

УДК 541.64:547(1'128+538.141)

© 1991 г. Н. М. Хвойнова, Л. М. Терман, С. С. Зислина

**СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
ОЛИГООРГАНОВИНИЛСИЛОКСАНА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ  
И СО СТИРОЛОМ**

При радикальной сополимеризации в растворе олигоорганизовинилсилоксана (среднечисленная функциональность  $\bar{f}_n=2,2$ ) с метилакрилатом и со стиролом существуют области начальных концентраций растворов сомономеров, в которых реакция протекает с образованием только растворимых полифункциональных сополимеров. Отсутствие примеси гомополимеров подтверждено методом турбидиметрического титрования и фракционирования продуктов сополимеризации. При исследовании сополимеризации в растворах с предельной концентрацией сомономеров методом ГПХ и вискозиметрии выявлено, что наиболее выраженные структурные изменения в сополимерах, связанные с образованием разветвленных макромолекул, происходят после достижения 50%-ной конверсии. Показано, что синтезированные растворимые сополимеры, содержащие подвешенные двойные связи, способны к отверждению в пленке на воздухе под действием пероксидов.

Полифункциональные олигоорганизовинилсилоксаны (OBC) со статистическим распределением винильных групп при радикальной полимеризации в массе образуют термостойкие сетчатые полимеры. Ранее был изучен процесс гелеобразования при гомополимеризации OBC и сополимеризации его с метилакрилатом и стиролом в массе [1, 2]. При этом в предгелевой стадии образуются растворимые разветвленные полимеры ( $\beta$ -полимеры). При изучении возможности регулирования структуры образующихся сетчатых гомополимеров OBC было показано, что введение агентов передачи цепи или растворителей ведет к сдвигу точки гелеобразования в сторону более глубоких конверсий или полностью подавляет гелеобразование [3]. Это создает условия как для изучения процесса в предгелевой стадии, так и для синтеза растворимых полисилоксанов разветвленной структуры, содержащих подвешенные двойные связи, которые способны к дальнейшему отверждению. Цель настоящей работы — выяснение условий синтеза растворимых сополимеров OBC с метилакрилатом и стиролом при проведении сополимеризации в растворе, а также изучение некоторых закономерностей протекания этого процесса.

OBC получали по методике [4] в избытке этилового спирта, при мольном соотношении метилфенилдихлорсилана и метилвинилдихлорсилана, равном 7 : 3. Содержание двойных связей в OBC составляло  $2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/г,  $\bar{M}_w=2500$ ,  $\bar{M}_n=800$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3,1$ , среднечисленная функциональность  $\bar{f}_n=2,2$ . Стирол и метилакрилат очищали от ингибитора, сушили и перегоняли. Полимеризацию проводили в вакуумированных ампулах при  $125^\circ$ , инициатор — пероксид ди-*тетрет*-бутила (2 мас.%). Содержание стирола или метилакрилата составляло 1 моль на моль двойных связей в OBC. Для определения общей конверсии двойных связей ампулы через определенное время нагревания опускали в жидкий азот на 1 ч, после этого их вскрывали и определяли количество двойных связей в полимеризате методом озонирования на приборе АДС-3. Образовавшийся сополимер высаждали из раствора метанолом, промывали его избытком MeOH и высушивали в вакууме. Количество «подвешенных» двойных связей в сополимерах определяли также методом озонирования. Растворимость сополимеров в  $CCl_4$  при этом была полная. Турбидиметрическое титрование проводили на фотоэлектротурбидиметре марки ФЭТ. Для сополимеров OBC с метилакрилатом в качестве растворителя использовали ацетон, осадителя — воду, для сополимеров OBC со стиролом растворителем служил бензол, осадителем — метанол. Скорость перемешивания 64 об/мин, скорость подачи осадителя 0,4035 мл/мин. Ана-

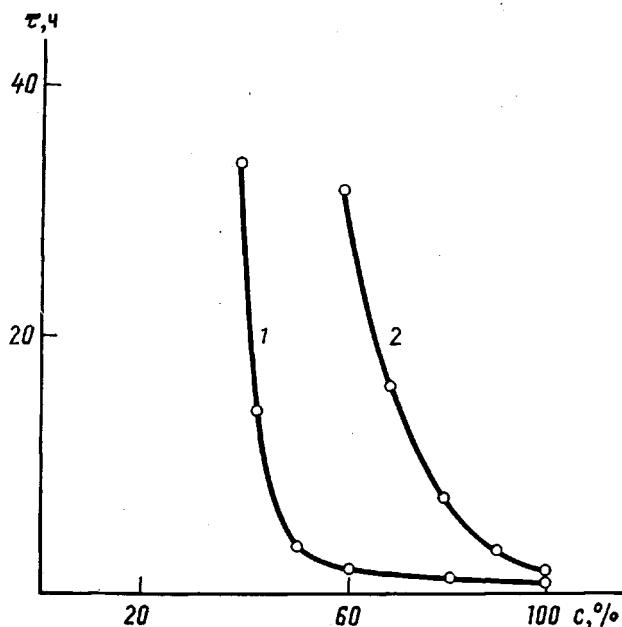


Рис. 1. Зависимость времени начала гелеобразования  $\tau$  от концентрации исходного раствора сомономеров  $c$ : 1 — ОВС — метилакрилат, 2 — ОВС — стирол

лиз полимеров методом ГПХ проводили на универсальном жидкостном хроматографе ХЖ-1303 с рефрактометрическим детектором и системой колонок, заполненных стирогелями фирмы «Уотерс» с пределом исключения до  $5 \cdot 10^5$ , и на микроколоночном хроматографе ХЖ-1309М с рефрактометрическим способом детектирования лазерным детектором и микроколонкой, заполненной композицией из макропористых стекол с размером частиц 5–7 мкм. Использовали калибровку по полистирольным стандартам, элюент — ТГФ. Приведенную вязкость определяли для 3%-ных растворов сополимеров в бензole при  $25^\circ$  в вискозиметре Уббелоде.

При сополимеризации ОВС со стиролом и метилакрилатом в растворе в толуоле наблюдается зависимость времени начала гелеобразования от концентрации раствора. Из рис. 1 видно, что существуют области концентраций растворов сомономеров, в которых при сополимеризации образуются только растворимые продукты. Для смеси ОВС — метилакрилат — это растворы с концентрацией, равной 30% и ниже, а для смеси ОВС — стирол растворимые продукты можно получить при сополимеризации в растворах с более высокой концентрацией — до 50%. Предельная концентрация раствора ОВС для получения растворимых гомополимеров также составляет 50%. Чем выше концентрация растворов сомономеров и чем ближе она к предельной, тем выше достижимые при данной концентрации глубина конверсии и молекулярная масса образующихся растворимых продуктов и тем интенсивнее протекают структурные изменения в растущих макромолекулах, предшествующих образованию геля. Поэтому мы исследовали некоторые закономерности полимеризации только для растворов с предельной концентрацией.

Чтобы выяснить, являются ли полученные нами продукты истинными сополимерами и не содержат ли примеси гомополимеров, было проведено турбидиметрическое титрование продуктов сополимеризации, гомополимеров полиметилакрилата, ПС и ОВС, полученных в растворах с той же концентрацией и в тех же условиях, что сополимеры, а также соответствующих смесей гомополимеров. Из рис. 2 видно, что кривые осаждения продуктов сополимеризации по величине порога осаждения и по своему характеру отличаются от кривых осаждения как гомополимеров, так и механической смеси. Кроме того, было показано, что фракции, полученные дробным осаждением продуктов сополимеризации и отличающиеся по молекулярным массам, незначительно различаются по содержанию кремния. На основании этих данных можно считать, что сополимеры не

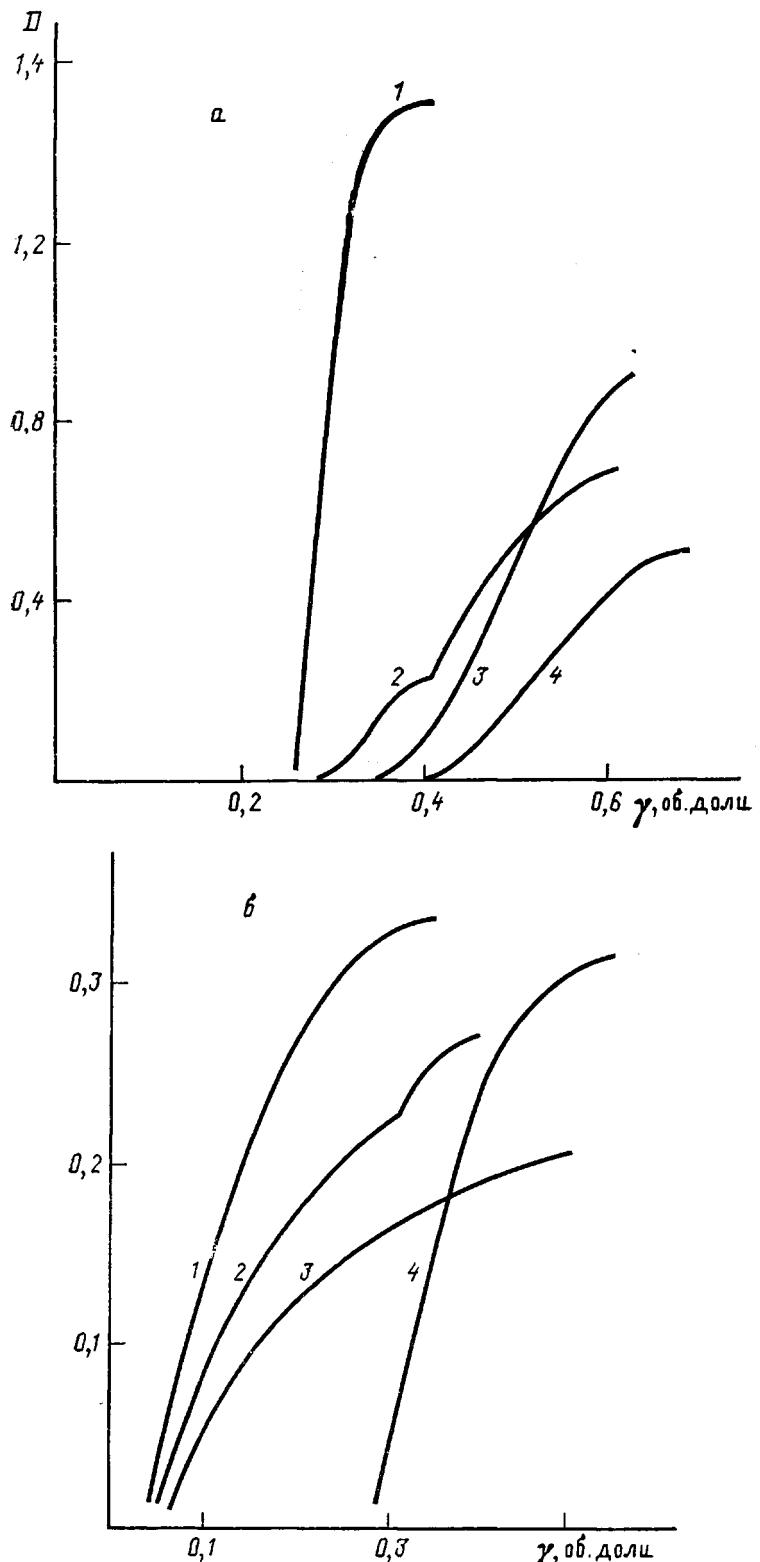


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования. а: 1 – полистирол, 2 – механическая смесь (25% полистирола, 75% гомополимера ОВС), 3 – сополимер ОВС – стирол, 4 – гомополимер ОВС; б: 1 – гомополимер ОВС, 2 – механическая смесь (25% полиметилакрилата, 75% гомополимера ОВС), 3 – сополимер ОВС – метилакрилат, 4 – полиметилакрилат

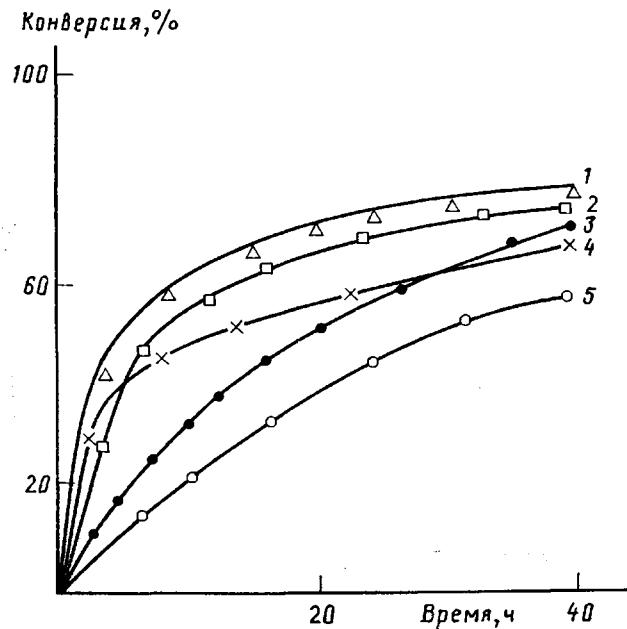


Рис. 3. Зависимость общей конверсии двойных связей (1, 2) и двойных связей ОВС (3–5) от времени полимеризации в растворах с предельной концентрацией 30 (1, 4) и 50% (2, 3, 5): 1, 4 – ОВС – метилакрилат, начальная концентрация двойных связей  $[D]_0 = 1,21$  моль/л; 2, 5 – ОВС – стирол,  $[D]_0 = 2,0$  моль/л; 3 – ОВС,  $[D]_0 = 1,31$  моль/л

содержат примесей гомополимеров в отличие от продуктов сополимеризации более высокомолекулярных винилсодержащих диметилсиликсанов со стиролом в массе [5].

По данным элементного анализа состав сополимеров с метилакрилатом остается постоянным и равным составу мономерной смеси на всех этапах сополимеризации, а сополимеры со стиролом несколько обогащены стиролом лишь на начальных стадиях сополимеризации. Это свидетельствует о том, что в обоих случаях с большой вероятностью образуются статистические сополимеры.

В таблице приведены данные о растворимых гомо- и сополимерах. Видно, что во всех трех случаях с увеличением глубины конверсии происходит рост  $\bar{M}_w$ , что характерно для образования разветвленных полимеров

#### Характеристика растворимых полимеров и продуктов их отверждения \*

Полимеры	Характеристика растворимых полимеров						Характеристика продуктов отверждения	
	конверсия по двойным связям, %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$N^{**}$ , моль/гр	$\bar{t}_n$	выход гель-фракции, %	степень набухаемости
Сополимеры ОВС – стирол	55	43	8	5,4	0,5	12,8	59	4,1
	62	70	14	5,0	0,8	18,2	62	3,8
	75	85	14	6,1	1,3	11,2	69	3,8
Сополимеры ОВС – метилакрилат	67	57	13	4,4	1,0	14,3	82	3,1
	76	87	12	7,3	1,2	12,3	77	3,2
	80	140	22	6,7	1,4	17,6	72	3,6
Гомополимеры ОВС	35	10	2	5,0	1,0	3,4	91	2,3
	47	30	3,2	9,4	1,5	3,8	85	2,3
	67	140	9	15,5	1,7	9,0	79	2,6

\* Отверждение проведено при 150° на воздухе в присутствии ди-*трит-бутилпероксида.*  
\*\* Плотность точек разветвления.

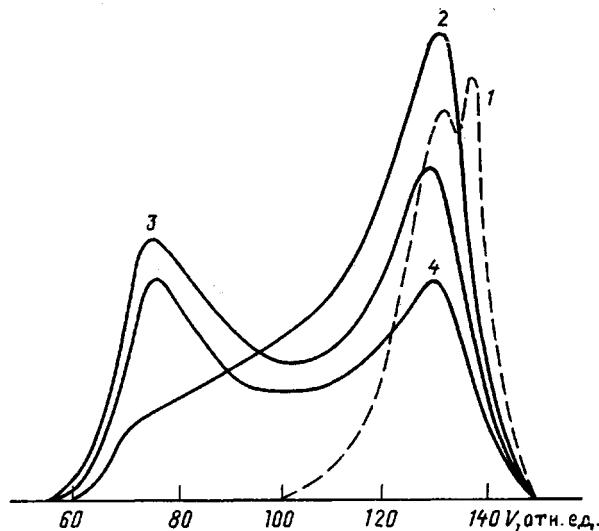


Рис. 4. Хроматограммы: 1 – исходный ОВС; 2, 3 – конверсия 35 (2) и 56% (3); 4 – сополимер ОВС – метилакрилат, конверсия 70%

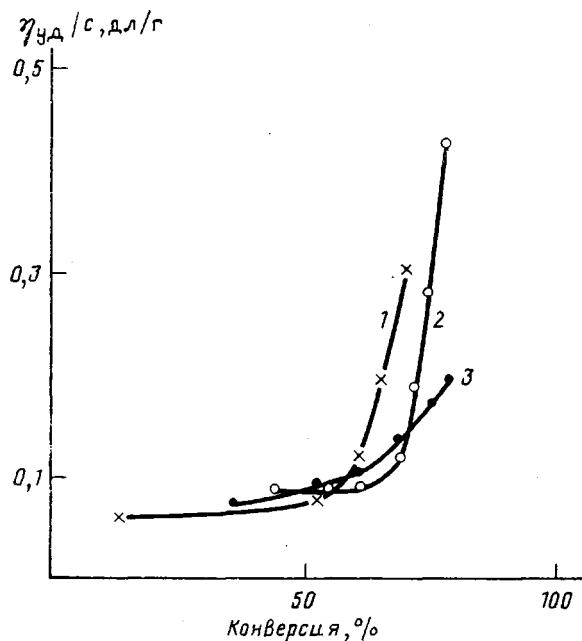


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости от общей конверсии двойных связей: 1 – гомополимер ОВС; 2 – сополимеры ОВС – стирол; 3 – сополимеры ОВС – метилакрилат

при трехмерной полимеризации в предгелевой стадии [6].  $M_n$  при этом возрастает меньше, что приводит к увеличению полидисперсности, особенно заметной для гомополимера ОВС. Среднечисленная функциональность  $f_n$ , рассчитанная в соответствии с работой [7], выше для сополимеров. Сопоставление данных значений с выходом гель-фракции при отверждении растворимых полимеров и степенью набухаемости геля показывает, что реакционная способность подвешенных двойных связей в сополимерах ограничена. Очевидно, это связано со стерическими препятствиями, которые образуются при внедрении карбоцепных последовательностей между силоксановыми блоками. Особенно ярко это выражено для сополимеров со стиролом, так как стирольные цепи обладают большей жесткостью по сравнению с метилакрилатными.

На рис. 3 представлена зависимость общей конверсии двойных связей от времени при сополимеризации ОВС со стиролом и метилакрилатом и при гомополимеризации ОВС в растворах с предельной концентрацией. Наибольшая скорость изменения количества двойных связей наблюдается при сополимеризации ОВС с метилакрилатом, хотя начальная мольная концентрация двойных связей ( $[D]_0=1,21$  моль/л) меньше, чем при сополимеризации со стиролом ( $[D]_0=2,0$  моль/л). Это можно объяснить тем, что радикал метилакрилата активнее стирольного радикала [8]. Конверсия двойных связей ОВС (рис. 3, кривые 4, 5) рассчитана по разнице между первоначальным количеством двойных связей в ОВС и количеством подвешенных двойных связей в сополимерах. Прореагировавшие двойные связи ОВС образуют точки разветвления, которые определяют структурные изменения, приводящие к образованию в конечном счете геля. Из рисунка видно, что точки разветвления образуются с большей скоростью при сополимеризации с метилакрилатом.

Дополнительные данные о структурных изменениях в ходе полимеризации были получены при исследовании зависимости ММР и приведенной вязкости сopolимеров от глубины конверсии. На рис. 4 представлены нормированные на конверсию хроматограммы продуктов гомополимеризации и сополимеризации. Хроматограммы гомополимеров и сopolимеров имеют идентичный бимодальный характер. Максимум пика хроматограммы исходного олигомера соответствует максимуму низкомолекулярной части сopolимеров и гомополимеров. С увеличением степени конверсии возрастает доля высокомолекулярной части полимера и бимодальность кривой ММР носит более выраженный характер. Приведенная вязкость продуктов полимеризации во всех трех случаях изменяется с ростом конверсии одинаковым образом (рис. 5) — она резко возрастает в области 50–60%ной конверсии, что связано, очевидно, с повышением молекулярной массы цепей за счет межмолекулярных взаимодействий. При этом увеличивается разветвленность макромолекул. При исходных концентрациях растворов сомономеров или ОВС выше предельных на последующих стадиях полимеризации наступает гелеобразование (рис. 1).

Таким образом, при сополимеризации ОВС с метилакрилатом и со стиролом в растворах появляется возможность получать растворимые разветвленные сopolимеры, содержащие подвешенные двойные связи в силоксановом блоке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терман Л. М., Юльчевская С. Д., Зислина С. С., Зайцева Т. С., Вяхирев А. К. // Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький, 1982. С. 24.
2. Терман Л. М., Хвойнова Н. М., Макарова В. В., Юльчевская С. Д., Вяхирев А. К., Зислина С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 868.
3. Терман Л. М., Хвойнова Н. М., Зислина С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 325.
4. Фихтенгольц В. С., Клебанский А. Л., Ржензинская К. А. // Журн. общ. химии. 1957. Т. 27. № 11. С. 2984.
5. Эренбург Е. Г., Карташева Г. Г., Гусева Н. М., Лобков В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1726.
6. Hild G., Okasha R. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. № 2. S. 389.
7. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. С. 59.
8. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 198.

Институт металлоорганической  
химии АН СССР

Поступила в редакцию  
11.03.91

N. M. Khvoinova, L. M. Terman, S. S. Zislina

**SYNTHESIS OF SOLUBLE COPOLYMERS  
OF OLIGOORGANOVINYLSILOXANE  
WITH METHYL ACRYLATE AND STYRENE**

**S u m m a r y**

For radical copolymerization in solution of oligoorganovinylsiloxane (with number-average functionality  $\bar{f}_n=2.2$ ) with methyl acrylate and styrene there exist regions of initial concentrations of comonomers solutions where the reaction proceeds only with formation of soluble polyfunctional copolymers. The absence of homopolymers impurity is confirmed by turbidimetric titration and fractionation of copolymerization products. The study of copolymerization in solutions of the limiting concentration of comonomers by GPC and viscometry methods shows that the most essential structural changes related with the formation of branched macromolecules proceed after 50% of conversion. Synthesized soluble copolymers containing free double bonds are shown to be capable to curing in a film in air under the action of peroxides.