

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) 32

1990

№ 2

УДК 541(64+24) : 543.544 : 547.1'128

© 1990 г. Г. Г. Карташева, Е. Г. Эренбург, В. Ф. Гридина,  
А. Ю. Иванов, В. Д. Лобков, Н. И. Сергеева

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СОСТАВОВ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕРРАСИЛОКСАНА И $\alpha$ -, $\omega$ -ДИГИДРОКСИПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА МЕТОДОМ ДВУХДЕТЕКТОРНОЙ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Изучено изменение среднего состава и ММР диметилметилфенилсилооксанового сополимера в процессе его получения под действием щелочного катализатора взаимодействием октаметилциклотрасилюксана и  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиполиметилфенилсилооксана, зависимость состава сополимера от ММ, а также изменение состава и количества присутствующих в реакционной смеси циклических продуктов. Применение метода двухдетекторной ГПХ позволило установить, что с наибольшей скоростью с самого начала процесса происходит расщепление исходного олигомера с образованием фенилсодержащих циклосилюксанов, одновременно идет сополимеризация октаметилциклотрасилюксана и вновь образованных циклов с нерасщепленными остатками олигомера и перераспределение звеньев. Равновесное распределение метилфенилсилооксановых звеньев и равновесие циклы – полимер достигаются через 4 ч после начала реакции. Характер изменения ММР сополимера указывает на наличие в олигомере некоторого количества трифункциональных молекул.

Известно, что при анионной полимеризации циклосилюксанов как в исходных циклических, так и в образующихся линейных соединениях могут активно протекать реакции расщепления связи Si–O, приводящие к процессам внутри- и межцепного обмена [1, 2]. В связи с этим свойства полиорганосилюксанов, молекулы которых содержат звенья с различными заместителями при атоме кремния, существенно зависят от степени достижения равновесного распределения всех элементов молекулярной структуры сополимера – ММР, распределения по составу (композиционного распределения (КР)) и распределения звеньев вдоль цепи.

Если компоненты сополимера различаются по двум детектируемым параметрам, то для таких сополимеров уникальную возможность исследовать закономерности установления равновесного КР дает метод двухдетекторной ГПХ.

В настоящей работе этим методом было исследовано изменение среднего состава и ММР диметилметилфенилсилооксанового сополимера в процессе его получения под действием щелочного катализатора взаимодействием октаметилциклотрасилюксана D<sub>4</sub> и  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиполиметилфенилсилооксана, зависимость состава сополимера от молекулярной массы, а также изменение состава и количества присутствующих в реакционной смеси циклических продуктов: исходных D<sub>4</sub> и циклосилюксанов, образующихся в процессе полимеризации с участием метилфенилсилооксановых звеньев.

Насколько нам известно, такого рода данные в литературе отсутствуют.

Для синтеза использовали промышленный D<sub>4</sub>, выпускаемый по ТУ 38.103-85-76, и олигомер, полученный щелочным гидролизом метилфенилдиоксилана (ТУ 6-02-629-75), с содержанием OH-групп по данным ИК-спектроскопии 0,5 вес.%,

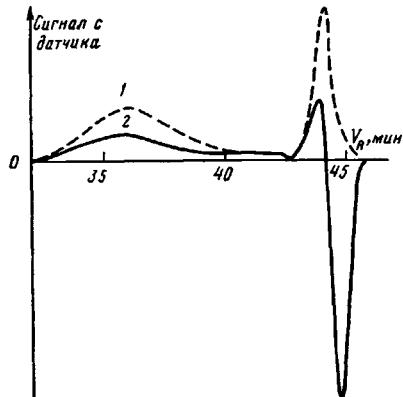


Рис. 1. Характерный вид хроматограммы пробы: 1 – УФ-детектор, 2 – рефрактометр

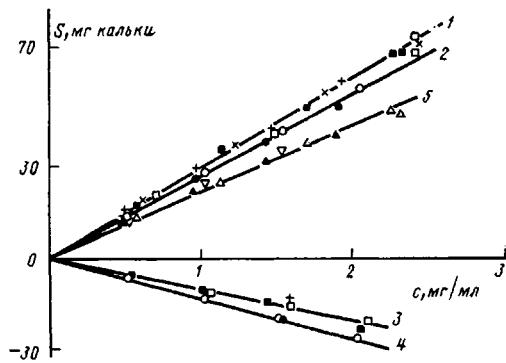


Рис. 2. Определение удельной чувствительности рефрактометра (1–4) и спектрофотометра (5). 1 – ПМФС. 2 – А<sub>3</sub>. 3 – ПДМС. 4 – D<sub>4</sub>. 5 – ПМФС+А<sub>3</sub>

$n_D^{20} = 1,5530$ , значениями средних ММ, по данным ГПХ, равными  $\bar{M}_n = 6,2 \cdot 10^3$ ,  $\bar{M}_w = 8,1 \cdot 10^3$  и содержанием циклических продуктов 3,5 вес.%.

По ходу процесса полимеризации было отобрано и проанализировано 11 проб, начиная с 5 мин и до 24 ч от момента ввода катализатора.

Исследование проводили с помощью гель-хроматографа фирмы «Вотерс» (модель 150C), снабженного колонками марки ультрастригель  $10^8$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  Å, в соединении со спектрофотометром фирмы «Вотерс» (модель 481), так что для каждого образца после выхода из колонок одновременно с изменением показателя преломления фиксировали изменение интенсивности поглощения в ультрафиолетовой области спектра ( $\lambda = 270,5$  нм). В качестве растворителя использовали хлороформ.

Характерная хроматограмма представлена на рис. 1, где для наглядности базовая линия и момент ввода пробы для обоих детекторов совмещены.

Хроматограммы имеют вид, свойственный, как это показано в ряде работ (например, работы [3, 4]), полисилоксанам: кроме широкого пика линейного полимера имеется отдельный узкий пик, обусловленный наличием циклосилоксанов с малым числом звеньев, в основном циклотетрасилоксанов, минимум в месте выхода циклов с числом звеньев 10–12, а также длинный низкомолекулярный «хвост», состоящий из макроциклов, размеры которых могут достигать сотен звеньев.

Соотношение площадей под пиками спектрофотометрической и рефрактометрической кривых и сложный характер кривых в области выхода циклосилоксанов связаны с тем обстоятельством, что инкременты показателя преломления (разности показателей преломления полимера и растворителя) для полидиметил- и полиметилфенилсиликсанов противоположны по знаку.

Методика обработки хроматограмм основана на представлениях, описанных в работе [5].

Для двойного сополимера ординаты хроматограмм, зарегистрированных обоими детекторами  $h_p$  и  $h_\Phi$ , и соответственно площади под пиком  $S_p$  и  $S_\Phi$  связаны с концентрациями компонентов соотношениями

$$h_{i,p} = \alpha_{1,p}c_{1,i} + \alpha_{2,p}c_{2,i} \quad (1a)$$

$$h_{i,\Phi} = \alpha_{1,\Phi}c_{1,i} + \alpha_{2,\Phi}c_{2,i} \quad (1b)$$

$$S_p = \alpha_{1,p}c_1 + \alpha_{2,p}c_2 \quad (1v)$$

$$S_\Phi = \alpha_{1,\Phi}c_1 + \alpha_{2,\Phi}c_2, \quad (1g)$$

где  $c_{1,i}$ ,  $c_{2,i}$  – концентрации компонентов в  $i$ -й точке хроматограммы;  $c_1$ ,  $c_2$  – суммарные концентрации компонентов в пробе;  $\alpha_{1,p}$ ,  $\alpha_{2,p}$ ,  $\alpha_{1,\Phi}$ ,  $\alpha_{2,\Phi}$  – удельные чувствительности обоих детекторов к компонентам сополимера. Отсюда, зная коэффициенты  $\alpha$ , можно рассчитать как концентрации компонентов в любой точке хроматограммы, так и их суммарные концентрации в пробе.

Для определения коэффициентов  $\alpha$  использовали следующие гомополимеры, моделирующие разные компоненты реакционной смеси: ПДМС, полиметилфенилсиликсан (ПМФС), D<sub>4</sub> и trimethyltrifenylicyclotrisiloxane (A<sub>3</sub>). Растворы каждого образца при строго определенной концентрации пропускали через гель-хроматограф. Путем взвешивания переведенной на кальку и вырезанной хроматограммы характеризовали площадь под пиком и строили зависимость  $S$  от концентрации. При этом коэффициенты  $\alpha$ , определяемые как наклоны соответствующих прямых, имеют

размерность  $\frac{\text{мг кальки}}{\text{мг/мл}}$ . Такой способ характеристики площади под пиком (вместо суммирования ординат) представляется удобным, когда речь идет о суммарных кон-

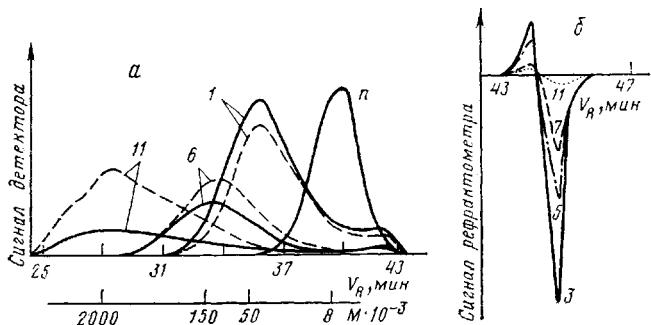


Рис. 3. Хроматограммы полимерной (а) и циклической (б) частей проб, взятых по ходу синтеза. Цифры у кривых соответствуют номерам проб. время взятия пробы приведено в таблице. а: штриховые линии – УФ-детектор, сплошные – рефрактометр, п – олигомер

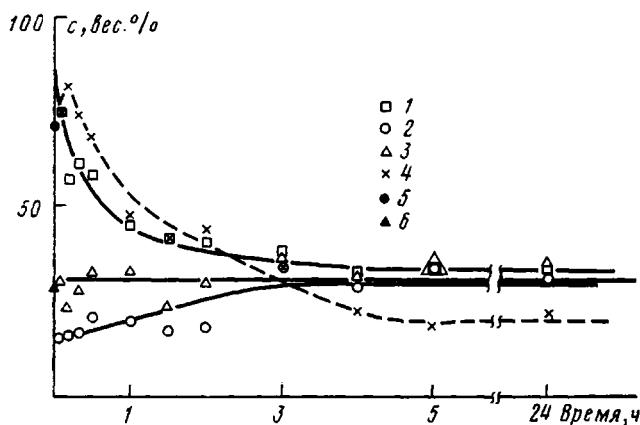


Рис. 4. Содержание с МФ-звеньев в полимерной (1) и в циклической части пробы (2), в пробе (3), а также содержание циклов в пробе (4). исходное содержание циклов (5) и МФ-звеньев (6)

концентрациях и особенно в случае узких пиков (цикlosилоксаны); при расчете состава сополимера в отдельно взятой точке хроматограммы условность единиц изменения  $\alpha$  не имеет значения.

Результаты измерения  $S_p$  и  $S_\phi$  при различных концентрациях гомополимеров представлены на рис. 2. Разные значки на одной прямой обозначают разные образцы одного гомополимера. Как и следовало ожидать, значения  $\alpha_p$  расположились в соответствии с величиной и знаком инкрементов показателя преломления гомополимеров, а значения  $\alpha_\phi$  одинаковы для обоих фенилсодержащих гомополимеров. К ПДМС спектрофотометр нечувствителен, т. е.  $\alpha_{2\phi}=0$ , что существенно упрощает и уточняет расчеты, позволяя определять концентрацию метилфенилсилоксановых звеньев непосредственно из спектрофотометрической кривой по уравнению (1г)

$$c_1 = S_\phi / \alpha_{1\phi}$$

Отсюда по уравнению (1в) имеем

$$c_2 = \frac{S_p - \alpha_{1p} \frac{S_\phi}{\alpha_{1\phi}}}{\alpha_{2p}}$$

При расчете, как для ординат (и соответственно площадей) рефрактометрических хроматограмм, так и для коэффициентов  $\alpha_p$  необходимо учитывать знак.

Таким образом были рассчитаны: 1) концентрации диметил- и метилфенилсилоксановых звеньев как в циклической, так и в полимерной час-

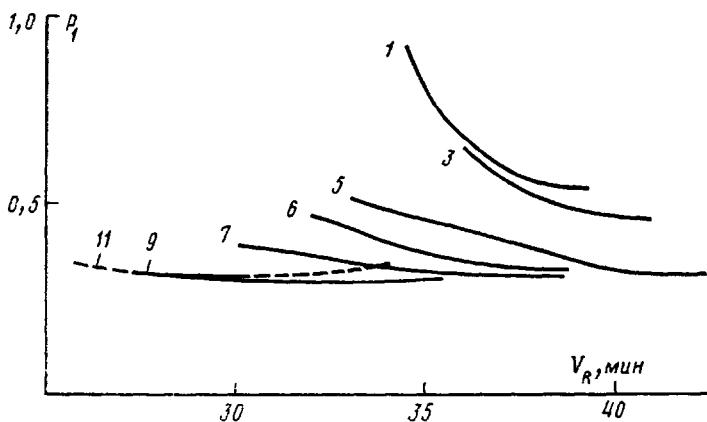


Рис. 5. Зависимость состава от ММ в полимерной части пробы.  
Номера кривых соответствуют номерам проб в таблице

тях пробы (мг/мл); 2) содержание метилфенилсилоксановых (МФ) звеньев в циклической и в полимерной частях пробы  $P_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$  (вес %);

3) суммарное содержание циклосилоксанов в пробе (вес %); 4) доля МФ-звеньев в циклической части пробы от общего их количества в системе (вес %); 5) состав молекулярных цепей в зависимости от их молекулярной массы для всех проб (вес %).

На рис. 3 представлены зафиксированные обоими датчиками хроматограммы полимерной и циклической частей реакционной смеси в разное время по ходу синтеза. Из рисунка отчетливо видно перераспределение состава циклических продуктов и смещение полимерной части в высокомолекулярную область.

Результаты расчета суммарных составов полимерной и циклической частей проб представлены на рис. 4, из которого следуют такие заключения.

Суммарное содержание циклосилоксанов в полимеризационной смеси в течение первых 10 мин не только не убывает, но даже несколько увеличивается. В то же время в полимерной части уже через 5 мин содержится 25 вес.% диметилсилоксановых звеньев, а в циклах содержится ~15 вес.% метилфенилсилоксановых звеньев, что составляет ~40% от всех введенных в систему в виде олигомера МФ-звеньев.

В дальнейшем содержание МФ-звеньев в полимере уменьшается, а в циклической части возрастает, достигая предела через 4 ч после начала полимеризации. При этом суммарное содержание циклосилоксанов в системе составляет 20%, а рассчитанный состав их равен 32% МФ-звеньев, что в пределах 3% совпадает с составом, заданным при синтезе (114,2 г олигомера и 282,0 г D<sub>4</sub>).

На рис. 5 представлены зависимости состава молекулярных цепей от их ММ (от элюируемого объема). Видно, что в начале процесса МФ-звеньями существенно обогащены наиболее высокомолекулярные цепи, что, по-видимому, связано с присутствием в этих цепях нерасщепленных фрагментов исходного олигомера, а к моменту достижения равновесия зависимость состава от ММ практически исчезает.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы о характере исследуемого процесса. С наибольшей скоростью с самого начала происходит расщепление исходного олигомера с образованием фенилсодержащих циклов, одновременно идет сополимеризация D<sub>4</sub> и вновь образованных циклов с нерасщепленными остатками олигомера и межцепной обмен, приводящий к перераспределению МФ-звеньев в цепях. Высокая скорость расщепления исходного олигомера, очевидно, является следствием того, что под действием щелочного катализатора проходит преимущественное расщепление связи Si—O в звеньях, содержа-

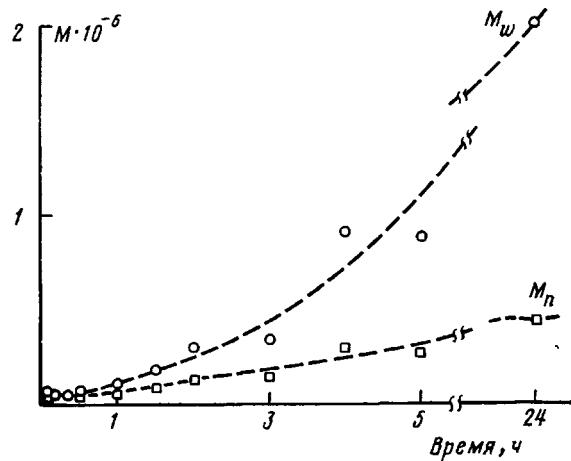


Рис. 6. Зависимость ММ сополимера от времени синтеза

щих фенильную группу в качестве заместителя при атоме кремния [1, с. 160]. Равновесное распределение устанавливается в принятых условиях через 4 ч после начала процесса, как и равновесие циклы — полимер; после этого продолжается лишь увеличение ММ сополимера.

ММР цепной части полимера было рассчитано приближенно с помощью универсальной калибровки гель-хроматографа с использованием полистирольных стандартов фирмы «Вотерс» и уравнения Марка — Куна — Хаувинка для ПДМС в толуоле. При этом низкомолекулярный хвост распределения, связанный, как указано ранее, с наличием макроциклов, в расчет не принимали, а поправка на искажение хроматограммы в связи с различной чувствительностью рефрактометра к компонентам сополимера [5], оказалась несущественной: даже для пробы 1, для которой наблюдается наибольшее изменение состава с молекулярной массой, поправка составила 17–18% для  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_z$  и 5% для  $\bar{M}_n$ . Результаты расчета ММР представлены в таблице.

Несмотря на отмеченную приближенность расчета, он позволил обнаружить некоторые важные особенности изменения ММР исследованных сополимеров. Как следует из рис. 6, по ходу процесса увеличивается как  $\bar{M}_w$ , так и  $\bar{M}_n$  сополимера, однако с течением времени рост  $\bar{M}_n$  существенно замедляется, между тем как значение  $\bar{M}_w$  (а также  $\bar{M}_z$ ) продолжает заметно увеличиваться.

Медленное увеличение  $\bar{M}_n$ , указывающее на уменьшение числа макромолекул в системе, уже после установления равновесия по всем элементам структуры сополимера, очевидно, связано с процессом поликонденсации. В согласии с данным предположением находится и замедление этого роста со временем по мере уменьшения числа концов и увеличения вязкости системы.

#### Молекулярные параметры исследованных проб

Проба, №	Время синтеза	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	K	$\rho \cdot 10^4$
1	5 мин	75	45	25	1,8	—
2	10 мин	50	30	16	1,9	—
3	20 мин	50	30	18	1,7	—
4	30 мин	80	45	25	1,8	—
5	1 ч	170	95	50	1,9	—
6	1,5 ч	310	170	80	2,1	1,2
7	2 ч	660	290	120	2,4	1,5
8	3 ч	700	335	130	2,6	1,2
9	4 ч	1915	915	295	3,1	1,1
10	5 ч	1785	880	265	3,3	1,4
11	24 ч	4390	2020	435	4,6	1,2

Кроме того, возрастание  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_z$  при слабом изменении  $\bar{M}_n$ , по-видимому, указывает на наличие разветвленности в молекулярных цепях.

Причиной возникновения разветвленности в исследованной системе может быть присутствие незначительного количества трифункциональных молекул в исходном олигомере. Мы попытались определить это количество на основании известных теоретических работ [6, 7], в которых установлена связь между числом разветвлений, молекулярной массой и шириной ММР в полимере с хаотически распределенными трифункциональными узлами разветвления и наиболее вероятным первичным ММР (под первичным распределением обычно имеют в виду ММР, которое имел бы полимер, полученный в аналогичных условиях, но в отсутствие трифункциональности).

Полученные результаты представлены в последней графе таблицы в виде отношения числа точек ветвления, или числа разветвленных звеньев, к общему числу мономерных звеньев  $\rho$ .

Интересно отметить, что по ходу процесса при значительном расширении ММР и увеличении значений  $\bar{M}_w$  практически на порядок не наблюдается тенденции к увеличению степени разветвленности. Таким образом, характер изменения ММР, очевидно, находится в согласии с высказанным предположением о том, что причиной его расширения является наличие трифункциональных молекул в исходном олигомере.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск, 1976. С. 144.
2. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М., 1975. С. 191.
3. Фюри П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. С. 407.
4. Wright P. V. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 1. P. 51.
5. Несторов В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1330.
6. Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 45; 1944. V. 12. P. 125.
7. Schulz A. R. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 12. P. 4211.

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

Поступила в редакцию  
05.08.88

G. G. Kartasheva, Ye. G. Erenburg, V. F. Gridina, A. Yu. Ivanov,  
V. D. Lobkov, N. I. Sergeeva

#### STUDY OF THE CHANGE OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION AND COMPOSITIONS OF LINEAR AND CYCLIC PRODUCTS OF COPOLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRAISILOXANE AND $\alpha$ , $\omega$ -DIHYDROXYPOLYMETHYLPHENYLSILOXANE BY TWO-DETECTOR GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY METHOD

#### Summary

The change of the average composition and MMD of dimethylphenylsiloxane copolymer in the course of its synthesis under the action of the alkaline catalyst as a result of interaction of octamethylcyclotetrasiloxane and  $\alpha$ , $\omega$ -dihydroxypolymethylphenylsiloxane, the dependence of copolymer composition on MM and the change of the composition and amount of cyclic products in the reaction mixture have been studied using the two-detector GPC method. From beginning of the process splitting of the initial oligomer resulting in formation of phenyl-containing cyclic siloxanes proceeds with the highest rate. Simultaneously the copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane and freshly formed cycles with unsplitted oligomer residues and redistribution of units proceed. The equilibrium distribution of methylphenylsiloxane and cyclic-polymer equilibrium are attained within 4 hours after beginning of the reaction. The character of the change of MMD of a copolymer points out the existence of some amount of trifunctional molecules in a copolymer.