ПАВ на поверхности полимерно-монармерных частиц может влиять на характер формирования цепи сополимера [4–6]. В связи с этим интересно проверить возможное влияние дисперсионной среды на микроструктуру суспензионных сополимеров.

Цель настоящей работы – изучение микротактичности цепей суспензионных сополимеров ММА и МАК и характера чередования в них мономерных звеньев при проведении процесса сополимеризации в разных дисперсионных средах. В качестве метода анализа применена наиболее информативная для решения задач определения микроструктуры спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  [6–11].

Сополимеры получали суспензионной сополимеризацией 0,86 моля ММА и 1 моля МАК в стеклянной круглодонной колбе емкостью 1 л, снабженной пропеллерной мешалкой, холодильником, термометром. Для синтеза использовали свежеперегнанные мономеры ММА (ГОСТ 20370-74), МАК (ГОСТ 226-74), инициатор полимеризации – перекристаллизованный пероксид бензоила, высаливающий агент – сернико-кислый патрий (ГОСТ 4166–76). Диспергаторами служили водные растворы гидролизованного полиакрилонитрила (гипан, ТУ 6-01-166-74), поливинилового спирта марки 16/1 (ГОСТ 10779-78), полимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (I) со среднейязкостной  $\bar{M}_n=1,41 \cdot 10^5$  и аммонийной соли поли- $\alpha$ -фторакриловой кислоты (ПФАА) с характеристической вязкостью в 0,05 л. растворе хлористого калия 2,0 дл/г. Синтез осуществляли при соотношении мономерная смесь: дисперсионная среда = 1 : 4 и температуре  $80 \pm 2^\circ$ . Суспензионные сополимеры промывали водой и дважды переосаждали из водно-ацетоновых растворов водой.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре «Tesla BS-567A» при рабочей частоте 25,142 МГц в режиме фурье-преобразования при широкополосной шумовой развязке от ядер  $^1\text{H}$  (ширина полосы 1 кГц). Ширину импульса для оптимальной релаксации ядер выбирали равной 7 мкс, время прослушивания отклика 1,069 с,