

ТЕОРИЯ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:547.128'1

© 1992 г. Л. Г. Клапшина, Ю. А. Курский, А. В. Косянкин,
Л. М. Терман, С. В. Щаурова

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
РАВНОВЕСНОЙ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИМЕТИЛ- И МЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ**

В работе предложена математическая модель равновесной анионной сополимеризации диметил- и метилфенилциклосилоксанов, включающая реакции межцепного обмена и позволяющая для любой стадии провести теоретический расчет микроструктуры сополимера на уровне диадных последовательностей. Получено хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными. Показано, что наблюдаемая динамика формирования микроструктуры сополимера не может определяться реакциями передачи цепи на полимер с разрывом силоксановой связи. Высказано предположение о специфическом механизме межцепного обмена, отличном от механизма роста цепи.

Известно, что микроструктура сополимера, полученного неравновесной анионной сополимеризацией циклосилоксанов, может быть описана с помощью статистической модели [1]. Так, авторы работ [2, 3], используя значения констант сополимеризации, определенные методом Майо — Льюиса, и статистику марковских цепей, получили количественную информацию о структуре макромолекул, образующихся на любой стадии неравновесной сополимеризации гексаорганилциклотрисилоксанов. Следует сказать, однако, что указанный метод применим лишь к тем системам, где не наблюдается вторичного взаимодействия активных центров с макроцепями, т. е. отсутствует межцепной обмен.

Для равновесной сополимеризации циклосилоксанов исследование микроструктуры сополимеров до сих пор проводилось исключительно экспериментальными методами, наиболее информативным из которых является метод ЯМР ^{29}Si [1, 4, 5].

В настоящей работе впервые предпринята попытка создания математической модели равновесной сополимеризации диметил- и метилфенилциклосилоксанов, включающей реакции межцепного обмена и позволяющей для любой стадии процесса провести теоретический расчет микроструктуры сополимера на уровне диадных последовательностей. Степень адекватности созданных математических моделей реально протекающему процессу определяли с использованием экспериментальных данных о микроструктуре макромолекул, полученных методом ЯМР ^{29}Si .

Использовали хроматографически чистые силоксановые мономеры: *транс*-1,3,5- trimetil-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан (A_3) и октаметилциклотрасилоксан (D_4). Сополимеризацию осуществляли в массе при 90° в присутствии 0,07 мас.% полиме-

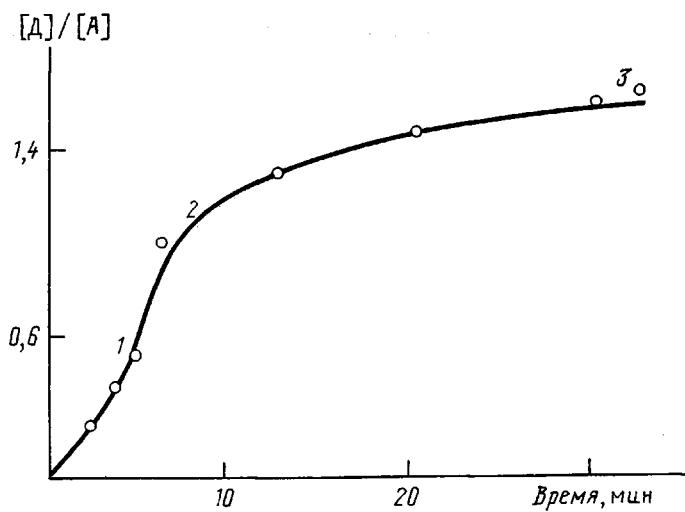


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от времени при равновесной анионной сополимеризации A_3 с D_4 . Пояснения в тексте

тилфенилсилоксандиолята калия. Для подавления эффекта автосольватации, а также в качестве промотирующей добавки использовали 15-краун-5. Мольное соотношение диметилсилоксановых (D) и метилфенилсилоксановых (A) звеньев в системе составляло 1,71 с учетом A -звеньев, вводимых с катализатором. Через определенные промежутки времени реакцию прерывали введением подкисленного толуола. Сополимер выделяли осаждением из толуольного раствора метанолом. Состав определяли с помощью ПМР-спектроскопии из соотношения площадей сигналов протонов метильных и фенильных групп на спектрометре «Tesla BS-567 А» (100 МГц). Зависимость состава сополимера от времени приведена на рис. 1. Для ряда образцов сополимера (точки 1–3 на кривой состава) измеряли спектры ЯМР ^{29}Si . Спектры снимали для 30%-ных растворов образцов в дейтерохлороформе (внутренний стандарт – ТМС) на спектрометре «Bruker MSL-300» (ФРГ). Рабочая частота на кремний 59,627 МГц, длительность основного импульса 8 мкс, задержка между импульсами 5 с, число накоплений 250. Для уменьшения времени релаксации использовали добавки (0,8 мас.%) триацетилацетоната хрома. Интегральные интенсивности сигналов различных триад звеньев определяли методом машинного интегрирования. Отнесение сигналов ЯМР ^{29}Si проводили на основании литературных данных [1, 4, 5].

На рис. 2 приведен спектр ЯМР ^{29}Si одного из образцов сополимера, полученного в процессе анионной сополимеризации A_3 с D_4 . Как видно, он представляет собой две группы сигналов, одна из которых (более высокопольная) соответствует кремнию A -звеньев, а другая (относительно низкопольная) – кремнию D -звеньев. Каждый из трех сигналов, образующих группу, относится к определенной триаде звеньев. Сигналы триад также имеют сложную структуру, анализ которой позволяет оценить микроструктуру сополимера на уровне пентад. Однако, поскольку это не являлось целью настоящего исследования, мы ограничились расчетом триадного состава, который определялся непосредственно по спектрам ЯМР ^{29}Si из соотношения интегральных интенсивностей сигналов различных триад (табл. 1). Эти данные, пересчитанные на диады, дают возможность количественного сопоставления создаваемых нами математических моделей сополимеризации с реальным процессом.

При создании математических моделей процессов, формирующих микроструктуру сополимера (табл. 2), мы исходили из следующих представлений.

Микроструктура макромолекулы формируется в результате взаимодействия исходных циклов и образующейся макроцепи с двумя видами

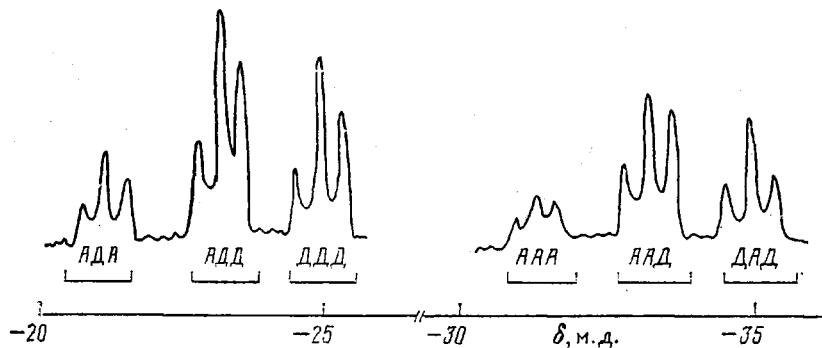
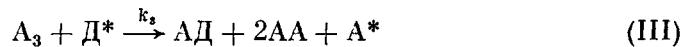
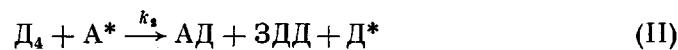


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{29}Si полидиметил(метилфенил)силоксана $[\text{Д}]/[\text{А}] = 1,62$, полученного анионной сополимеризацией A_3 с D_4

активных центров, имеющих концевое метилфенилсилоксановое и диметилсилоксановое звено. Таким образом, в рассматриваемой системе возможны четыре типа реакций роста:



Здесь A^* и D^* — активные центры с концевыми А- и Д-звеньями соответственно; АА, АД и ДД — диады, которыми наращивается макроцепь в

Таблица 1

Зависимость микроструктуры диметил(метилфенил)силоксанового сополимера от его состава при анионной сополимеризации A_3 с D_4

[Д]/[А]	Мольная доля триад					
	ААА	ААД	ДАД	ДДД	ДДА	АДА
0,52	0,29	0,27	0,08	0,09	0,19	0,08
1,00	0,18	0,17	0,15	0,15	0,23	0,12
1,62	0,07	0,17	0,14	0,24	0,27	0,11

Таблица 2

Параметры математических моделей для расчета диадного состава сополимера, полученного на различных стадиях равновесной анионной сополимеризации A_3 с D_4

(Константы скорости роста реакций (I)–(IV): $k_1=1,0$; $k_2=0,001$; $k_3=3,0$; $k_4=0,003$)

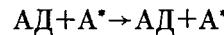
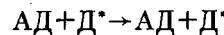
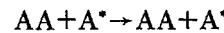
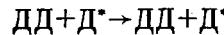
Модель	Метод расчета	Константы скорости перераспределения реакций (V)–(VIII)			
		k_5	k_6	k_7	k_8
PK1	Рунге – Кутта IV порядка	0,01	0,00025	0,003	0,001
PK2	То же	0,1	0,0004	0,004	0,002
MK2	Монте-Карло	0,1	0,0004	0,004	0,002
MK3	»	1,0	0,004	0,04	0,02
MK4	»	10,0	0,04	0,4	0,2

результате раскрытия цикла. Так, присоединение A_3 к растущей макроцепи с концевым A -звеном увеличивает макроцепь на три АА-диады при сохранении типа активного центра A^* , а присоединение D_4 к A^* приводит к образованию одной АД-диады, трех ДД-диад и активного центра D^* .

В условиях интенсивно протекающего межцепного обмена следует учитывать, что на процесс формирования микроструктуры сополимера оказывают большое влияние следующие реакции перераспределения цепей:



Реакции типа



можно исключить из рассмотрения, поскольку они не приводят к появлению диад и активных центров иного вида, чем исходные.

Для определения диадного состава сополимера использовали две расчетные методики. В тех случаях, когда различия между константами скорости реакций (I)–(VIII) не слишком велики («нежесткая система»), расчет проводили методом Рунге – Кутта IV порядка (табл. 2, модели РК1 и РК2). На основании реакций (I)–(VIII) были составлены семь дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций во времени для всех участвующих во взаимодействиях исходных циклов, активных центров и диадных последовательностей

$$d[A_3]/dt = -k_1[A_3][A^*] - k_3[A_3][D^*]$$

$$d[D_4]/dt = -k_2[D_4][A^*] - k_4[D_4][D^*]$$

$$d[A^*]/dt = (k_3[A_3] + k_5[AA] + k_8[AD]) \cdot [D^*] - (k_2[D_4] + k_6[DD] + k_7[AD]) \cdot [A^*]$$

$$d[D^*]/dt = -d[A^*]/dt$$

$$d[AA]/dt = (3k_1[A_3] + k_7[AD]) \cdot [A^*] + (2k_3[A_3] - k_5[AA]) \cdot [D^*]$$

$$d[AD]/dt = (k_2[D_4] + k_6[DD] - k_7[AD]) \cdot [A^*] + (k_3[A^*] + k_5[AA] - k_8[AD]) \cdot [D^*]$$

$$d[DD]/dt = (3k_2[D_4] - k_6[DD]) \cdot [A^*] + k_8[AD] \cdot [D^*]$$

Решение указанных дифференциальных уравнений методом Рунге – Кутта IV порядка [6] позволяет рассчитать диадный состав сополимера в соответствии с моделями РК1 и РК2.

В случае «жесткого» набора констант k_1 – k_8 (модели МК3 и МК4), при котором метод Рунге – Кутта неприменим, расчет проводили методом численного моделирования (Монте-Карло) [7]. Следует отметить, что при одном и том же наборе констант (модели РК2 и МК2) методы Рунге – Кутта и Монте-Карло дают практически один и тот же результат.

Относительные значения констант скорости реакций роста цепи k_1 – k_4 рассчитаны для всех моделей, исходя из литературных данных [8–10], в соответствии с которыми константы скорости гомополимеризации A_3 , на порядок больше, чем D_3 , а D_3 полимеризуется в 50 раз быстрее, чем D_4 . Следовательно, скорость гомополимеризации A_3 приблизительно в 500 раз больше, чем D_4 . Кроме того, реакционная способность активных центров A^* , как известно, ниже, чем D^* , из-за индуктивного влияния фенильной группы. Количественная оценка этого эффекта (D^* в ~3–5 раз быстрее реагирует с силоксановой связью, чем A^*) сделана нами на основании данных о влиянии электроноакцепторного заместителя на реакционную способность триоргансиланолята калия [11], а также сравнения элементарных констант роста при сополимеризации диметил- и метилфенилцикло-трисилоксанов [3]. Учитывая сказанное и принимая k_1 за единицу, легко рассчитать относительные значения констант скорости реакций роста (II)–(IV).

Модели РК2, МК2, МК3 и МК4 получены варьированием констант скорости реакций межцепного обмена (V)–(VIII), использованных при расчете модели РК1. Исходная модель РК1 основывалась на следующих положениях:

1. Межцепной обмен осуществляется через реакции передачи цепи на полимер с разрывом, поэтому механизм перераспределения цепей (реакции (V)–(VIII)) полностью идентичен механизму роста цепи [12].

2. Процесс сополимеризации не осложняется эффектом автосольватации, т. е. мультифункциональным взаимодействием активных центров с фрагментами образующейся макроцепи. В этом случае реакционную способность силоксановой связи в ненапряженном цикле можно считать приблизительно такой же, как и в линейном фрагменте [13, 14]. На практике это легко осуществить введением в систему сильного сольватирующего агента, связывающего противоион.

3. Основываясь на известных из литературы данных о гомополимеризации диметил- и метилфенилцикло-силиксанов [10, 15], мы полагали, что силоксановая связь в А-звене приблизительно на порядок более реакционноспособна, чем в Д-звене.

4. Значения k_5 – k_8 определяли из рассчитанных по литературным данным k_2 и k_4 с учетом положений 1–3 и нормировали на один Si–O–Si-фрагмент.

Как видно из данных табл. 3, рассчитанное в соответствии с исходной моделью РК1 соотношение диад в начальный период даже качественно не совпадает с экспериментом, поскольку при соотношении $[D]/[A]=0,52$ расчетная доля ДД-диад превышает долю АД-диад, тогда как в эксперименте наблюдается обратное. Варьируя значения констант скорости реакций межцепного обмена (V)–(VIII), мы обнаружили, что увеличение их на 1–3 порядка заметно приближает расчетные результаты к экспериментальным (модели МК2 – МК4).

Наилучшего совпадения с экспериментом нам удалось достичнуть, используя модель МК3, в соответствии с которой величина k_5 в 100 раз выше того значения, которое можно было ожидать, исходя из механизма передачи цепи на полимер с разрывом (модель РК1).

Если пронормировать величину k_5 на один Si–O–Si-фрагмент, окажется, что при том наборе значений констант скорости реакций (V)–(VIII), который предусматривает модель МК3, скорость взаимодействия D^* с диадами АА в сополимере и напряженном силоксановом цикле A_3 приблизительно одна и та же. Известно, однако, что скорость расщепления связи Si–O под действием нуклеофильного реагента при отсутствии напряжения в силоксановой цепи (линейный фрагмент) значительно ниже, чем в напряженном шестичленном цикле [8]. Следовательно, расчетная модель

Таблица 3

Диадный состав диметил(метилфенил)силоксанового сополимера,
рассчитанный теоретически для различных моментов сополимеризации
 A_3 с D_4

[D]/[A]	Диады	Эксперимент, ЯМР ^{29}Si	Содержание диад, мол. %				
			Расчет *				
			РК1	РК2	МК2	МК3	МК4
0,52	АА	43	58	56	56	47	43
	АД	39	15	20	20	38	46
	ДД	18	26	24	24	15	11
1,00	АА	26	39	33	33	24	23
	АД	48	23	34	35	53	53
	ДД	26	38	33	32	24	24
1,63	АА	15	24	14	13	13	13
	АД	47	29	49	49	50	50
	ДД	38	47	37	38	37	37

* Дисперсия адекватности моделей: 267 (РК1), 107 (РК2), 105 (МК2), 9 (МК3), 20 (МК4).

МК3 допускает наличие специфического механизма расщепления силоксановой связи в сополимере, отличающегося от механизма нуклеофильного замещения S_N2 . Учитывая, что этот вывод противоречит положению 1, а также то, что модель МК3 наилучшим образом согласуется с экспериментальными данными, можно предположить, что процесс перераспределения силоксановых звеньев в рассматриваемом случае не определяется реакциями передачи цепи на полимер с разрывом.

Таким образом, необычно высокая скорость перераспределительных реакций объясняется, по-видимому, тем, что они протекают по специальному механизму, отличному от механизма роста цепи. Подобное явление недавно наблюдалось Сузуки [16] при исследовании анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана. Межцепной обмен, скорость которого превышает скорость роста цепи, автор объясняет обменными реакциями между ассоциированными концами «живущих» макрочепей.

По мнению других авторов, специфическое перераспределение цепей связано с миграцией концевых силоксановых звеньев от одного «живущего» конца к другому в виде интермедиатов типа силанонов [17].

Ясно, однако, что, каков бы ни был механизм специфического перераспределения цепей, в рассматриваемой системе оно оказывает определяющее влияние на формирование микроструктуры сополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kendrick T. C., Parbhoo B., White J. W. // The Chemistry of Organic Silicon Compound. Pt II/Ed. by Patai S., Rappoport Z. N. Y., 1989. P. 1289.
2. Милешкевич В. П., Баратова Т. Н., Гурари В. Э. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 25.
3. Баратова Т. Н., Милешкевич В. П., Гурари В. Э. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2497.
4. Jancke H., Englehardt G. // Plaste und Koutschuk. 1979. В. 26. № 11. S. 250.
5. Ziemelis M. J., Saam J. C. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2111.
6. Джонсон К. Численные методы в химии. М., 1983. 504 с.
7. Самарский А. А., Гулин А. В. Численные методы. М., 1989. 432 с.
8. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск, 1976. С. 165.
9. Южелевский Ю. А., Курлова Т. В., Чернышев Е. А., Кузнецова А. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 11. С. 827.

10. Южелевский Ю. А., Каган Е. Г., Тимофеева Н. Т., Долецкая Т. Д., Клебанский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 183.
11. Клапшина Л. Г., Курский Ю. А., Липенинш Э. Э., Терман Л. М., Шаурова С. В. // Металлоорганическая химия. 1991. Т. 4. № 1. С. 34.
12. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Межцепной обмен. М., 1975. С. 81.
13. Mazurek M., Chojnowski J. // Makromolek. Chem. 1977. В. 178. № 4. S. 1005.
14. Терман Л. М., Клапшина Л. Г., Курский Ю. А., Зислина С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2042.
15. Борисов С. Н., Курлова Т. Н., Южелевский Ю. А., Чернышев Е. А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 332.
16. Suzuki T. // Polymer. 1989. V. 30. № 2. P. 333.
17. Chojnowski J., Rubinsztain S., Stanczyk W., Scibiorek M. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1983. V. 4. № 3. P. 703.

Институт металлоорганической химии
АН СССР, Нижний Новгород

Поступила в редакцию
18.03.91

L. G. Klapshina, Yu. A. Kurskii, A. V. Kosynkin,
L. M. Terman, S. V. Shchaulova

**MATHEMATICAL SIMULATION OF EQUILIBRIUM ANIONIC
COPOLYMERIZATION OF DIMETHYL- AND
METHYLPHENYLCYCLOSIOXANES**

S u m m a r y

The mathematical model of the equilibrium anionic copolymerization of dimethyl- and methylphenylcyclosiloxanes including the interchain exchange reactions and permitting to calculate copolymer microstructure up to diad sequences for any stage of the process is proposed. The calculated and experimental data well coincide. The observed dynamics of the copolymer microstructure formation is shown to be not a result of the reaction of the chain transfer to a polymer with a rupture of the siloxane bond. The specific mechanism of the interchain exchange differing from that of the chain propagation is assumed.