

УДК 541.64:547.1'128

© 1990 г. О. А. Шмелева, В. П. Милешкевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАВНОВЕСНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИМЕТИЛ- И МЕТИЛ(3,3,3-ТРИФТОРПРОПИЛ)
ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ**

Методом ПМР-спектроскопии и ГЖХ исследовано изменение состава и микроструктуры сополимеров, а также состава и выхода циклосилоксанов по мере протекания процесса равновесной анионной сополимеризации 1,3,5-триметил-1,3,5-три-*(3,3,3-трифторпропил)*циклотрисилоксана (Φ_3) с диметилциклосилоксанами. Показано, что после достижения равновесного выхода сополимера его микроструктура и состав циклов продолжают изменяться. Исходя из существенно более быстрой полимеризации Φ_3 в данной среде по сравнению с его гомополимеризацией, высказано предположение о промотирующей роли диметилциклосилоксанов.

Одним из методов получения сополимерных полиметил(3,3,3-трифторпропил)диметилциклосилоксанов является равновесная сополимеризация циклосилоксанов Φ_3 и диметилциклосилоксантами (D_n). В работах [1, 2] изучены образующиеся в процессе перегруппировки циклосилоксаны, число которых достигает 18. При одинаковом мольном содержании Φ - и D -звеньев в сополимере равновесный выход его составляет около 80%, в то время как равновесный выход гомополимеров D_n и Φ_n составляет порядка 85 и 10% соответственно; с количественным выходом гомополимер Φ_n образуется при неравновесной полимеризации Φ_3 , являющегося, подобно другим циклотрисилоксантам, напряженным циклом. Закономерности кинетики равновесного процесса Φ - D -сополимеризации ранее не исследованы. Нами изучена сополимеризация Φ_3 со смесью диметилциклосилоксанов состава $D_4 : D_5 : D_6 = 90 : 20 : 2$ (по массе) в присутствии 0,01 вес. % полиметил-*три-_с(3,3,3-трифторпропил)*силиксандиолята калия (ПСДК) при 140° в массе.

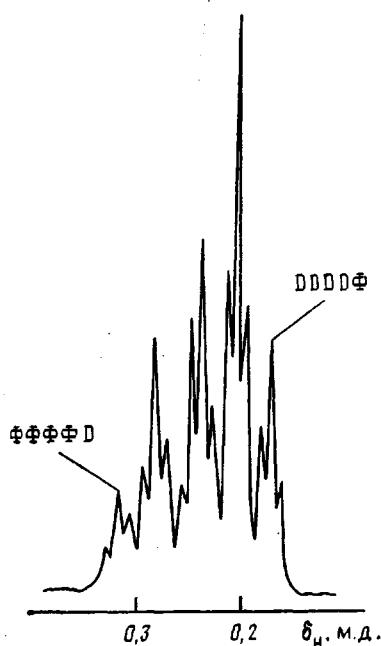
Для сополимеризации использовали товарную смесь диметилциклосилоксанов – деполимеризат (ГУ 38.103-8576) и Φ_3 с температурой кипения 104°/0,53 кПа, чистота по ГЖХ – 99,9%. Мономеры высушивали безводным Na_2CO_3 (ГОСТ 83-63).

В заданное время процесс сополимеризации прекращали, вводя в отобранную пробу реакционной массы сухую углекислоту. Сополимер высаждали из этилацетатного раствора пробы реакционной массы этиловым спиртом. Циклосилоксановую часть предварительно выделяли из этой же пробы с помощью дробной экстракции толуолом.

Состав сополимеров и их микроструктуру оценивали методом спектроскопии ПМР высокого разрешения на приборе «Brucker-270» [3]. Состав определяли по соотношению интенсивностей сигналов метильных протонов в D - и Φ -звеньях. В качестве характеристики изменения микроструктуры выбрали соотношение интенсивностей сигналов хорошо разрешаемых пентад $\Phi\Phi\Phi D(h_2)$ и $DDDD\Phi(h_{15})$ (рис. 1). Для получения параллельных данных о составе циклической части и об изменении во времени относительного содержания отдельных циклосилоксанов использовали метод ГЖХ с программированием температуры (жидкая фаза – каучук СКТФТ-50). Обсчет хроматограмм проводили методом внутренней нормализации без учета поправочных коэффициентов. Расхождения результатов ГЖХ-анализа в этом случае с данными ПМР-спектров для контрольных смесей составляло не более 10 отн. %.

В табл. 1 приведены данные по изменению выхода, брутто-состава и микроструктуры сополимеров, а также по изменению состава и выхода додекаорганилциклогексасилоксанов общей формулы $D_n\Phi_{8-n}$, образующихся по мере протекания процесса Φ , D -сополимеризации. Соответствующие данные, касающиеся тетра-($D_n\Phi_{4-n}$) и пента-($D_n\Phi_{5-n}$) циклосилоксанов, представлены на рис. 2. Во всех случаях циклотрисилоксаны $D_n\Phi_{3-n}$, вклю-

Рис. 1. Сигналы метильных протонов ПМР-спектра (2 вес.% в дейтероацетоне) Ф-Д-сополимера, полученного равновесной сополимеризацией



чая исходный Φ_3 , обнаруживаются в реакционных смесях только в незначительных количествах при их суммарном содержании не более 2 вес.%.

Из приведенных данных видно, что уже в течение первой минуты процесса сополимеризации полностью расходуется исходный циклотрисилоксан Φ_3 , который превращается в полимер и циклотетрасилоксан Φ_4 . Внешне это проявляется как немедленное после введения катализатора выпадение из исходной гомогенной смеси циклосилоксанов вязкого полимера, растворяющегося затем в течение 10–20 мин в общей массе.

При этом начальный выход полимера превышает равновесный выход для гомополимера Φ_n , вследствие чего в дальнейшем в течение некоторого времени происходит снижение содержания полимера в реакционной среде за счет деполимеризации с образованием новых количеств циклосилоксанов Φ_4 и Φ_5 . С самого начала в составе полимера имеется некоторое количество звеньев D, по-видимому, за счет участия в сополимеризации исходного циклотрисилоксана D_3 в следовых количествах, присутствующего в товарной смеси D-циклов. По мере протекания сополимеризации происхо-

Таблица 1
Динамика равновесной сополимеризации Φ_3 и D_n

Продолжительность процесса, мин	Выход сополимера, %	Характеристики сополимера		Состав и содержание циклосилоксанов, вес.%			
		мольное соотношение D/Φ	микроструктура h_{15}/h_2	Φ_2D_4	Φ_3D_3	Φ_4D_2	Φ_5D
1	56,3	0,10	0,077	0	0	0	0,5
6	—	0,12	0,068	0	0	0	—
10	49,5	0,22	0,068	0	0	0	0,6
25	42,5	0,48	0,089	0	0	0	0,8
45	47,7	—	—	0	0	0,3	0,8
60	—	—	—	0	0,2	1,3	1,3
90	58,6	—	—	0	—	1,2	1,3
115	84,7	—	—	0	1,3	2,0	1,3
150	78,7	0,79	0,68	0,5	2,1	2,1	—
300	77,1	—	—	0,5	2,5	1,9	1,3
900	—	—	—	1,7	2,2	2,2	—
1200	—	—	0,93	2,0	3,2	3,7	—
2520	—	0,93	1,05	1,4	4,2	3,7	1,2
2760	—	0,91	—	1,3	2,9	2,1	—

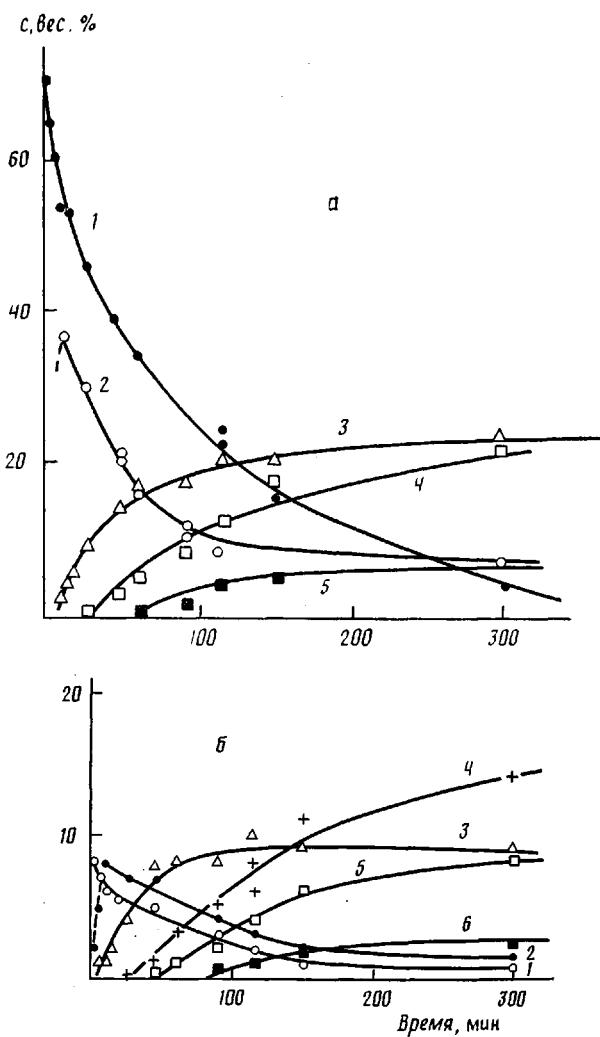


Рис. 2. Кинетика образования или расходования в процессе равновесной Ф-Д-сополимеризации тетрацикlosилоксанов (а) и пентацикlosилоксанов (б). а: 1 – D₄, 2 – F₄, 3 – F₃D, 4 – F₂D₂, 5 – F₃D₃; б: 1 – D₅, 2 – F₅, 3 – F₄D, 4 – F₃D₂, 5 – F₃D₃, 6 – F₄D

дит активное расходование цикла D₄, увеличивается содержание звеньев D в сополимере, начинается заметный рост содержания разнозвездных пентад в структуре сополимера, а также ассортимента и содержания разнозвездных циклосилоксанов в низкомолекулярной части реакционной смеси. Параллельно с повышением содержания D-звеньев в молекулах сополимера увеличивается выход последнего, достигая примерно через 2 ч после начала процесса предельного значения порядка 80%, характерного для равновесного содержания эквимольного Ф-Д-сополимера. Однако в это время еще продолжается изменение состава и микроструктуры сополимера, а также изменение относительного содержания различных циклосилоксанов. Общее равновесие в системе устанавливается в данных условиях более 5 ч. Равновесный состав как сополимера, так и смеси циклов в пределах 10 мол. % отвечает мольному составу звеньев в исходной смеси циклосилоксанов.

В определенной мере состав и микроструктура образующегося сополимера отражаются в динамике образования различных циклосилоксанов в реакционной смеси. В начале процесса в значительном количестве обнаруживаются лишь исходные циклы D₄ и D₅, а также продукты перегруппировки исходного F₃ – циклы F₄ и F₅. Последовательность образования разнозвездных циклосилоксанов независимо от размера циклов определя-

Таблица 2

Равновесный состав циклосилоксанов при Ф-Д-сополимеризации

Цикл	Содержание цикла в равновесной смеси, мол. %	Цикл	Содержание цикла в равновесной смеси, мол. %
D ₄	0	Φ ₂ D ₃	7,9
ΦD ₃	9,7	Φ ₃ D ₂	10,2
Φ ₂ D ₂	25,2	Φ ₄ D	6,8
Φ ₃ D	21,4	Φ ₅	1,3
Φ ₄	7,4	Φ ₂ D ₄	1,1
D ₅	0	Φ ₃ D ₃	2,8
ΦD ₄	3,5	Φ ₄ D ₂	1,9
		Φ ₅ D	0,8

Таблица 3

Равновесная перегруппировка Φ₃
(ПСДК, 140°)

Продолжительность процесса, мин	Содержание циклов, вес. %			
	Φ ₃	Φ ₄	Φ ₅	Φ ₆
1	43,2	37,7	16,4	2,7
3	22,6	55,9	27,1	5,3
7	11,3	58,6	26,3	3,8
15	21	56,8	36,1	6,8
30	0	58,5	36,3	5,2
60	0	62,9	30,9	6,1

ется числом D-звеньев в их молекулах: через 2–6 мин от начала процесса появляются циклосилоксаны с одним звеном D, через ~25 мин — с двумя D-звеньями, через 45 мин и позднее — с тремя-четырьмя D-звеньями. Поскольку разнозвенные циклосилоксаны в данном процессе могут образоваться только в результате деполимеризации формирующегося сополимера, можно сделать вывод, что на начальных этапах в молекулах сополимера D-звенья распределены среди Φ-звеньев преимущественно единично, а наличие D—D и более длинных последовательностей диметилсилоксановых звеньев становится заметным лишь при значительном общем содержании D-звеньев в составе сополимера. Это подтверждается также из соотношений интенсивностей пентад h_{15}/h_2 (табл. 1).

Относительный массовый состав циклов тетра- : пента- : гексасилоксанов при равновесии равен 53 : 36 : 9, что соответствует литературным данным [4, 5]. Равновесный мольный состав циклосилоксанов приведен в табл. 2. Как видно, во всех группах циклосилоксанов в подавляющем количестве образуются соединения с равным или близким к равному содержанием разных звеньев. Сохранение гомозвенных циклодиметилсилоксанов в данной системе оказывается термодинамически невыгодным и они в процессе сополимеризации расходуются полностью, в то время как некоторое количество гомозвенных фторсодержащих циклов Φ₄ и Φ₅ в равновесной смеси остается.

По характеру участия в процессе перегруппировки циклосилоксаны могут быть подразделены на несколько групп: те, которые только расходуются (Φ₃, D₃, D₄, D₅); те, которые сначала образуются, а затем их содержание падает до равновесного (Φ₄ и Φ₅); и все остальные, содержание которых только возрастает, достигая равновесного значения. При этом большинство пентамеров и тем более гексамеров выходит на равновесное содержание медленнее, чем тетрамеры. Скорость приближения к равновесному состоянию увеличивается при увеличении содержания в молекулах соответствующих мономеров фторсилоксановых звеньев. Это связано, по-видимому, с ростом индуктивного эффекта заместителей, который приводит к облегчению разрыва силоксановых связей анионным катализатором.

Для уточнения роли диметилсилоксанов в изучаемом процессе сополимеризации изучена гомополимеризация Φ_3 в тех же условиях.

Как видно из сравнения данных табл. 3 и 1, при гомополимеризации Φ_3 равновесие в системе устанавливается значительно быстрее (примерно за 60 мин), а равновесная смесь циклов состоит из тетрамера, пентамера и гексамира приблизительно в тех же соотношениях. Существенное отличие заключается в том, что при гомополимеризации исходный Φ_3 расходуется значительно медленнее, чем при сополимеризации его с D_n . Найденное из табл. 3 и приведенное с учетом половинного порядка по катализатору [6] к концентрации ПСДК (0,007 вес. %) значение константы скорости перегруппировки Φ_3 составляет $0,7 \text{ мин}^{-1}$, в то время как значение константы скорости превращения Φ_3 в случае его сополимеризации с циклами D_n (исходя из его полной конверсии за 1 мин) можно оценить как не менее 7 мин^{-1} . По всей вероятности, в последнем случае за счет протекания процесса в среде донорного растворителя, которым можно считать смесь диметилсилоксанов, ускорение реакции происходит в результате сольватации анионного катализатора D-циклами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Фролов В. Н., Клебанский А. Л. // Химия гетероцикл. соед. 1968. № 1. С. 30.
2. Каган Е. Г., Южелевский Ю. А. // Химия гетероцикл. соед. 1968. № 4. С. 635.
3. Баратова Т. Н., Милешкевич В. П., Шмелева О. А. Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. Рига, 1986. С. 339.
4. Южелевский Ю. А., Соколов В. В., Тагиева Л. А., Каган Е. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 2. С. 95.
5. Brown G. F., George Gr., Slusarczuk M. G. // J. Amer. Soc. 1965. V. 87. № 4. P. 931.
6. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Коган Э. В., Клебанский А. Л., Никифорова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 7. С. 1539.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
29.09.89

O. A. Shmeleva, V. P. Mileshkevich

REGULARITIES OF EQUILIBRIUM COPOLYMERIZATION OF DIMETHYL- AND METHYL(3,3,3-TRIFLUOROPROPYL) CYCLOSILOXANES

Summary

The change of the composition and microstructure of copolymers and of the composition and yield of cyclosiloxanes in the course of equilibrium anionic copolymerization of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-tris-(3,3,3-trifluoropropyl)cyclotrisiloxane (F_3) with dimethylcyclosiloxanes has been studied by PMR-spectroscopy and GLC methods. After attaining of the equilibrium yield of a copolymer its microstructure and cycles composition are shown to continue to change. The essentially faster polymerization of F_3 in the medium under study comparing with its homopolymerization is explained with the aid of an assumption about the promoting role of dimethylcyclosiloxanes.