

4. Быков Е. В., Быстрицкая Е. Б., Карпухин О. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1347.
5. Горелик Б. А., Иванов А. И., Семененко Э. И., Гольдберг В. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 987.
6. Далиневич А. А., Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А., Шемаров Ф. В. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 4. С. 219.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М., 1967. С. 290.
8. Далиневич А. А. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: ИХФ АН СССР, 1989. С. 54.
9. Сараева В. В. // Нефтехимия. 1965. Т. 5. № 5. С. 706.
10. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. // Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В. А. М., 1973. С. 196.
11. Миличук Б. К., Клинишонг Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. С. 36.
12. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1988. С. 23.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова
АН СССР

Поступила в редакцию
25.01.91

УДК 541.64 : 542.954 : 547.1'128

© 1991г. И. М. Райгородский, Г. И. Листвойб, Э. Ш. Гольдберг,
В. В. Киреев, В. М. Конылов

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Рассмотрен процесс образования полиблочных поликарбонат-полисилоксанов при взаимодействии олигодиоксикарбонатов и α , ω -бис-(хлорформиатоалкил)олигодиметилсилоксанов в условиях гетерофазной поликонденсации. Методом ГПХ исследована полидисперсность исходных олигомеров и ММ блок-сополимеров. Показано, что различия в ММ фракций внутри одного гомологического ряда исходных олигомеров и в скорости их взаимодействия приводят к возникновению структурной неоднородности в виде коротких и длинных блоков.

Поликонденсационные блок-сополимеры (БСПЛ) типа $(AB)_n$ составляют обширную группу новых полимерных материалов, среди которых важное место занимают силоксанодержащие [1, 2]. Так, из олигодиоксикарбонатов (ОДОК) и бис-(хлорформиатоалкил)олигоорганосилоксанов (БХФС) синтезированы полиблочные поликарбонат-полисилоксановые сополимеры (ПК – ПДМС), представляющие интерес в качестве газоразделительных и медицинских материалов [3]. Как показали наши исследования [4, 5], различия в свойствах ПК – ПДМС (одинакового химического состава) могут определяться и различиями в распределении по длиnam блоков, входящих в БСПЛ. Учитывая, что полидисперсность ПК – ПДМС является следствием реакции образования как исходных олигомеров, так и БСПЛ, представляло интерес, используя эффективность метода ГПХ [6], выявить влияние полидисперсности олигомеров на процесс поликонденсации. Тем более, что метод дает возможность получения важной информации не только о ММ и ММР поликонденсационных блок-сополимеров, но и об их изменениях в ходе поликонденсации.

Изучение поликонденсации проводили на примере взаимодействия ОДОК с $M=1930$ и БХФС с $M=319-3480$ в гетерофазной системе метиленхлорид – водная щелочь в присутствии триэтиламина (ТЭА) в качестве катализатора при 25° .

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики олигомеров

Олигомер *	ММ (химический анализ)	\bar{M}_n (ГПХ)	\bar{M}_w (ГПХ)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
ОДОК	1930	1720	3070	1,45
БХФС-1	319	320	—	—
БХФС-20	2020	2110	3250	1,55
БХФС-45	3480	3600	5600	1,56

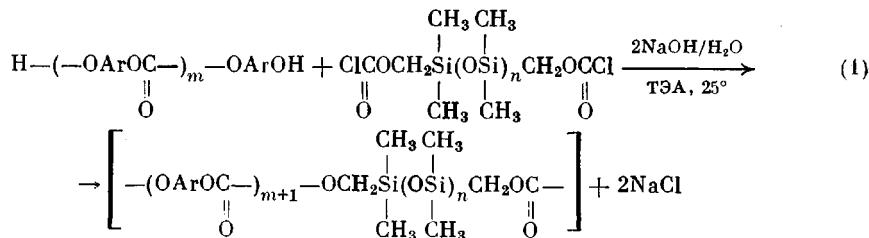
* Цифры — число силоксизеньев в БХФС.

ММ и ММР исходных ОДОК и БХФС анализировали на приборе фирмы «Уотерс» с системой колонок «Ультрастироль» (10^5 , 10^4 , 10^3 , 500 Å) с детектором-рефрактометром R-401. Калибровочные кривые для олигомеров находили аналогично [7]. В качестве элюента для ОДОК использовали хлороформ, для БХФС — толуол. Скорость элюирования 1 мл/мин. Молекулярно-массовые характеристики (табл. 1) рассчитаны из хроматограмм.

В процессе поликонденсации через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси. Хроматографирование их проводили на колонке «Бондагель-500» с УФ-детектором в режиме градиентного элюирования. Состав элюента изменяли в процессе хроматографирования от 40 CHCl_3 : 60 CCl₄ до 100 CHCl_3 (объемные части). Скорость подачи элюента 1–2 мл/мин. Во время хроматографирования отбирали полимерную фракцию. После концентрирования ее анализировали на системе колонок «Ультрастироль». В качестве элюента использовали хлороформ. Детектор УФ-спектрометр (длина волны 277 нм). Калибровку проводили аналогично [8].

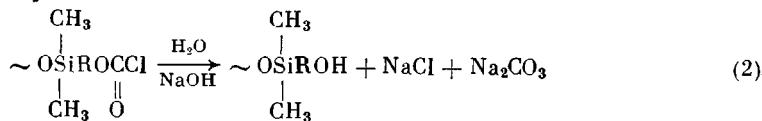
Кинетические исследования реакции образования ПК — ПДМС проводили по методике [9].

Изучаемый процесс поликонденсации может быть представлен схемой

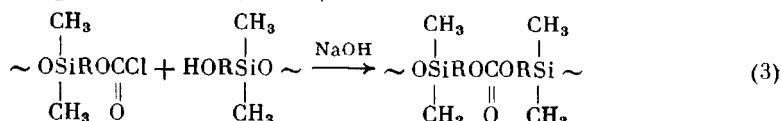


Следует подчеркнуть, что приведенная схема является обобщенной. Она не учитывает возможности протекания ряда побочных реакций, а также различия в ММ фракций олигомеров.

Реальный процесс более сложен и может быть представлен в виде ряда реакций. Наряду с реакцией (1) происходит побочная реакция гидролиза БХФС [10]



Возможность протекания конденсации



не исключается, однако в выбранных нами условиях ее доля по данным ЯМР-спектроскопии несущественна.

Исследования показали, что за время реакции (5–60 мин) в условиях низкотемпературной гетерофазной поликонденсации при $\text{pH}=10–12$ щелочной гидролиз связей SiOSi не наблюдается. Как показали данные ГПХ, в условиях синтеза ПК – ПДМС отсутствует и щелочной гидролиз карбонатной связи.

Исходя из полученных экспериментальных данных, протекающая побочная реакция (2) гидролиза хлороформиатных групп влияет на общий выход и ММ образующихся ПК – ПДМС. Однако она не вносит изменений в структуру образующихся БСПЛ, так как на примере реакции между БФХС-1 и дифенилолпропаном (ДФП) нами было показано, что скорость основной реакции (1) превышает скорость гидролиза БХФС в ~ 20 раз. Наличие же различной ММ фракций в исходных олигомерах, как будет показано ниже, может оказывать определенное влияние как на ход поликонденсации, так и на строение образующихся БСПЛ.

При гель-хроматографическом исследовании исходного ОДОК, проведенном в режиме эксклюзии на полужестких гелях, обнаружен ряд пиков, соответствующих индивидуальным олигомеромологам с числом структурных единиц $m=1–13$. Высшие олигомеры с $m>13$ не разрешены в отдельные пики. При этом отсутствует мономерный ДФП (время выхода 38,7 мин). БХФС-20 и БХФС-45 также представляют собой смесь олигомеромологов. БХФС-1 характеризуется индивидуальным пиком.

Исходные олигомеры были условно поделены по кривой ГПХ на три фракции с различной ММ (табл. 2), причем ММ фракций различались почти в 5 раз.

Разделение БСПЛ-олигомерной смеси, образующейся в ходе реакции (1), не представлялось возможным провести в режиме эксклюзии из-за наложения пиков ОДОК и БСПЛ. Задача разделения образовавшегося в результате реакции БСПЛ и не вступившего в реакцию ОДОК была решена с использованием подходов [11, 12] в режиме градиентного элюирования.

Вначале элюирующая система включала в себя общий растворитель для обоих блоков (хлороформ) и селективный нерастворитель для ОДОК (четыреххлористый углерод). Поскольку колонка «Бондагель-500» наполнена узкопористым сорбентом, на ней не происходит разделения достаточно больших макромолекул в режиме эксклюзии. Поэтому макромолекулы БСПЛ, обладающие хорошей растворимостью в смешанном элюенте за счет наличия в их составе гибкого блока, элюируются практически независимо от их длины. Молекулы ОДОК при этом адсорбируются на

Таблица 2
Фракционный состав олигомеров

Олигомер	Фракция, №	ММ фракции	Среднее число структурных единиц фракции m или n	Содержание фракции, мол. %
ОДОК	1	940	3	62
	2	2710	10	26
	3	4750	18	12
БХФС-20	1	1100	12	68
	2	3400	43	23
	3	5600	71	9
БХФС-45	1	1650	19	54
	2	5070	65	36
	3	8900	117	10

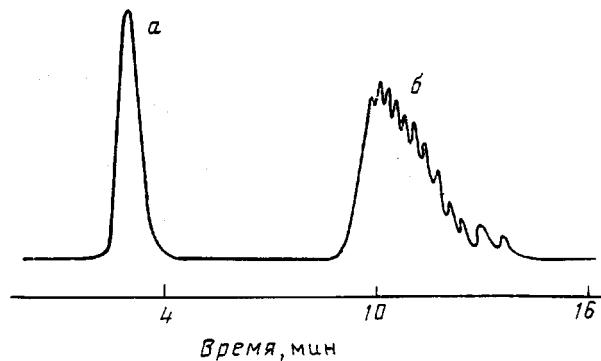


Рис. 1. Хроматограмма реакционной смеси БСПЛ – олигомер на основе ОДОК с $M=1930$ и БХФС-20. а – полимерная часть, б – олигомерная

колонке. При замене растворителя на 100%-ный хлороформ они начинают элюироваться в режиме эксклюзии. Таким образом, для ОДОК осуществляется переход через критические условия. Для БСПЛ эксклюзия на колонке «Бондагель-500» малоэффективна. Для подтверждения независимости времени выхода макромолекул БСПЛ от природы концевых блоков и ММ были синтезированы ПК – ПДМС с $M=9200$ и 26 400. Один из них содержал концевые олигокарбонатные блоки, а другой – олигосилоксановые. Их времена выхода близки (3 мин), т. е. элюирование БСПЛ в найденных условиях не зависит от их ММ и природы концевых блоков, причем ОДОК начинает элюироваться с 9 мин (рис. 1).

Таким образом, найденный режим элюирования дает возможность характеризовать состав олигомеров в реакционной смеси с БСПЛ.

Влияние полидисперсности ОДОК на протекание процесса образования ПК – ПДМС изучали на примере реакции его с мономерным БХФС-1. Закономерности этого процесса подчиняются уравнению формальной кинетики реакции первого порядка. При этом скорости расходования фракций ОДОК 1 и 2 (табл. 3) близки между собой, в то время как фракция 3 вступает в реакцию полимеробразования почти в 3 раза медленнее (табл. 3, система I). По-видимому, это связано как с различием в реакционных способностях фракций ОДОК низких и высоких ММ, так и с их разной скоростью диффузии в зону реакции при гетерофазной поликонденсации. Из табл. 3 видно, что до глубоких степеней превращения в реакционной системе присутствуют олигомеры преимущественно высоких ММ.

С учетом возможного влияния полидисперсности БХФС на ход поликонденсации было изучено взаимодействие исходного ОДОК с БХФС-20 и БХФС-45.

Как показал хроматографический анализ, с ростом молекулярной массы БХФС скорости реакций фракций ОДОК с $M=940$ и 2710 практически не изменяются (эффективные константы скорости $k=4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, табл. 3). Однако наблюдается значительное (в 2,5–5 раз) понижение скорости вступления в реакцию фракции ОДОК с $M=4750$ (табл. 3, системы I–III). Этот факт обусловлен тем, что скорость взаимодействия ОДОК зависит и от ММ вступившего с ним в реакцию БХФС.

Определенные методом потенциометрического титрования общие эффективные константы скорости реакции БХФС и ОДОК с $M=1930$ подтверждают уменьшение реакционной способности БХФС с увеличением его ММ.

<i>Bis-(хлорформиатоалкил) силоксан</i>	<i>БХФС-1</i>	<i>БХФС-20</i>	<i>БХФС-45</i>
$k \cdot 10^{-3}$ при 25° , с^{-1}	$3,1 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$

Таблица 3

Изменение конверсии фракций ОДОК с $M=1930$ при взаимодействии его с БХФС

Реакционная система	Олигомер	Время реакции, с	Конверсия, %		
			фракция 1 ($M=970$)	фракция 2 ($M=2710$)	фракция 3 ($M=4750$)
I	БХФС-1	60	22,4	21,2	6,6
		120	40,0	37,2	17,2
		180	55,9	52,7	25,0
		300	72,0	72,0	38,1
		420	87,2	82,4	52,6
			$k^* \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$		
II	БХФС-20		4,4±0,4	4,1±0,4	1,5±0,2
		60	22,9	20,0	4,0
		150	39,1	43,6	9,1
		300	71,9	71,8	17,0
		450	100,0	76,9	23,0
		600	100,0	86,5	29,1
III	БХФС-45		$k^* \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$		
			4,0±0,3	3,7±0,4	0,6±0,05
		60	23,8	25,7	2,1
		120	42,0	42,1	2,8
		180	53,8	57,0	5,0
		300	69,4	75,0	6,2
		420	87,2	80,3	9,0
			$k^* \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$		
			4,4±0,3	4,5±0,3	0,3±0,02

* Эффективная константа скорости реакции между фракциями ОДОК и БХФС.

Вероятно, в начале поликонденсации в реакцию вступают преимущественно низкомолекулярные фракции БХФС, которые взаимодействуют с низкомолекулярными фракциями ОДОК. С увеличением конверсии происходит исчерпывание этих фракций и в реакцию с пониженной скоростью вступают более высокомолекулярные фракции БХФС и ОДОК. В пользу такой схемы протекания процесса свидетельствует и наблюдаемое нами сохранение среднего состава ПК – ПДМС в ходе реакции.

Необходимо отметить, что, в то время как степень превращения фракции ОДОК с $M=970$ и 2710 за 5–7 мин реакции с БХФС-20 и БХФС-45 составляет 70–100%, конверсия фракции ОДОК с $M=4750$ невелика – 9–20% (табл. 3) и достигает 100%-ной лишь за 30 мин. Иными словами, при образовании макромолекулы наибольшая неоднородность распределения по длинам блоков, связанная с появлением в цепи ПК – ПДМС фрагментов с высокими ММ, наблюдается в основном лишь на завершающей стадии поликонденсации.

Подтверждением такого характера роста макромолекул является сопоставление экспериментально найденного изменения ММ блок-сополимера в реакционной смеси в зависимости от конверсии (по реакции (1)) и теоретического изменения этого параметра, рассчитанного из средних ММ олигомеров.

\bar{M}_n связана с конверсией p [13]

$$\bar{M}_n = \frac{1}{1-p} M_0, \quad (4)$$

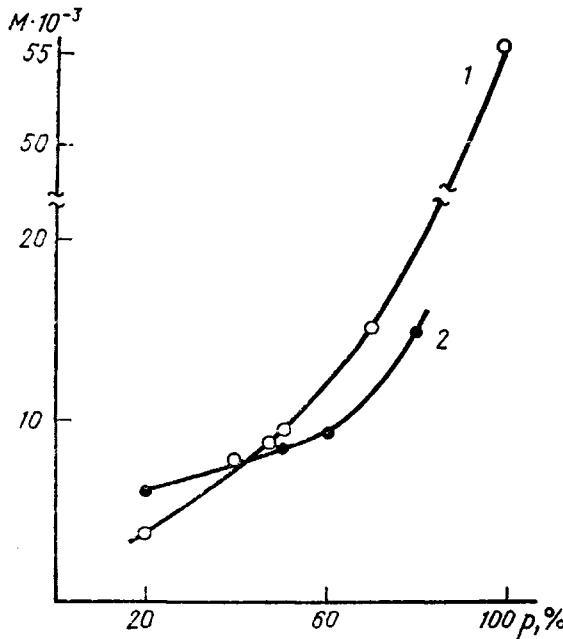


Рис. 2. Экспериментальная (1) и расчетная по уравнению (5) зависимость ММ блок-сополимера на основе ОДОК и БХФС от конверсии p

где $M_0 = \frac{\bar{M}_n^{\text{БХФС}} + \bar{M}_n^{\text{одок}}}{2}$. В то же время \bar{M}_n реакционной смеси может быть выражена как

$$\bar{M}_n = p \cdot M_{\text{вспл}} + (1-p) M_0 \quad (5)$$

Здесь $M_{\text{вспл}}$ — среднечисленная ММ образовавшегося к данному моменту времени БСПЛ. Исходя из выражений (4) и (5) и рассчитывали $M_{\text{вспл}}$.

Как видно из рис. 2, $M_{\text{вспл}}$ в начале реакции меньше теоретической, а начиная с определенных степеней превращения становится выше теоретической. Поскольку BXFC-45 содержит $\sim 50\%$ фракций достаточно большой ММ (5070 и 8900), становится понятным, что после исчерпывания низкомолекулярной фракции (1650) наблюдается резкий рост ММ блок-сополимера с увеличением конверсии.

Таким образом, показано, что при среднем «загрузочном» составе чередующихся ПК — ПДМС в процессе поликонденсации олигомеров (для одного гомологического ряда) происходит образование БСПЛ, различающихся распределением по длинам блоков. Это создает условия для появления структурной неоднородности ПК — ПДМС. Возникновение этой структурной неоднородности связано как с различными ММ фракциями в исходных олигомерах, так и с разной скоростью вступления их в реакцию конденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
- Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1893.
- Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш. Силоксансодержащие сополимеры — новые материалы медицинского применения. Производство медицинского стекла и пластических масс: Обзор. информ. М., 1989. Вып. 2. 24 с.
- Листвойб Г. И., Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Киреев В. В., Копылов В. М., Бредина Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 280.
- Райгородский И. М., Листвойб Г. И., Киреев В. В., Копылов В. М., Гольдберг Э. Ш.,

- Бредина Е. В., Бронштейн Б. Ю., Сункович Г. В., Школьник М. И. // Высоко-молек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 263.*
- 6. Беленчук Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М., 1978. 343 с.*
- 7. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979. С. 142.*
- 8. Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Нариньян Ц. А., Жданова В. В., Аршава Б. М., Павлов А. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1156.*
- 9. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Киреев В. В., Копылов В. М. // Высоко-молек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 180.*
- 10. Гольдберг Э. Ш., Райгородский И. М. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 10. С. 2312.*
- 11. Горшков А. В., Прудская Т. Н., Филатова Н. Н., Евреинов В. В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3390.*
- 12. Gorschov A., Overeem T., Ereinov V., Van Aalten H. // Polymer Bull. 1987. V. 18. № 6. P. 513.*
- 13. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 59.*

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
01.03.91

УДК 541.64 : 542.943

© 1991 г. Н. К. Тюленева, Ю. А. Шляпников

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО АΝΤΙΟКСИДАНТОМ — МОНОФЕНОЛОМ

Исследовано окисление расплава ПЭВП при 200°, содержащего антиоксидант 2,6-ди-трит-бутил-4-фенилфенол (монофенол). Монофенол — слабый антиоксидант, период индукции в его присутствии мал и линейно зависит от концентрации антиоксиданта, последний расходуется с постоянной скоростью. Начальная скорость поглощения O₂ быстро снижается при низких и медленно растет при высоких концентрациях монофенола, а в ходе отдельного опыта медленно растет со временем окисления. Подтверждены выводы о меньшей эффективности монофенолов по сравнению с бифенолами, сделанные ранее при изучении окисления ПП.

Выяснение связи между структурой молекулы антиоксиданта и его эффективностью в конкретных условиях (тип полимера, температура и т. п.) является одной из основных задач теории антиокислительной стабилизации полимеров. На примере окисления ПП ранее было показано, что фенольные ингибиторы, в молекулах которых содержится по два фенольных гидроксила, оказываются в большинстве случаев более эффективными антиоксидантами, чем их одногидроксильные аналоги — монофенолы [1, 2]. Это различие было объяснено участием ингибитора в акте вырожденного разветвления цепи, т. е. в серии вторичных процессов, следующих за реакцией распада гидропероксидной связи O—OH. Было показано, что реакция окисления ПП при всех концентрациях монофенола протекает нестационарно, самоускоренно и что добавки монофенола к ПП, содержащему бифенол, ускоряют окисление [1].

В настоящей работе исследовали окисление ПЭВП в расплаве в присутствии антиоксиданта — монофенола 2,6-ди-трит-бутил-4-фенилфенола (**ФФ**). Исследовали кинетику поглощения кислорода в течение периода индукции, расходование антиоксиданта и вычисляли (по кривым поглощения O₂) зависимость периода индукции от начальной концентрации монофенола. Цель работы — выяснение особенностей механизма действия монофенолов при окислении ПЭ.

Использовали ПЭВП с $M_w = 2,24 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 18,8$, антиоксиданты **ФФ**, т. пл. 100–101° и дилаурилтиодипропионат (**ДЛТП**), т. пл. 38,5–39°.