

© 1990 г. Д. У. Мурачашвили, В. М. Копылов, Л. М. Хананашвили,
М. И. Школьник, Н. И. Цомая, Р. В. Волкова, А. А. Савицкий

ИЗУЧЕНИЕ СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОСИЛАНА С 1,3-бис- (3-ГЛИЦИДОКСИПРОПИЛ)ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОСИЛАНОМ

Исследована соолигомеризация октаметилциклотетрасилоксана (D_4) с 1,3-бис-(3-глицидоксипропил)тетраметилдисилоксаном, инициируемая полидиметилсилоксан- α , ω -диолятом тетраметиламмония. Установлено, что скорость расходования D_4 описывается уравнением первого порядка по его текущей концентрации. Рассчитана константа скорости расходования D_4 и показано, что она зависит от концентрации 1,3-бис-(3-глицидоксипропил)тетраметилдисилоксана в реакционной смеси. Стадией, лимитирующей скорость реакции, является расщепление Si-O-Si связи в 1,3-бис-(3-глицидоксипропил)тетраметилдисилоксане. Методом ГПХ показано, что в присутствии полярной добавки (ДМФА) система быстрее выходит на равновесие с образованием олигомеров заданной ММ.

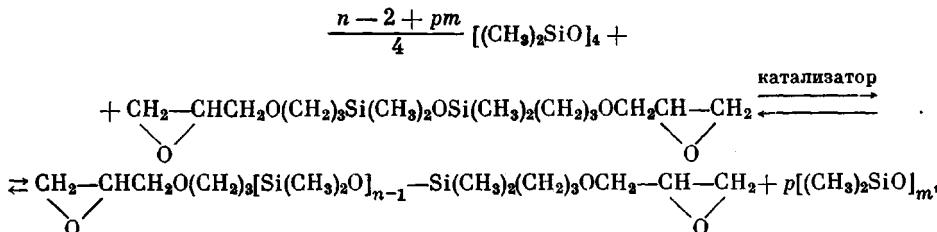
Разработка методов синтеза олигоорганосилоксанов с карбофункциональными группами у атомов кремния в последнее время является объектом пристального внимания многих исследователей. Это обусловлено возможностью использования таких олигомеров для получения блок-сополимеров, которые могут найти применение в различных областях техники.

Высокая реакционная способность привлекает интерес к кремнийорганическим соединениям с концевыми эпоксидными группами, в частности, к олигомерным α , ω -бис-(3-глицидоксипропил)диорганосилоксантам, основным методом получения которых является соолигомеризация органоцикlosилоксанов с 1,3-бис-(3-глицидоксипропил)тетраметилдисилоксаном (I) в присутствии нуклеофильного инициатора — полидиметилсилоксан- α , ω -диолята тетраметиламмония (II) [1].

Согласно [1], соолигомеризация соединения I с октаметилциклотетрасилоксаном (D_4), инициируемая катализатором II ($c=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в пересчете на Me_4NOH) при 80° выходит на равновесие за 35–40 ч.

В настоящей работе проведено исследование влияния концентрации инициатора II и ДМФА, используемого в качестве апротонной добавки, на состав продуктов и на скорость реакции соолигомеризации I с D_4 .

Образование α , ω -бис-(3-глицидоксипропил)олигодиметилсилоксанов можно представить следующей схемой:



где $n=16$ –400, $m=4$ –6.

Соолигомеризацию проводили при термостатировании реакционной смеси, состоящей из D_4 [2], 1,3-бис-(3-глицидоксипропил)тетраметилдисилоксана [3] и инициатора, при 80° в среде аргона при перемешивании до достижения равновесия. После окончания реакции продукт фильтровали и прогревали при 140 – 150° в течение 2–3 ч. Для удаления низкомолекулярных диметилцикlosилоксанов реакционную смесь вакуумировали при 120 – 130° и остаточном давлении 266 Па.

Контроль за ходом реакции осуществляли по изменению содержания D_4 в реакционной смеси методом ГПХ на хроматографе ЛХМ-80 (модель 2) (колонка 3000×4 мм, насадка — хромосорб W, фаза — 5 вес.% SE-30, газ-носитель — гелий) и по изменению $\eta_{\text{уд}}$ 1%-ного раствора реакционной смеси в толуоле при 20° , измеряемой на вискозиметре Уббелоде. Олигомерные продукты исследовали также методом ГПХ на жидкостном хроматографе марки «Кнауэг» (колонки Лихросорб Si-60 и

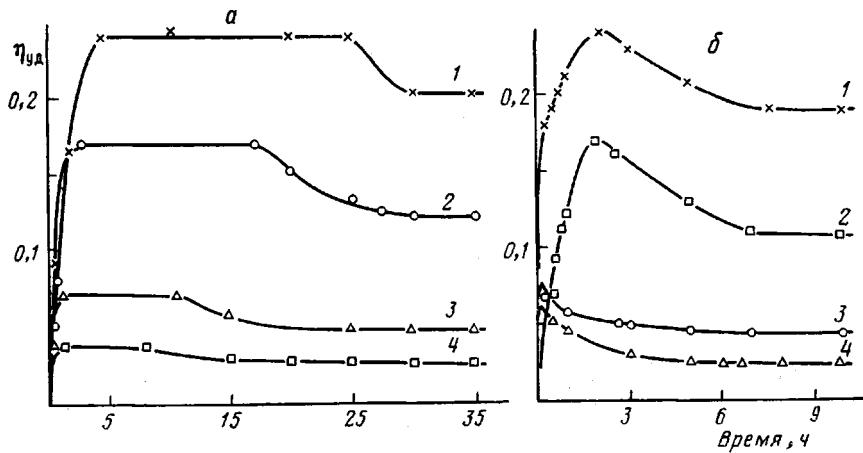


Рис. 1. Зависимость η_{ud} от времени соолигомеризации соединения I с D_4 , инициируемой полидиметилсилоксан- α,ω -диолятом тетраметиламмония без добавки (а) и с добавкой ДМФА (б). $n=400$ (1), 200 (2), 40 (3) и 16 (4)

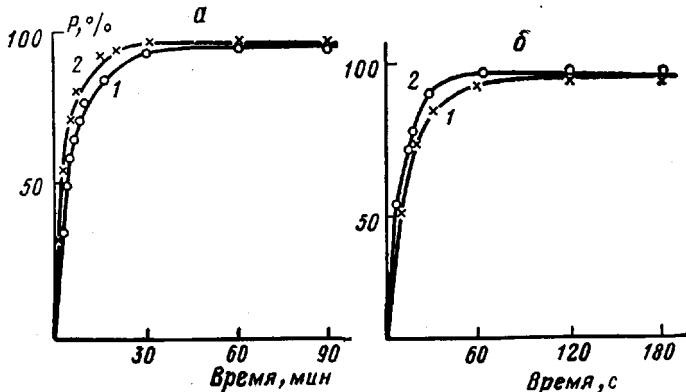


Рис. 2. Зависимость конверсии D_4 от времени соолигомеризации соединения I с D_4 , инициируемой полидиметилсилоксан- α,ω -диолятом тетраметиламмония без добавки (а) и с добавкой ДМФА (б). $n=40$ (1) и 16 (2)

Si-300, растворитель – МЭК (1 л/мин), детектор – дифференциальный рефрактометр, $c=0,02$ г/мл).

При концентрации инициатора II меньше $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (в пересчете на $Me_4N\bar{O}H$) соолигомеризация соединения I с D_4 идет медленно и конечная конверсия по D_4 ниже равновесной ($P_{равн}=95-96\%$). Поэтому дальнейшее изучение реакции вели при концентрации инициатора II $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Соолигомеризацию соединения I с D_4 проводили при соотношениях реагентов, обеспечивающих образование олигомеров с числом атомов кремния в цепи $n=16, 40, 200$ и 400 .

Вначале η_{ud} возрастает и достигает максимума (через 30 мин для $n=16$ и 40 , через 2 ч для $n=200$ и 4 ч для $n=400$). Это максимальное значение η_{ud} сохраняется в течение 8 ч для $n=16$, 10 ч для $n=40$, 17 ч для $n=200$ и 24 ч для $n=400$, а затем понижается до постоянной величины (рис. 1, а).

При соолигомеризации соединения I с D_4 , инициируемой соединением II ($n=16$ и 40), конверсия по D_4 достигает 95–96% через 30–40 мин (рис. 2, а). За такое же время достигается и максимум η_{ud} (рис. 1, а). Скорость расходования D_4 описывается уравнением первого порядка по его текущей концентрации. Константы скорости для $n=16, 40, 200$ и 400 равны соответственно ($k \cdot 10^{-3}, \text{с}^{-1}$) $2,8 : 2,88 ; 0,15$ и $0,1$.

Эпоксигруппы соединения I могут выступать как аprotонные эфирные группы, способствующие повышению активности инициатора II. Со-

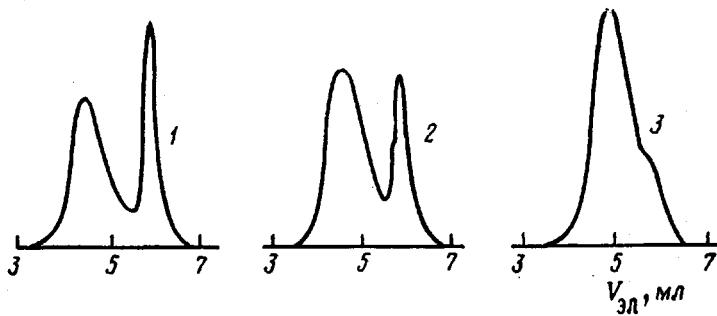


Рис. 3. Изменение ММР продуктов соолигомеризации соединения I с D_4 ($n=40$), инициируемой полидиметилсилоксан- α,ω -диолятом тетраметиламмония в присутствии ДМФА. Время реакции 30 с (1), 3 мин (2) и 7 ч (3)

поставление констант скоростей для реакций с $n=16, 40, 200$ и 400 показывает, что они зависят от значения n и, таким образом, от концентрации соединения I, которая составляет 23,4; 10,9; 2,36 и 1,2 вес.% соответственно. Это свидетельствует о том, что эпоксигруппы способствуют повышению активности инициатора II.

Еще в большей степени активность инициатора возрастает в присутствии ДМФА, поэтому соолигомеризация соединения I с D_4 ($n=16, 40, 200$ и 400), инициируемая соединением II в присутствии 1 вес.% ДМФА, проходит значительно быстрее. Изменение $\eta_{уд}$ реакционной смеси в присутствии ДМФА также носит экстремальный характер (рис. 1, б). Максимум значения $\eta_{уд}$ реакционной смеси постепенно уменьшается, достигая постоянного значения через 6–7 ч после начала реакции. При этом максимального значения $\eta_{уд}$ достигает в случае $n=16$ и 40 через 2–3 мин, а в случае $n=200$ и 400 – через 2 ч.

При соолигомеризации соединения I с D_4 , инициируемой катализатором II в присутствии ДМФА, в случае $n=16$ и 40 конверсия по D_4 достигает 95–96% уже за 2–3 мин после начала реакции (рис. 2, б). Скорость расходования D_4 также подчиняется уравнению первого порядка по его текущей концентрации; константы скорости реакции в присутствии ДМФА для $n=16$ и 40 равны $7,6 \cdot 10^{-2}$ и $7,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ соответственно, что в 26,5 раз превышает значения констант скоростей реакций без ДМФА.

Изучение продуктов соолигомеризации соединения I с D_4 ($n=40$) методом ГПХ показало, что для реакционной смеси в течение всего процесса характерно бимодальное распределение. Один максимум соответствует низкомолекулярным диметилциклоксилоксаном и исходному соединению I и по ходу реакции его величина уменьшается. Другой, соответствующий олигомерным продуктам, по мере протекания реакции увеличивается (рис. 3). Для продукта с $n=40$, полученного в присутствии 1 вес.% ДМФА, значения \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z для олигомерной части продукта достигают значений 5900, 12 422 и 21 207 соответственно при максимальном значении $\eta_{уд}$, а затем уменьшаются до минимума (3333, 6187 и 10 317 соответственно) при достижении $\eta_{уд}$ постоянной величины. Соотношение \bar{M}_w/\bar{M}_n для олигомерного компонента продуктов реакции как в ходе реакции, так и для конечного продукта, близко к двум, что характерно для равновесных реакций олигомеризации органоциклоксилоксанов при значительном вкладе межцепного взаимодействия [4].

Из данных ГПХ также следует, что в случае реакции, инициируемой соединением II без добавки ДМФА, суммарное содержание низкомолекулярных продуктов (диметилциклоксилоксанов), линейных короткоцепочных олигомеров и исходного соединения I по достижении постоянного значения $\eta_{уд}$ составляет 30–32 вес.%. При использовании полярной добавки ДМФА содержание низкомолекулярных продуктов составляет только

**Физико-химические характеристики
 α,ω -бис-(3-глицидоксипропил)олигодиметилсилексанов**

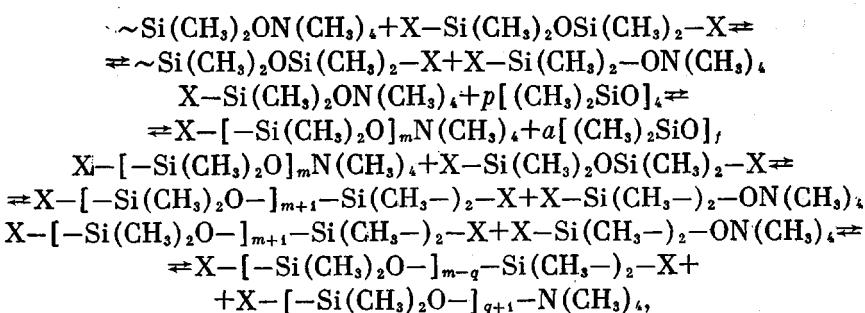
<i>n</i>	ДМФА, вес. %	Время, ч	$\eta_{уд}$	$M = [\eta \cdot 5 \cdot 10^3]^{1,515}$	M_n (эбулио- скопия)	Содержание концевых эпоксигрупп, вес. %
16	0	35	0,027	1 688	1800	5,50
16	1	10	0,024	1 412	1340	5,56
40	0	35	0,044	3 538	3500	2,58
40	1	10	0,042	3 297	3330	2,59
200	0	35	0,120	16 800	—	0,51
200	1	10	0,114	14 987	—	0,57
400	0	35	0,200	35 075	—	0,26
400	1	10	0,190	32 452	—	0,27

17 вес.%, что близко к значениям их равновесного содержания в реакционной смеси. Это свидетельствует о выходе реакционной смеси на равновесие при использовании полярной добавки.

Значения ММ олигомеров с $n=16$ и 40, полученных как в присутствии ДМФА, так и без него, после удаления низкомолекулярных компонентов (диметилцикlosилоксанов) определены эбулиоскопическим методом, по содержанию концевых эпоксидных групп и на основании значения $[\eta]$ по формуле $[\eta]=2 \cdot 10^{-4} M^{0.68}$ [5] (таблица). Результаты различных методов хорошо согласуются между собой. Это показывает, что эпоксигруппа практически не влияет на вязкостные характеристики олигомеров. Более высокие значения ММ для олигомеров, полученных в отсутствие ДМФА показывают, что в данных реакциях процесс не дошел до равновесного состояния.

Наблюдаемые особенности реакции соолигомеризации можно объяснить более высокой реакционной способностью D_4 по сравнению с соединением I, что приводит к образованию длинноцепных диметилсилоксанов с ММ, большей, чем это задано соотношением исходных реагентов. Затем за счет реакции исходного дисилоксана I с образовавшимися цепями происходит уменьшение M_n , M_w и M_z .

Реакцию соолигомеризации с учетом отдельных стадий процесса, можно представить следующим образом:



где $X = \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_8 -$.



Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что глицидоксипропильная группа способствует увеличению активности инициатора. Стадией, лимитирующей скорость реакции, является разрыв связи Si—O—Si в исходном 1,3-бис-(3-глицидоксипропил)тетраметилдисилоксане. Для получения олигомеров с ММ, близкой к заданной, целесообразно использовать в качестве активатора ДМФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riffle S., Yilgor I., Tran C. // Amer. Chem. Soc. Symp. 1983. № 221. Р. 21.
2. Bazant V. Organosilicon Compounds. V. 2. № 2. Praha. 1965.
3. Kobmehl G., Neumann W., Schäfer H. // Makromolek. Chem. 1986. В. 187. № 6. С. 1381.
4. Рафиков С. Р., Будтова В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 205.
5. Кречков П. А., Борк В. А., Бондаревская Е. А., Мышилева Л. В., Славильо С. В., Шемяченко В. Т. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М., 1962. С. 188.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений Поступила в редакцию 05.04.89

УДК 541(14+64)

© 1990 г. О. А. Андреева, Л. А. Буркова

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО И ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЙ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ

Методом ИК-спектроскопии исследованы превращения в ПАН, подвергнутом лазерному и ионизирующему воздействиям. В обоих случаях идет интенсивная фрагментация полимерных цепей. Дальнейшие превращения возникших при этом радикалов протекают путем образования концевых метильных групп, полииминовых последовательностей или амидов при взаимодействии нитрильных групп с водой. При облучении ПАН γ -квантами в присутствии воды возможен также гидролиз нитрильных групп до кислотных и амидных групп.

Ионизирующее и лазерное излучение имеют совершенно различную физическую природу воздействия на полимеры, что должно на первый взгляд, приводить к разным преобразованиям в полимере под действием этих излучений. Действительно, основным результатом взаимодействия ионизирующего излучения с веществом является разрыв химических связей и образование радикалов. При этом нагревания облучаемого образца, особенно при малых мощностях дозы излучения, практически не происходит. Напротив, взаимодействие инфракрасного лазерного излучения с полимером приводит к чрезвычайно быстрому разогреву до весьма высоких температур и, вследствие этого, к термическому разложению поверхностного слоя образца. Тем не менее колебательные спектры ПАН, подвергнутого лазерному и γ -облучению, имеют много общих черт.

Основная причина этого — фрагментация полимерных цепей под действием излучений. Действительно, кратковременное лазерное воздействие приводит к столь быстрому разогреву образца, что ни конформационные перестройки, ни химические реакции в полимере не успевают произойти за время облучения, и интенсивные тепловые движения макроцепей вызывают их многочисленные разрывы с образованием радикалов. При радиолизе ПАН также не происходят конформационные перестройки макроцепей, а образуются радикалы, вероятно, более разнообразные, чем при лазерном воздействии. Последующие химические превращения в том и в другом случае протекают без изменения температуры и связаны с образовавшимися в процессе облучения радикалами. Вследствие этого совместное рассмотрение результатов ионизирующего и лазерного воздействия на ПАН может оказаться плодотворным.

Исследовали порошок ПАН, полученный водно-суспензионной полимеризацией, концентрация мономера 10%, инициаторы $K_2S_2O_8 : Na_2S_2O_5 = 1 : 4$. Образцы для ИК-спектроскопии готовили с использованием КВг. Спектры снимали на спектрофотометре IR-75.