

© 1992 г. Ю. А. Южелевский, Л. А. Сарафанова, М. В. Журавлев
КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Изучена катионная полимеризация циклодиметилсилоксанов в присутствии перфторированной смолы с сульфогруппами типа Нафцион-Н. Показано, что в результате реакции образуется равновесная смесь циклических и линейных полидиметилсилоксанов с содержанием линейного полимера ~95 %. Высокая равновесная концентрация полимера в присутствии перфторированной смолы, вероятно, обусловлена наличием в смоле двух типов катализитических центров: поверхностных и внутренних сульфогрупп. Обсуждены механизм действия и возможность многократного использования перфторированной смолы с сульфогруппами типа Нафцион-Н.

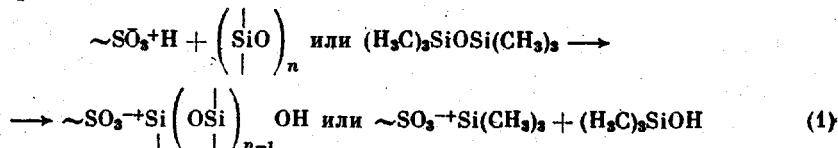
В настоящее время основным промышленным способом синтеза линейных силоксановых полимеров является полимеризация циклосилоксанов под действием силоксанолята калия [1]. Главным недостатком этого способа является трудность нейтрализации катализатора в конечном полимере. Полимеризация же с кислыми катализаторами по ряду причин находит весьма ограниченное применение в промышленности [1]. Относительно недавно в качестве катализатора полимеризации циклодиметилсилоксанов был предложен перфторированный полимер Нафцион-Н – кислота, по силе сравнимая с 96–100 %-ной серной [2, 3].

Нами изучена полимеризация октаметилциклотрасилоксана (D_8) в присутствии гексаметилдисилоксана под действием перфторированной смолы¹ с сульфогруппами типа Нафцион-Н (ПСС), представляющей собой белые гранулы разного размера. Полимеризацию осуществляли при 125° в течение 4–22 ч в присутствии 1–3 мас. % ПСС. По окончании полимеризации катализатор отфильтровывали и реакционную смесь прогревали в вакууме при 175° несколько часов для удаления циклодиметилсилоксанов.

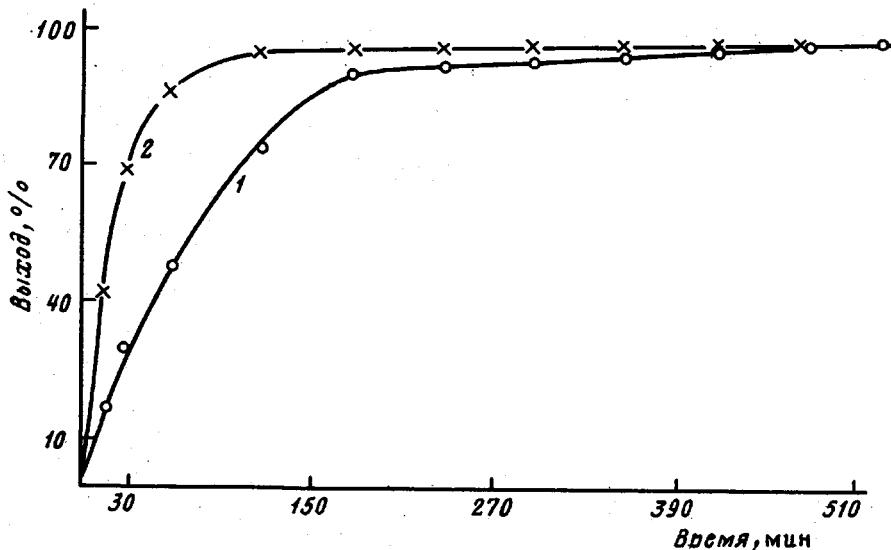
В равновесной смеси полимер=циклодиметилсилоксаны концентрация циклосилоксанов составляет ~5 мас. % и не зависит от времени выдержки после достижения равновесия (рисунок), концентрации катализатора (табл. 1, опыты 1–3) и строения исходного силоксана (табл. 1, опыты 4–5).

Из литературы известно, что равновесная смесь полидиметилсилоксанов в присутствии как основных, так и кислых катализаторов содержит 13% циклов [1, 4], т. е. ПСС в сравнении с другими катализаторами заметно (на ~8 %) сдвигает равновесие в сторону линейного полидиметилсилоксана. Этот сдвиг, по-видимому, вызван особенностями строения смолы. Известно, что смолы, подобные ПСС, имеют катализитические центры (сульфогруппы) как на поверхности частиц, так и внутри их [2, 5]. Полимеризацию циклодиметилсилоксанов в присутствии гексаметилдисилоксана под действием ПСС можно представить схемой (волнистой линией схематически изображена связь сульфогруппы с поверхностью или с матрицей смолы ПСС).

Инициирование

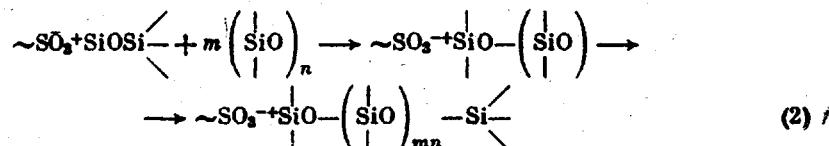


¹ Смола была получена Л. Ф. Соколовым и Е. Н. Тихоновым (Производственное объединение «Пластполимер», Санкт-Петербург).

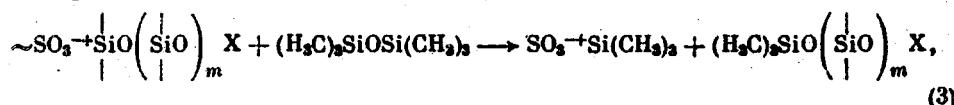


Кинетические кривые полимеризации D_4 в присутствии 3 мас.% ПСС: 1 – первичное использование смолы, 2 – повторное

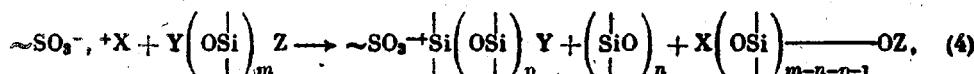
Рост цепи



Обрыв цепи



Деполимеризация



где $X, Y, Z = \text{H}$ или $\text{Si}(\text{CH}_3)_3, \left(\begin{array}{c} | \\ \text{SiO} \end{array} \right)_l \text{H}, \left(\begin{array}{c} | \\ \text{SiO} \end{array} \right)_l \text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Таблица 1

Влияние количества ПСС и строения исходного силоксана на равновесие линейный полимер \rightleftharpoons циклодиметилсилоксаны

Опыт, №	Строение исходного силоксана	Количество ПСС, масс. %	Время установления равновесия, ч	Концентрация линейного полимера, %
1	D_4	1	22	94,8
2	D_4	2	14	95,0
3	D_4	3	8	95,3
4	$M(D)_n M^*$	2	6	95,2
5	$M(D)_n M$	3	4	95,1

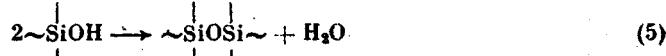
* M – trimetilsiloxigruppa.

Таблица 2

Полимеризация D₄ под действием ПСС

Опыт, №	Кратность использования ПСС	Время установления равновесия, ч	Степень набухания ПСС после опыта, %
1	1	8	210
2	2	4	370
3	3	4	450
4	4	4	600
5	5	4	690
6	6	4	830
7	7	4	1500

Параллельно, очевидно, идет конденсация силоксанолов



Сульфогруппы, расположенные в матрице смолы, из-за стерического фактора более труднодоступны для макромолекул синтезируемого полимера, чем поверхностные сульфогруппы. Поэтому можно допустить, что на внутренних катализитических центрах реакция (4) практически не идет. Поверхностные сульфогруппы, доступные как для циклических, так и для больших линейных молекул, катализируют все перечисленные реакции. Таким образом, если бы ПСС имела только поверхностные группы, конверсия D₄ составляла бы 87%; если же только внутренние — 100%. Реально конверсия составляет 95%. Поэтому, если предположить одинаковую активность сульфогрупп обоих типов, доля их внутри смолы составляет 0,62, а на поверхности 0,38.

Как уже отмечено, катализатор легко и полностью можно удалить из полимера фильтрованием. Действительно, отфильтрованная реакционная смесь не содержит активных центров, так как после удаления летучих полимер при 150–200° не деструктирует. Катализатор в ходе реакции набухает (табл. 2), но может быть повторно использован в полимеризации. При этом время установления равновесия в полимеризационной системе уменьшается (рисунок). Это вполне согласуется с гипотезой о наличии в ПСС двух типов катализитических центров. В ненабухшей смоле внутренние сульфогруппы, по-видимому, труднодоступны не только для макромолекул полимера, но и для циклосилоксанов. Поэтому скорости реакций (1) и (2) при ее использовании меньше, чем при использовании набухшей смолы, и равновесие при повторном применении смолы устанавливается быстрее.

После каждого следующего опыта масса ПСС за счет набухания увеличивается, но время установления равновесия уже не меняется (табл. 2). ПСС может быть отмыта растворителем от полимера, высушена и вновь использована в качестве катализатора.

Таким образом, изучение катионной полимеризации циклодиметилсилоксанов в присутствии перфторированной смолы с сульфогруппами типа Нафцион-Н показало, что, вероятно, из-за наличия у смолы двух типов катализитических центров, равновесная концентрация полимера составляет ~95 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polmanteer K. E. // Rubber Chem. and Technol. 1988. V. 61. № 3. P. 470.
2. Sondheimer S. J., Buns N. J., Fyfe C. A. // J. Molek. Spectr. Rev. Macromol. Chem. Phys. 1986. V. 26. № 3. P. 353.

3. Finke U., Moretto H.-H. Заявка 2951801 ФРГ. 1981.
4. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск, 1976. С. 148.
5. Стайлз Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М., 1991. С. 165.

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

Поступила в редакцию
20.11.91

УДК 541.64:542.952

© 1992 г. М. В. Соловский, Н. А. Петухова

СИНТЕЗ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН – НЕПРЕДЕЛЬНАЯ КИСЛОТА – *n*-НИТРОФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР НЕПРЕДЕЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Синтезированы и охарактеризованы по составу тройные сополимеры N-винилпирролидон – акриловая (кротоновая, метакриловая) кислота – *n*-нитрофениловый эфир акриловой (кротоновой, метакриловой) кислоты. Исследован аминолиз полученных терполимеров *n*-бутиламином и *трет*-бутиламином и установлено, что при значительном избытке амина терполимеры с высокой скоростью реагируют с *n*-бутиламином.

В общей проблеме разработки полимеров – носителей биологически активных веществ (БАВ) на основе N-винилпирролидона (ВП) [1] несомненный интерес представляет синтез тройных сополимеров ВП, содержащих звенья непределных карбоновых кислот и их активированных сложных эфиров. Такие терполимеры могут служить основой для получения гидрофильных полимеров с полифункциональной биологической активностью путем включения в их структуру посредством ионной и ковалентной связи двух БАВ с различным механизмом биологического действия. Кроме того, они интересны и как полимерные реагенты для последующей направленной модификации их структуры. Рассмотренные терполимеры могут быть получены, в частности, путем реакций в цепях карбоксилсодержащих полимеров [2].

Цель настоящей работы – синтез терполимеров ВП с акриловой, кротоновой и метакриловой кислотами, содержащих как свободные карбоксильные, так и активированные *n*-нитрофенильные сложноэфирные группы. Указанные полимеры общих формул IVa–IVb получали взаимодействием сополимеров I–III с *n*-нитрофенолом (НФ) в присутствии N,N'-дициклогексилкарбодиимида (ДЦК):

