

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXX

1988

№ 5

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.952:547.345

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГООРГАНОВИНИЛСИЛОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ АГЕНТОВ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И РАСТВОРИТЕЛЕЙ

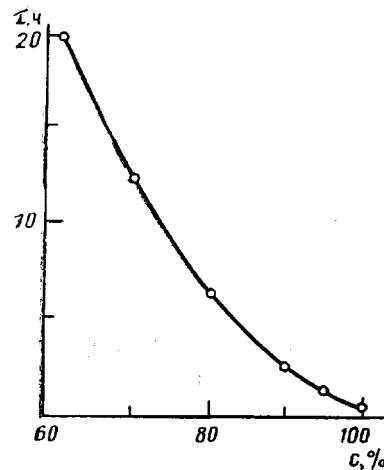
Терман Л. М., Хвойнова Н. М., Зислина С. С.

Олигоорганизовинилсилоксаны со статистическим распределением винильных групп могут быть использованы для получения полимеров и сополимеров, отличающихся высокой термостабильностью. При полимеризации олигоорганизовинилсилоксанов в массе под действием радикальных инициаторов образуются сетчатые полимеры. При этом, как было показано ранее [1], процесс протекает через стадию образования разветвленного растворимого полимера ( $\beta$ -полимера). Продолжая исследование процесса полимеризации олигоорганизовинилсилоксана (ОВС) и возможностей его регулирования, изучали влияние добавок агентов передачи цепи и растворителей на данный процесс.

ОВС получали методом гетерофункциональной поликонденсации метилфенилдихлорсилана и метилвинилдихлорсилана (при мольном соотношении 7 : 3) в избытке этилового спирта [2], содержание двойных связей в ОВС равно  $2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/г,  $M_w = 2500$ ,  $M_n = 800$ ,  $M_w/M_n = 3,1$ , средняя функциональность составляет 2,2. В качестве агентов передачи цепи (АПЦ) использовали свежеперегнанные додецилмеркаптан, метилдихлорсилан, диметилхлорсилан, триэтоксимеркаптосилан. Полимеризацию проводили в вакуумированных ампулах при  $125^\circ$ , инициатор — перекись дитрет-бутила (2 вес. % от количества ОВС). Нерастворимый полимер отделяли экстракцией  $CCl_4$  в аппарате Сокслета, растворимый полимер осаждали метанолом. Анализ двойных связей проводили методом озонирования на приборе АДС-3. Коэффициент набухаемости гель-фракции определяли в парах  $CCl_4$  за 24 ч. Анализ молекулярных масс осуществляли на универсальном жидкостном хроматографе ХЖ-1303. Детектор — дифференциальный проточный рефрактометр. Использовали две системы колонок, заполненных стирогелями фирмы «Уотерс» и прокалиброванных по полистирольным стандартам. Продукты полимеризации при небольших конверсиях анализировали на системе колонок с молекулярно-массовым пределом исключения до 30 000, а при глубоких конверсиях — на системе с пределом исключения до 500 000.

Все вещества, которые были использованы в качестве АПЦ, в той или иной степени воздействуют на процесс полимеризации ОВС в массе (табл. 1). При этом время начала гелеобразования возрастает, а образующийся нерастворимый полимер имеет больший коэффициент набухаемости (т. е. меньшую плотность сшивки) по сравнению с полимером,

образующимся за такое же время без добавок АПЦ. С повышением количества вводимого АПЦ наблюдается такая же зависимость, и в некоторых случаях (для триэтоксимеркаптосилана и метилдихлорсилана, взятых в количестве 5 молей на 1 моль инициатора) гель не образуется, но конверсия по двойным связям понижается и не превышает 30%. Растворимый



Зависимость времени начала гелеобразования  $t$  от концентрации с исходного раствора ОВС

исходного раствора, а выход гель-фракции практически от нее не зависит (~90%) (рисунок).

Продуктами полимеризации ОВС в растворах с начальной концентрацией ниже предельной являются растворимые разветвленные силоксановые полимеры, содержащие подвешенные двойные связи. Максимальная конверсия по двойным связям и молекулярная масса образующихся полисилоксанов, а также их полидисперсность увеличиваются тем значительнее, чем ближе концентрация исходного раствора к предельной (табл. 2).

Полимеризация в 50%-ном растворе в толуоле приводит к образова-

нию полимера, полученный в присутствии метилдихлорсилана, имеет  $M_w = 5 \cdot 10^3$ ,  $M_n = 1,3 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 3,8$ . При анализе методом ГПХ золь-фракций полимеров, полученных с добавлением АПЦ и без них, было замечено, что молекулярная масса  $\beta$ -полимера в присутствии АПЦ уменьшается, особенно на начальных стадиях полимеризации, что, очевидно, и приводит к увеличению времени начала гелеобразования.

При проведении полимеризации ОВС в растворе в толуоле или *m*-ксилоле структура образующегося полимера зависит от концентрации начального раствора. Если начальная концентрация ОВС в толуоле равна 50% или ниже, гелеобразование не наблюдается. При полимеризации в растворах с концентрацией выше предельной время начала образования геля быстро уменьшается с увеличением концентрации

Таблица 1

Полимеризация ОВС в присутствии агентов передачи цепи

Агент передачи цепи	Количество АПЦ (в молях на 1 моль инициатора)	Время начала гелеобразо- вания, мин	Выход гель- фракции за 6 ч, %	Коэффициент набухаемости гель-фракции
Без добавок Додецилмеркаптан	0	25	90	0,74
	1	36	83	1,14
	2	45	79	1,28
	5	180	55	1,68
Диметилхлорсилан	1	25	83	0,97
	2	30	68	1,81
	5	30	41	2,39
Метилдихлорсилан	1	25	79	1,40
	2	28	57	1,99
	5 *	—	—	—
Триэтоксимеркаптосилан	1	53	84	0,76
	2	90	75	1,14
	5 *	—	—	—

\* Гель не образуется.

Таблица 2

Характеристика продуктов полимеризации ОВС в растворах с концентрацией ниже предельной

Концентрация исходного раствора, %	Конверсия по двойным связям, % (за 40 ч)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
30	55	20	7	2,9
40	68	26	7	3,7
50	71	140	9	15,5

Таблица 3

Характеристика продуктов полимеризации ОВС в 50%-ном растворе в толуоле

Время, ч	Конверсия по двойным связям, %	Количество подвешенных двойных связей $N \cdot 10^4$ , моль/г	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
6	25	1,79	3,0
13	37	1,55	5,3
20	46	1,20	10,7
38	71	0,77	15,5

нию растворимых разветвленных полисилоксанов наиболее высокой молекулярной массы. Кинетика полимеризации характеризуется монотонным падением скорости. В ходе полимеризации количество подвешенных двойных связей в полимере уменьшается, а полидисперсность растет (табл. 3), т. е. интенсивно происходят реакции разветвления и циклизации.

Добавки АПЦ влияют на полимеризацию ОВС в растворе. Если в раствор ОВС с начальной концентрацией выше предельной добавить диметилхлорсилаан (1% от количества ОВС), то при полимеризации гель не образуется, однако при этом конверсия по двойным связям понижается.

Таким образом, показана возможность регулирования структуры образующихся полимеров при радикальной полимеризации ОВС. Введение АПЦ и растворителей вызывает сдвиг точки гелеобразования в сторону более глубоких конверсий или подавляет гелеобразование и приводит к образованию растворимых разветвленных полисилоксанов, содержащих подвешенные двойные связи. Эти полисилоксаны отличаются высокой реакционной способностью, они легко полимеризуются при нагревании на воздухе как под действием пероксидов, так и без них, а также могут участвовать в реакциях гидросилирирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Терман Л. М., Хвойнова Н. М., Макарова В. В., Юльчевская С. Д., Вяхирев А. К., Зислина С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 868.
2. Фихтенгольц В. С., Клейбанский А. Л., Ржензинская К. А. // Журн. общ. химии. 1957. Т. 27. № 11. С. 2984.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
9.III.1987