

УДК 541.64 : 547.538.141

© 1990 г. Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, Н. М. Гусева,  
В. Д. Лобков

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
ПРОДУКТА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА  
С ПОЛИДИМИТИЛ(МЕТИЛВИНИЛ)СИЛОКСАНОМ**

Путем исследования растворимости образцов в селективных растворителях, двухдетекторной гель-хроматографии, рефрактометрии и ПМР-спектроскопии изучена молекулярная структура продуктов сополимеризации стирола с полидиметил(метилвинил)силоxсаном. Показано, что исследованный полимер представляет собой сложную смесь, состоящую на 50–70% из исходного полисилоxсана, 10–15% гомополистирола и сополимера, в котором к сравнительно коротким цепям полисилоxсана присоединены более длинные цепи полистирола. Полученные данные свидетельствуют о том, что такая структура обусловлена не только константами сополимеризации, но и гетерофазностью системы.

В настоящее время значительный интерес исследователей вызывают привитые карбосилоxсановые сополимеры, синтез которых позволяет создавать материалы с новым комплексом свойств. Между тем изучение сложной молекулярной структуры таких сополимеров, определяющей их морфологию и соответственно свойства, наталкивается на значительные трудности.

В настоящей работе молекулярная структура продуктов сополимеризации стирола с полидиметил(метилвинил)силоxсаном была исследована методом растворения образцов в растворителях, селективных по отношению к компонентам сополимера, с последующим выделением осадка путем ультрацентрифугирования и определением состава осадка и растворимой фракции по данным ПМР и рефрактометрии, а также методом двухдетекторной гель-хроматографии.

Образцы получали путем радикальной сополимеризации полидиметил(метилвинил)силоxсановых олигомеров (СКTHB) со стиролом в соотношении 70:30 по массе, в присутствии инициатора ДАК при 65° в течение 7 ч с последующим термическим разложением инициатора при 95° в течение 2 ч и откачкой продукта реакции от остатков мономерного стирола и циклосилоxсанов в течение 3 ч при 95–100°. Исходные СКTHB были близки по вязкости, составлявшей 1,2–1,7 Па·с, и различны по содержанию метилвинилсилоxсановых (MBC) звеньев.

Исследовали продукты сополимеризации при содержании MBC-звеньев 1,5 мол.% (образцы 1, 2, 3), 6 мол.% (образцы 4, 5) и 10 мол.% (образец 6), а также образец, полученный в тех же условиях на основе полисилоxсана, не содержащего винильных групп (образец 7).

В качестве селективных растворителей использовали гексан (хороший растворитель для силоxсанового компонента ПДМС и осадитель для ПС) и циклогексан (хороший растворитель для ПДМС и плохой растворитель для ПС ( $\theta$ -растворитель для ПС при 34°)). Разделение образцов проводили путем центрифугирования в течение 1 ч при скорости вращения ротора  $4 \cdot 10^4$  об/мин; концентрация полимера в растворителе составляла 2–3 вес.%. Полученные осадки и растворы над ними высушивали до постоянного веса.

Таким образом, в каждом растворителе были получены нерастворимые ( $P$ ) и растворимые ( $Q$ ) фракции образцов. Составы их определялись рефрактометрически, исходя из показателя преломления ПС ( $n_D = 1,600$ ) и ПДМС ( $n_D = 1,406$ ) и/или методом ПМР-спектроскопии. Для всех образцов рефрактометрические измерения (использовали рефрактометр ИРФ-22) были возможны только для растворимой фракции, получаемой при центрифугировании в гексане, а оба осадка и фракция, растворимая в циклогексане, были мутными, очевидно, вследствие существенной несовместимости компонентов сополимера.

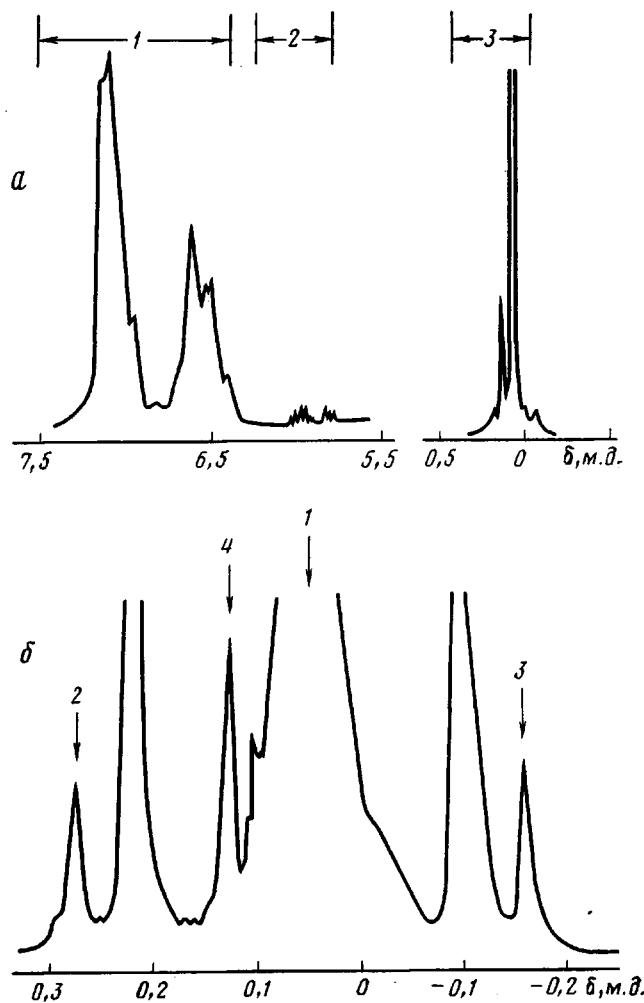


Рис. 1. Области сигналов ПМР, используемые для расчета количества звеньев различной природы. а: 1 – ПС (5 протонов); 2 – метилвинилилсилоксан со свободной винильной группой (3 протона); 3 – диметилсилоксан (6 протонов); б: 1 – диметилсилоксан  $^{12}\text{C}$ ; 2, 3 – диметилсилоксан  $^{13}\text{C}$ ; 4 – метилвинилилсилоксан (3 протона метильной группы)

Спектры ПМР снимали на приборах НХ-270 и АМ-500, растворитель – дейтерированный хлористый метилен<sup>1</sup>. Для расчета мольного содержания звеньев различной природы измеряли интенсивность сигналов соответствующих групп (рис. 1, а). Следует отметить, что спектры ПМР дают возможность судить о содержании не только «свободных», т. е. сохранивших двойную связь винильных групп, но и об общем количестве МВС-звеньев независимо от того, израсходована ли двойная связь винильной группы. Расчет основан на измерении сигнала при +0,13 м.д. (рис. 1, б). Это сигнал метильной группы, связанной с тем атомом кремния, при котором вторым радикалом является винильная группа или ее остаток. Отнесение сигнала было сделано на основании спектров образцов с различным содержанием МВС-звеньев (от 1,5 до 10 мол.%). При этом интенсивность сигнала диметилсилоксановых звеньев определяли как непосредственно по площади под ним, так и по площади под пиками сателлитов  $^{13}\text{C}$  (природное содержание изотопа 1,108 мол.%). В соответствующих графах табл. 1 приведены усредненные цифры, полученные обоими способами.

Данные по ГПХ получали на гель-хроматографе фирмы «Waters», модель 150С. Использовали четыре ультрастриогелевые колонки  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  Å; скорость потока 1 мл/мин; температура колонок 25°. При анализе образцов гомополимеров (табл. 2) элюентом служил толуол. Калибровку прибора проводили с помощью полистирольных стандартов. При этом для оценки ММ образцов ПС применяли прямую калибровку, образцов СКТНВ – универсальную с использованием следующих уравнений Куна – Марка – Хаувинка:  $[\eta] = 0,147 \cdot 10^{-3} M^{0.703}$  для ПС [1];  $[\eta] =$

<sup>1</sup> Авторы благодарят И. С. Подкорытова и В. А. Ловчикова за съемку и совместную интерпретацию спектров.

Таблица 1

**Результаты исследования составов растворимой и нерастворимой фракций  
образцов в селективных растворителях**

Образец, №	Фракция	Доля фракции в пробе, вес. %	ПС-звенья, вес. % (по данным ПМР)	В расчете на пробу, вес. %		Свободные винильные группы, мол. %	МВС- звенья, мол. %
				ПС-звенья	Si—О- звенья		
<b>Гексан</b>							
1	P	30	83,5	25,0	5,0	—	—
	Q	70	1,0	0,7	69,3	1,8	—
2	P	45	68,3	30,5	14,5	—	—
	Q	55	1,0	0,5	54,5	1,3	—
3	P	43	70,5	30,5	12,5	—	—
	Q	57	1,0	0,5	57,5	1,5	—
4	P	65	0	—	—	6,3	—
	Q	27	93,5	25,0	2,0	—	6,5
5	P	73	0,9	0,7	72,3	7,0	5,8
	Q	34	94,0	32,0	2,0	—	9,1
6	P	66	1,0	1,5	64,5	11,3	10,1
	Q	23	—	—	—	—	—
7	P	77	0	0	77,0	—	—
	Q	—	—	—	—	—	—
<b>Циклогексан</b>							
1	P	10,5	97,0	10,2	0,3	—	—
	Q	89,5	17,0	15,2	74,3	1,5	—
2	P	13,0	97,0	12,6	0,4	—	—
	Q	87,0	8,7	7,6	79,4	1,8	—
3	P	10,0	91,0	9,1	0,9	—	—
	Q	90,0	23,2	20,8	69,2	1,7	—
5	P	15,5	94,5	14,6	0,9	—	6,5
	Q	84,5	11,5	9,7	74,8	6,7	5,7
7	P	27,0	98,5	26,6	0,4	—	—
	Q	73,0	—	—	—	—	—

Таблица 2

**Молекулярные параметры исходных СКТНВ и ПС-цепей, выделенных  
из сополимеров**

Образец	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Образец	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
ПС-1	120	33	СКТНВ-5	38	15
СКТНВ-1	33	13	ПС-7	205	25
ПС-5	320	43	СКТН	38	11

= $0,178 \cdot 10^{-3} M^{0,67}$  для ПДМС [2]. Образцы сополимеров изучали с применением двухдетекторной методики [3, 4]. Второй детектор, фиксирующий наличие только полистирольных цепей — спектрофотометр фирмы «Waters» (модель 481);  $\lambda=270,5$  нм; элюент хлороформ. Для определения величин удельной чувствительности обоих детекторов к компонентам сополимера использовали растворы гомополимеров ПС и ПДМС в интервале концентраций от 2 до 0,5 мг/мл.

Результаты исследований составов растворимой и нерастворимой в селективных растворителях фракций образцов приведены в табл. 1. Из таблицы следует, что при центрифугировании образцов, растворенных в гексане, в раствор переходит от 50 до 70 вес. % исходного продукта, и эта растворимая фракция представляет собой практически чистый полисилоксан. Осадок же содержит 6,5—31,7 вес. % диметилсилоксановых звеньев, что составляет 3—21 вес. % от количества полисилоксана, взятого для реакции. В связи с тем, что гексан является хорошим растворителем для СКТВ и осадителем для ПС, ясно, что эти звенья вошли в состав графт-сополимера и увеличены в осадок полистирольным компонентом. Кроме того, из

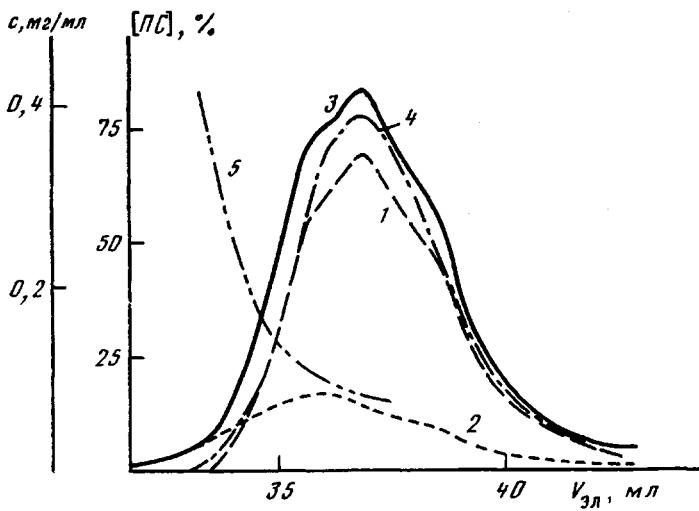


Рис. 2. Зависимость концентрации цепей и содержания ПС в сополимере от элюирируемого объема. 1 – распределение силоксановых цепей, 2 – распределение стирольных цепей, 3 – суммарная кривая, 4 – распределение в исходном СКТНВ, 5 – зависимость состава образца от элюирируемого объема

данных по разделению в циклогексане следует, что 10–13 вес.% от пробы (от 40 до 60% от количества звеньев, взятых для реакций) составляет практически чистый ПС. Для образца 7, где сополимера быть не должно в силу отсутствия винильных групп, разделение в обоих растворителях происходит одинаково, в соответствии с содержанием компонентов, так что в осадке оказывается весь ПС, а в растворе – весь полисилоксан.

Таким образом, большая часть полидиметил(метилвинил) силоксана и значительная часть стирола не принимают участия в реакции сополимеризации, а образуют гомополимеры. Тем не менее около 50% введенного в реакцию стирола участвует в образовании граff-сополимера. В сочетании с приведенными выше данными о том, что в прививке участвует лишь незначительная часть полидиметил(метилвинил) силоксана, это означает, что сополимер содержит небольшое количество сравнительно длинных ветвей ПС. Как видно из таблицы, содержание винильных групп в силоксановом гомополимере при этом остается на уровне 1,5; 6; 10 мол.% соответственно, т. е. малый выход сополимера связан не с потерей винильных групп в каких-либо побочных процессах, а с низкой активностью стирола в реакции присоединения к винильным группам полисилоксана, что находится в согласии с данными о константах сополимеризации в соответствующих системах [5]. Интересно, однако, что при этом увеличение содержания винильных групп в исходном СКТНВ не приводит к увеличению доли СКТНВ, вовлеченного в реакцию сополимеризации. Действительно, как следует из табл. 1 (образцы 4–6) от 65 до 73% вес.% пробы при растворении в гексане переходит в раствор в виде практически чистого полисилоксана. Лишь около 2% исходного СКТНВ принимает участие в реакции сополимеризации. Этот факт, по-видимому, показывает, что малое участие цепей исходного СКТНВ в реакции объясняется не только константами сополимеризации, но и расслоением системы, возникающим вскоре после начала полимеризации (полимеризационная смесь мутнеет), в результате которого далеко не все силоксановые цепи оказываются доступными для стирола.

В согласии с этими результатами находятся и данные ГПХ. На рис. 2 представлены зависимости концентрации силоксановых и стирольных цепей от элюирируемого объема, рассчитанные из данных двухдетекторной ГПХ для одного из образцов, содержащих 1,5 мол.% МВС-звеньев<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Под термином «цепи» мы понимаем как макромолекулы гомополимеров, так и блоки звеньев в сополимере.

Как видно из рис. 2, кривая распределения основной части образца воспроизводит кривую для исходного СКТНВ. В высокомолекулярной области кривой, отражающей ММР смеси сополимера и гомополистирола, содержание стирола возрастет с увеличением ММ и достигает 100% (силиксановые цепи отсутствуют) при  $M \approx 140 \cdot 10^3$  (время удерживания  $\sim 33$  мин). Содержание чистого ПС (сумма весовых долей полимера в этой части кривой) во всяком случае больше 4 вес. %. Эта величина, очевидно, занижена, так как часть молекул гомополистирола выходит в области  $M < 140 \cdot 10^3$  вместе с молекулами сополимера. Нетрудно видеть, что приведенные результаты вполне соответствуют результатам, полученным с помощью растворения образца в селективных растворителях. Следует, однако, иметь в виду, что получение этих данных связано с чрезвычайно громоздкой обработкой исходных хроматограмм, а точность данных не всегда удовлетворительна.

В табл. 2 представлены полученные методом ГПХ молекулярные параметры исходных образцов СКТНВ, а также ПС-цепей, которые были выделены нами из исследованных образцов путем гидролитического расщепления силоксановой связи (номера образцов ПС и СКТНВ соответствуют номерам образцов в табл. 1). Видно, что  $\bar{M}_n$  цепей ПС составляет  $(25-45) \cdot 10^3$ . Кроме того, средняя ММ стирольного компонента, приходящаяся на одну цепь СКТНВ, может быть рассчитана из данных табл. 1. Расчет дает для образца 1 значение  $38 \cdot 10^3$ , величину, близкую к  $\bar{M}_n$  (см. табл. 2, образец ПС-1). Это означает, что число стирольных ветвей, приходящихся на одну силоксановую цепь, близко к единице, что представляется разумным, поскольку в молекуле СКТНВ ( $\bar{M}_n = 13 \cdot 10^3$ , содержание МВС-звеньев равно 1,5 мол. %) среднее число винильных групп составляет  $\sim 2,5$ . Отсюда также следует, что в сополимере должны оставаться свободные винильные группы. В связи с этим была сделана попытка определить количество таких групп в тех частях образца, где силоксан присутствует только в составе сополимера: в осадках, выделенных из образцов 1, 2 и 5 в гексане и из образца 5 в циклогексане. Оказалось, что сигнал ПМР в области 5,8–6,1 м. д. действительно наблюдается, но оценить его количественно, к сожалению, не удалось.

Что касается образцов, полученных на основе СКТНВ, содержащего большее количество винильных групп, то расчет средней ММ стирольного компонента, приходящегося на одну цепь СКТНВ, для них оказался невозможным по ряду причин, в частности, из-за гораздо менее четкого выделения гомополистирола. Как видно из табл. 1, в этом случае практически половина силоксановых цепей, участвующих в реакции сополимеризации, оказывается вовлеченою в осадок циклогексанового раствора.

Таким образом, сочетание гель-хроматографических данных с результатами, полученными методом растворения в селективных растворителях, позволяет довольно полно представить себе структуру продукта, полученного в результате исследуемого процесса. Он оказался сложной смесью, состоящей на 50–70% из исходного СКТНВ и 10–15% гомополистирола с широким ММР ( $\bar{M}_w \sim 2 \cdot 10^3$ ,  $\bar{M}_n \sim 2 \cdot 10^4$  по данным, полученным при проведении процесса в отсутствие винильных групп); остальная часть является сополимером, в котором к сравнительно низкомолекулярным цепям полисилоксана ( $\bar{M}_n \sim 10^4$ ,  $\bar{M}_w \sim 3,5 \cdot 10^4$ ) присоединены более высокомолекулярные ( $\bar{M}_n = (3-4) \cdot 10^4$ ,  $\bar{M}_w \approx (1-3) \cdot 10^5$ ) стирольные ветви. В образце с содержанием винильных групп 1,5 мол. % среднее число ветвей в молекуле СКТНВ оказалось близким к единице.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Левенгаген Е. Н., Пальчик Р. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
- Терентьевева Л. М., Эренбург Е. Г., Карташева Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 574.
- Несторов В. В., Красиков В. Д., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1330.

4. Карташева Г. Г., Эренбург Е. Г., Гридиня В. Ф., Иванов А. Ю., Лобков В. Д., Сергеева Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32, № 2. С. 253.  
5. Pike R. M., Bailey D. L. // J. Polymer Sci. 1956. V. 22, № 100. P. 55.

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

Поступила в редакцию  
03.07.89

Ye. G. Erenburg, G. G. Kartasheva, N. M. Guseva, V. D. Lobkov

STUDY OF THE MOLECULAR STRUCTURE  
OF A PRODUCT OF COPOLYMERIZATION OF STYRENE  
WITH POLYDIMETHYL (METHYLVINYL) SILOXANE

S u m m a r y

Molecular structure of products of copolymerization of styrene with polydimethyl-(methylvinyl)siloxane has been studied by dissolution of samples in selective solvents, two-detector gel chromatography, refractometry and PMR-spectroscopy methods. The product is shown to consist of 50-70% of homopolysiloxane, 10-15% of polystyrene and copolymer containing rather low-molecular polysiloxane chains with attached longer polystyrene chains. Such structure is a result not only of copolymerization constants, but also of the heterophase character of a system.