

УДК 541.64 : 547.4'128

© 1990 г. И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина, Н. В. Перцова,
И. А. Ронова, В. А. Быльев, Е. П. Лебедев

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛДИЭТИЛСИЛОКСАНОВ

В работе рассмотрено влияние количества трифункциональных примесей в исходных продуктах синтеза полидиметилдиэтилсилоксанов на молекулярные и гидродинамические параметры сополимерной системы. С помощью метода светорассеяния растворов полидиметилдиэтилсилоксанов в широком диапазоне углов и концентраций установлено наличие разветвленных макромолекул и микрогелей, размеры и количество которых определяются содержанием разветвляющего агента. Полученные данные подтверждены результатами измерений спектров мутности растворов полимеров. Присутствие разветвленных микроструктур зафиксировано в сополимерах независимо от природы исходных компонентов и способа синтеза.

Исследовали полидиметилдиэтилсилоксаны — статистические сополимеры, содержащие 8 мол. % диэтилсилоксановых звеньев. Интерес к таким сополимерам определяется тем, что каучуки на их основе обладают достаточно высокой морозостойкостью [1]. Значительную долю промышленно выпускаемых полидиметилсилоксановых эластомеров такого состава используют в качестве демпферных сред. При этом существенное значение имеет стабильность реологических характеристик сополимеров, а также их морозостойкость. На практике, однако, отмечается невоспроизводимость этих показателей от партии к партии, причины которой не всегда ясны, что затрудняет оперативную корректировку технологического режима. Несомненно, определяющую роль при получении сополимеров со стабильными вязкостными свойствами должно играть качество исходного сырья, однако до сих пор не ясно, в какой мере этот фактор отражается на свойствах целевого продукта.

В настоящей работе изучено влияние ряда факторов (метода синтеза, природы и степени чистоты исходного сырья) на молекулярно-массовые и гидродинамические параметры сополимерной системы, ее микроструктуру, а также на проявление кристаллизации.

Объекты исследования были получены как путем катионной сополимеризации продуктов согодролиза диметил- и диэтилдихлорсиланов в среде деполимеризата (смесь циклов D₃, D₄ и D₅) (табл. 1, полимеры К-1 — К-5), так и путем анионной сополимеризации диметил- и диэтилцикlosилоксанов (инициатор — KOH) в различном временном режиме (табл. 1, образцы А-1 — А-4).

Образцы К-1 и К-2 получены в производственных условиях [2], а образцы К-3 — К-5 и А-1 — А-4 лабораторным путем [3]. Исходные компоненты имели следующую степень чистоты: диметилдихлорсилан — 99,8% (0,07 вес.% примеси метилтрихлорсилана); диэтилдихлорсилан — 99,6% (0,1 вес.% примеси этилтрихлорсилана) и 0,4 вес.% примеси этилвинилдихлорсилана; деполимеризат содержал 70,3—71,1 вес.% тетрамера и следовые количества три- и тетрафункциональных примесей. При синтезе образцов К-3 — К-5 в реакционную смесь дополнительно вводили трифункциональный компонент — метилтрихлорсилан в количестве 0,1—0,4 вес.%. Чистота исходных циклосилоксанов при синтезе образцов А-1 — А-4 находилась в пределах чистоты дихлорсиланов.

Для исследования применяли метод ГПХ (прибор ХЖ-1302). В качестве рабочей системы использовали две колонки, наполненные натриево-боросиликатным стеклом: одна колонка с размером пор 25 нм и размером зерен 40—80 мкм, другая с размером пор 160 нм и размером зерен 100—300 мкм. Элюентом служил толуол, скорость его подачи 45 мл/ч. Концентрация полимера во вводимой пробе 1 г/100 мл, температура хроматографирования 298 К. Для пересчета кривых хроматографиро-

Таблица 1

**Молекулярно-массовые (ГПХ) и вязкостные параметры
полидиметилдиэтилсилоксанов**

Полимер	Тип полимеризации	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$[\eta]$, дл/г
K-1	Катионная	516	374,0	1,34	1,27
		497 *	255,3	1,88	
		457 **			
K-2	»	516	424,8	1,21	1,37
K-3	»	870	498,5	1,74	1,44
K-5	»	865	449,2	1,93	1,47
K-6	»	761	353,2	2,15	1,76
A-1	Анионная	1250	—	—	1,68
A-2	»	—	—	—	1,47
A-3	»	833	—	—	1,56
A-4	»	—	—	—	1,68

* По данным фракционирования.

** Измерено методом светорассеяния.

Примечание. Полимеры K-3 — K-5 получены с добавлением 0,1; 0,3 и 0,4 вес.% трехфункционального агента; полимеры A-1 — A-4 получены при времени полимеризации 1, 2, 3 и 4 ч соответственно.

вания в кривые ММР пользовались калибровочной зависимостью, полученной на узких фракциях ПДМС [4]. \bar{M}_w получены методом светорассеяния на фотогониодиффузометре «Sofica», растворитель — толуол, $dn/dc = 0,097$. Характеристические вязкости измерены в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем, растворитель — толуол, температура 25°. Фракционирование образца K-1 проводили методом экстрагирования коацервата, растворитель — толуол, температура 25°, осадитель — метанол. Для определения размеров и количества микрогелей использован метод спектра мутности (фотокалориметр ФЭК-56М), растворитель — МЭК, $t = \mu/\mu_0 = 1,01$, где μ и μ_0 — показатели преломления полимера и растворителя соответственно.

Электронные микрофотографии получены на сканирующем микроскопе «Jeol ISM-35» (Япония). Подготовку образцов проводили замораживанием в жидкем азоте, затем хрупким разрушением в жидкем азоте с последующим напылением Au и сканированием.

Полученные методом ГПХ молекулярно-массовые параметры недостаточно хорошо согласуются с характеристическими вязкостями соответствующих полимеров, а также с ММ и коэффициентами полидисперсности, полученными другими методами (табл. 1). Это заставило нас провести дальнейшие исследования с использованием различных методов, так как вызвало предположение о возможном образовании разветвленных структур за счет трифункциональных примесей в исходных мономерах, о присутствии которых свидетельствует анализ сырья. Анализ данных углового рассеяния света указывает на искривление диаграмм Зимма у нефракционированных образцов K-1, A-1 и A-3 (рис. 1, табл. 2) и высокую асимметрию рассеяния света A , что свидетельствует о возможном содержании в образцах определенного количества микрогеля, что может быть результатом процесса ветвления. Данные углового рассеяния света обработаны на ЭВМ с подбором константы r и проведена экстраполяция к $c=0$ ($r = -100$, рис. 1). Полученными данными мы воспользовались для оценки содержания микрогеля с помощью методов Ланге [6] и Гинье [7, 8]. Согласно теории Гинье,

$$\ln \frac{I_\theta}{K_c} = \ln M - \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \bar{R}^2 \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

где $K = \frac{4\pi n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_A}$; \bar{R}^2 — среднеквадратичный радиус инерции; λ_0 —

длина волны падающего света; n_0 — показатель преломления растворителя; dn/dc — инкремент показателя преломления; I_θ — интенсивность рассеянного света, измеренная под углами θ ; N_A — число Авогадро.

Полагая, что рассеяние при больших углах в основном определяется меньшими частицами, из графика $\ln(I_\theta/Kc)_{c=0}$ от $\sin^2 \theta/2$ находили среднеквадратичный радиус инерции свободного от микрогеля полимера \bar{R}_1^2 экстраполяцией к нулевому углу экспериментальных значений $\ln(I_\theta/Kc)$

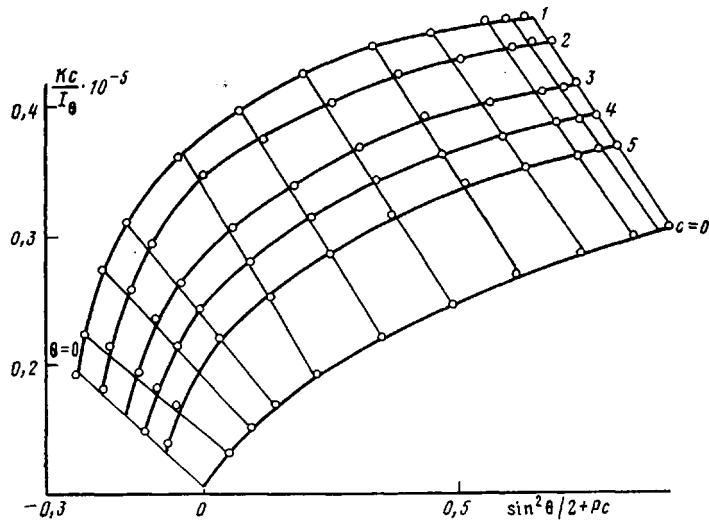


Рис. 1. Диаграмма Зимма для образца К-2

для углов выше $90^\circ \operatorname{tg} \alpha_1 = \bar{R}_1^2 / K'$, где $K' = \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2}$, α_1 — угол между абсциссой и экстраполяционной прямой (рис. 2). В то же время вклад рассеяния от частиц полимера при малых углах рассеяния невелик по сравнению с рассеянием от микрогеля. Среднеквадратичный радиус инерции микрогеля \bar{R}_2^2 находили как $\operatorname{tg} \alpha_2 = \bar{R}_2^2 / K'$, α_2 — угол наклона между прямой, проведенной через начальные точки кривой, и абсциссой. Общая средневесовая молекулярная масса \bar{M}_w находится экстраполяцией кривой при $X \rightarrow 0$. ММ свободного от микрогеля полимера \bar{M}_{1w} , весовую долю микрогеля γ_2 и ММ микрогеля \bar{M}_{2w} находили методом Ланге. Согласно теории Ланге для случая, когда длина волны падающего света сравнима с размерами макромолекул полимера, имеем

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} \left(\frac{I_\theta}{Kc} \right)_{c=0} = \frac{2\gamma_2}{2K'K_1} + \gamma_1 \bar{M}_{1w} \sin^2 \frac{\theta}{2} - K' \gamma_1 \bar{M}_{1w} \bar{R}_1^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}, \quad (1)$$

где $K_1 = \bar{R}_1^2 / \bar{M}_{1w}$. Пусть $X = \sin^2 \frac{\theta}{2}$, $Y = \left(\frac{I_\theta}{Kc} \right)_{c=0}$, $G = \frac{2\gamma_2}{K'K_1}$, тогда уравнение (1) можно переписать в виде

$$XY = G + \gamma_1 \bar{M}_{1w} X - K' \gamma_1 \bar{M}_{1w} \bar{R}_1^2 X^2, \quad (2)$$

где γ_1 — весовая доля свободного от микрогеля полимера. Поскольку график зависимости XY от X — слабо изогнутая парабола (рис. 3), то G и $\gamma_1 \bar{M}_{1w}$ находим как

$$G = (XY)_{x=1} - \left(\frac{d(XY)}{dX} \right)_{x=0.5}$$

$$\gamma_1 \bar{M}_{1w} = 3 \left(\frac{d(XY)}{dX} \right)_{x=0.5} - 4 [(XY)_{x=1} - (XY)_{x=0.5}]$$

Таблица 2

ММ и размеры полидиметилдиэтилсиликсанов по методу Ланге — Гинье

Полимер	A	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_{1w} \cdot 10^{-6}$	$(\bar{R}_2^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$\bar{M}_{2w} \cdot 10^{-6}$	$(\bar{R}_2^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	Доля микрогеля γ_2 , вес. %
K-2	1,4	7,6	3,9	317	6,6	675	6,0
A-1	1,5	12,5	6,1	384	8,7	733	7,3
A-3	2,1	8,3	4,7	337	8,3	685	4,6

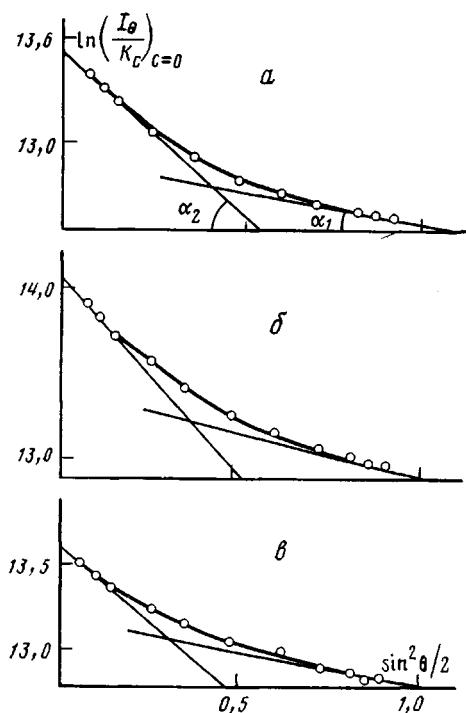


Рис. 2

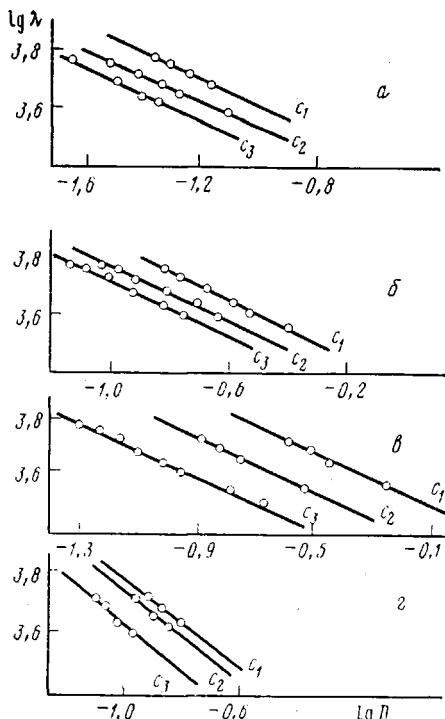


Рис. 4

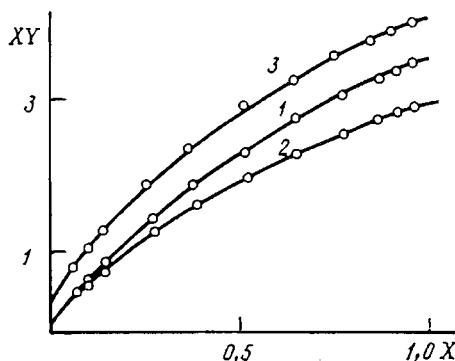


Рис. 3

Полагая, что $\gamma_1 \gg \gamma_2$, считаем, что $\gamma_1 = 1$ и отсюда находим \bar{M}_{1w} . Делая допущение, что для микрогеля K'_1 мало отличается от K_1 для основного полимера, находим, что доля микрогеля

$$\gamma_2 = \frac{GK_1\bar{R}_1^2}{2\bar{M}_w}$$

Так как $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$ и $\bar{M}_w = \gamma_1 \bar{M}_{1w} + \gamma_2 \bar{M}_{2w}$, находим $\bar{M}_{2w} = \frac{\bar{M}_w - \gamma_1 \bar{M}_{1w}}{\gamma_2}$.

Результаты расчетов, приведенные в табл. 2, показывают, что процессы ветвления, приводящие в конечном счете к образованию микрогелевых частиц, протекают как в случае анионной, так и катионной сополимеризации. Однако, с нашей точки зрения, из расчетов методами Ланге — Гинье в данном случае надо делать скорее качественные, чем количественные выводы по следующим причинам. Во-первых, определенную неточность вводит экстраполяция данных диаграммы Зимма к нулевой концентрации; во-вторых, при расчете среднеквадратичных размеров микрогеля делается допущение о равенстве $K'_1 = K_1$, что приводит к завышению ММ частиц и занижению их доли в полимере.

Рис. 2. Зависимость $\ln(I_\theta/K_c)_{c=0} - \sin^2\theta/2$ для образцов А-3 (а), К-2 (б) и А-1 (в)

Рис. 3. Зависимость $XY - X$ для А-3 (1), К-2 (2) и А-1 (3)

Рис. 4. Зависимость $\lg \lambda - \lg D$ для К-2 (а), А-3 (б), А-1 (в) и К-6 (г)

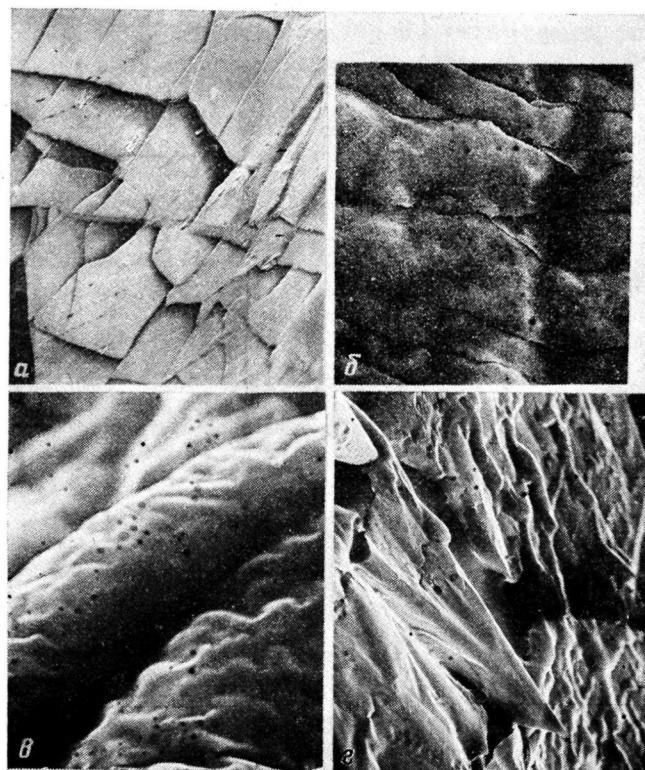


Рис. 5. Надмолекулярные образования образцов К-6 (a), К-3 (b), А-1 (c) и К-1 (d)

Значительно менее трудоемким и быстрым методом определения размеров и количества частиц является метод спектра мутности [9], основанный на измерении оптической плотности растворов D в зависимости от длины волны падающего света λ . В соответствии с соотношением Ангстрема, τ — мутность системы, равная λ^{-n} ; n — волновая экспонента, равная $\lg D/\lg \lambda$.

На рис. 4 представлены в качестве примера зависимости $\lg D - \lg \lambda$ для ряда исследованных образцов. Волновая экспонента n находится из тангенса угла наклона этих зависимостей. По волновой экспоненте с помощью табличных данных при заданном t рассчитывали средние размеры $r_{ср}$ и количество микрогелевых частиц в единице объема раствора полимера N/C . Результаты расчетов приведены в табл. 3. Данные, полученные методом спектра мутности, подтверждают качественные выводы, сде-

Таблица 3

Размеры и количество микрогелевых частиц по методу спектра мутности

Полимер	$[\eta]$, дЛ/г	$r_{ср}, \text{ \AA}$	$(N/c) \cdot 10^{-7}$, (число частиц в 1 см ³)
К-1	1,27	2600	3,5
К-2 (фракция)	2,37	3060	6,8
К-3	1,60	17 000	0,5
К-4 *	—	23 000	0,4
К-5	1,47	23 000	0,15
К-6	1,76	38 000	0,2
А-1	1,68	2100	18,7
А-2	1,47	3500	6,0
А-3	1,56	2400	36,0
А-4	1,68	4200	27,0

* 0,2 вес.% ветвящего агента.

ланные на основании данных по угловому рассеянию света, об образовании микрогелевых частиц независимо от метода синтеза. Образование микрогелевых частиц в случае как катионной, так и анионной сополимеризации может быть следствием, во-первых, присутствия в исходных мономерах некоторого количества трифункциональных примесей, во-вторых, возможного отрыва этильных заместителей в полидиметилдиэтилсилоxане в условиях синтеза. Большая доля микрогелевых частиц в случае анионной сополимеризации обусловлена проведением процесса в более жестких температурных условиях. Колебания размеров и количества микрогелей в образцах, полученных анионной сополимеризацией, можно объяснить протеканием вторичных процессов межцепного обмена при увеличении продолжительности синтеза. Характер зависимости размеров и количества микрогелей от условий синтеза по данным спектра мутности и светорассеяния аналогичен.

Результаты изучения спектров мутности полидиметилдиэтилсилоxанов, полученных с введением дополнительного количества ветвящего агента, свидетельствуют о том, что уже при его количестве 0,1 вес. % размеры микрогелевых частиц существенно увеличиваются при одновременном уменьшении их количества в единице объема. При увеличении количества добавок ветвящего агента заметна тенденция к возрастанию размеров частиц микрогеля и одновременному уменьшению их числа (табл. 3). Кривые ММР образцов К-1, К-4 и К-5 в отличие от остальных бимодальны.

Таким образом, превышение определенного предела содержания трифункциональных примесей приводит к резкому изменению микроструктуры сополимерной системы.

Представляют интерес электронные микрофотографии, свидетельствующие о более упорядоченной структуре полидиметилдиэтилсилоxанов, содержащих существенно меньшее количество микрогеля (табл. 3, рис. 5).

Авторы благодарят Г. Л. Берестневу за проведение работ на электронном микроскопе и предоставление электронных микрофотографий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лобков В. Д., Колокольцева И. Г., Новикова Г. Е., Майзель Р. С. // Каучук и резина. 1975. № 4. С. 8.
- Карлин А. В., Рейхсфельд В. О., Каган Е. Г., Лобков В. Д., Южелевский Ю. А., Гриневич И. Г. // Химия и технология кремнийорганических эластомеров. Л., 1973. С. 115.
- Борисов С. Н., Ставицкий И. К., Карлин А. В., Малышева И. А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 9. С. 1377.
- Андрюанов К. А., Павлова С.-С. А., Твердохлебова И. И., Перцова Н. В., Темниковский В. А., Пронина Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977 Т. 19. № 3. С. 466.
- Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Кургинян П. А., Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М., Миронов Е. А., Новиков Ю. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 208.
- Lange H. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1970. B. 240. S. 747; 1972. B. 250. S. 775.
- Glockner G., Francuskiec F. // Plaste und Kautschuk. 1982. B. 29. № 11. S. 624.
- Francuskiec F., Glockner G. // Acta Polymerica. 1980. B. 31. № 2. S. 124.
- Кленин В. И., Щелев С. Ю., Лаврушин В. И. // Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. С. 15.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
29.09.88

I. I. Tverdokhlebova, T. A. Larina, N. V. Pertsova, I. A. Ronova,
V. A. Byl'ev, Ye. P. Lebedev

SYNTHESIS CONDITIONS AND PROPERTIES OF POLYDIMETHYLDIETHYLSILOXANES

S u m m a r y

Influence of the amount of trifunctional impurities in initial products of synthesis of polydimethyldiethylsiloxanes on their molecular and hydrodynamic parameters has been studied. Light scattering method applied in the wide range of scattering angles and solution concentrations permitted to show the presence of branched macromolecules and microgels of dimensions and amounts dependent on the content of the branching agent. Obtained data were confirmed by results of measurements of turbidity spectra of polymer solutions. The presence of branched microstructures in copolymers was observed independently on the nature of initial components and method of synthesis.