

УДК 541.64:541.1'128:532.77

ТЕЛЕХЕЛЕВЫЕ ИОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ¹

© 1996 г. И. В. Благодатских, О. И. Щеголихина, Т. А. Ларина, А. А. Жданов, В. Г. Васильев

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 09.01.96 г.

Получены телехелевые олигодиметилсилоксаны с карбоксильными, литий- и цинккарбоксилатными группами и коэффициентом полимеризации $n = 10\text{--}120$. Показано, что нейтрализация карбоксилодержащих олигомеров LiOH практически не изменяет их ММР, в то время как нейтрализация этих телехеликов $Zn(CH_3COO)_2$ в некоторых случаях сопровождается удвоением их ММ. В разбавленных растворах литийкарбоксилатных телехеликов в толуоле методами рассеяния света и парофазной осмометрии обнаружено явление закрытой ассоциации, указывающее на близость критической концентрации мицеллообразования. Наблюдали также вторичную ассоциацию мицеллярных растворов, приводящую к фазовому разделению. Растворы цинккарбоксилатных телехеликов не подвергаются расслоению или гелеобразованию; мицеллы, обнаруженные в растворе одного из образцов, стабильны во времени.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия особый интерес исследователей привлекают иономеры – полимеры, содержащие в цепи до 10–15% ионогенных групп. Специфические свойства иономеров обусловлены микрофазовым расслоением с образованием ионных мультиплетов и кластеров [1, 2], играющих роль обратимой физической сетки. В настоящее время известно большое число иономеров разного типа (статистических [1], блочных [3], телехелевых [4] и монохелевых [5]) на основе карбоцепных полимеров, таких как ПС, ПБ, ПЭ и др. [1].

Нам представляется интересным получение новых иономеров на основе кремнийорганических полимеров. То обстоятельство, что полидиметилсилоксаны при обычных условиях являются жидкостями и их температура плавления лежит в области $-40 \dots -50^\circ\text{C}$, а вязкость почти не зависит от температуры, позволяет ожидать некоторых особенностей в поведении полидиметилсилоксановых иономеров. Ранее [6–9] были получены и исследованы полидиметилсилоксановые иономеры, содержащие аммоний-3-пропансульфонатные цвиттер-ионы.

Цель настоящей работы – получение телехелевых полидиметилсилоксанов с металлкарбоксилатными концевыми группами в качестве моделей для изучения закономерностей их агрегации. В ряде работ [10, 11] было показано, что добавление к телехелевому иономеру неполярного растворителя вплоть до содержания полимера 5–10%

не изменяет размеры и форму ионных агрегатов. Поэтому для первичной оценки ионных агрегатов в синтезированных нами иономерах мы изучали их разбавленные растворы в неполярном растворителе – толуоле. Подобный подход позволил авторам работ [12, 13] с достаточной точностью оценить числа агрегации в монохелевых металсульфонатных и металлкарбоксилатных полистиролах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олигодиметилсилоксаны с концевыми карбоксильными группами получали согласно методике [13]. ИК-спектры всех карбоксилодержащих олигомеров имеют характеристическую полосу поглощения в области $1720\text{--}1715\text{ см}^{-1}$, связанную с асимметричными колебаниями карбонила ассоциированной карбоксильной группы, наряду с характерными для полидиметилсилоксанов полосами поглощения $1020, 1090$ и 1260 см^{-1} .

Литийкарбоксилатный телехелевый полидиметилсилоксан Li-30 получали следующим образом. К раствору 6.35 г (0.0025 моля, число молей рассчитывали, исходя из \bar{M}_n , определенной титрованием групп COOH) телехелевого карбоксилодержащего олигомера (Н-30) в смеси 30 мл толуола и 15 мл этилового спирта добавляли 0.18 г (0.0075 моля) гидроокиси лития, доводили до кипения и кипятили реакционную массу при интенсивном перемешивании в течение 48 ч; после этого реакционную массу охлаждали, отфильтровывали от непрореагированной гидроокиси лития, смесь растворителей удаляли на роторном испарителе при 70°C и после вакуумирования при

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09565).

100°C/133 Па в течение 1 ч выделяли 6.30 г (96.6%) воскообразного продукта.

Аналогичным образом получали литийсодержащие иономеры Li-10 и Li-100.

Для синтеза цинккарбоксилатных иономеров использовали 1%-ный раствор ацетата цинка в этаноле при мольном соотношении карбоксилатного олигомера: ацетат цинка = 1 : 1 или 1 : 2 (образцы 2 Zn-100 и Zn-10). В тех случаях, где это было возможно, проводили дополнительную очистку продукта высаживанием его из толуольно-этанольного раствора метиловым спиртом с последующим вакуумированием при 100°C/133 Па в течение 1 ч.

В ИК-спектрах металлокарбоксилатных телехеликов полностью или частично исчезала полоса поглощения при 1715–1720 см⁻¹ и появлялась полоса поглощения в области 1615–1590 см⁻¹, соответствующая асимметричным колебаниям карбонила карбоксилатной группы [14, 15].

ГПХ-анализ осуществляли на хроматографе фирмы "Waters", состоящем из насоса M600, рефрактометрического детектора M410, компьютерной системы обработки информации "Maxima". Исследование проводили в двух растворителях: в хлороформе на колонках Ultra-styragel 1000 и 500 Å и в толуоле на колонке Ultra-styragel Linear. Температура в колонках 30°C, скорость подачи растворителя 1 мл/мин, концентрация образцов 3 мг/мл; растворы перед исследованием фильтровали через мембранные фильтры "Millipore" с диаметром пор 0.22 мкм.

Статическое рассеяние света измеряли на фотогениодиффузиометре "Fica 50" в вертикально поляризованном свете с длиной волны 546 нм под углами от 30° до 150°. В качестве эталона использовали бензол. Измерения, а также приготовление и фильтрование растворов проводили при 25 ± 0.5°C. Растворы готовили следующим образом. Навеску образца помещали в колбочку с притертой пробкой, заливали 2 мл толуола, растворяли при периодическом перемешивании в течение 2–3 ч, затем фильтровали в предварительно обеспыленную кювету через мембрану 0.5 мкм фирмы "Millipore", смывая раствор из колбы несколькими порциями растворителя через ту же мембрану и доводя объем до ~10 мл. Концентрацию определяли по взвешиванию. Растворитель сушили перегонкой над натрием.

Инкремент показателя преломления измеряли на рефрактометре типа Пульфириха с дифференциальной кюветой. Для трех исследованных образцов получили следующие значения: 0.097 ± 0.003 (Li-30, Li-100) и 0.091 ± 0.003 (Zn-100).

Исследования методом парофазной осмометрии проводили на приборе "Wescan 233" в толуоле при 30 ± 0.1°C. Растворы для измерения готовили, заливая в колбочки рассчитанную навеску 2 мл растворителя и выдерживая при комнатной

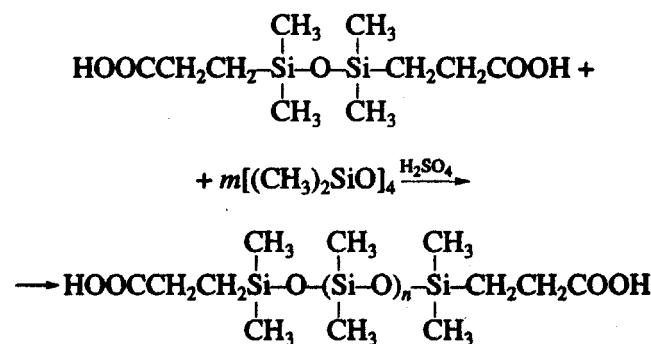
температуре в течение 2 ч при периодическом перемешивании. Раствор, помещенный в шприц, термостатировали в приборе в течение 10 мин и каждое измерение проводили в течение 30 мин, чтобы убедиться в стабильности результатов. Измеряли величину ΔR – разницу в сопротивлении термисторов, содержащих каплю чистого растворителя и раствора соответственно, которая пропорциональна снижению упругости пара растворителя над раствором. Каждую ММ определяли из соотношения

$$1/\bar{M}_n(\text{каж}) = \Delta R/kc,$$

где c – концентрация образца, k – константа прибора, определенная по азобензолу ($M = 182$) в качестве стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Олигодиметилсилоксаны с концевыми карбоксильными группами были получены катионной сополимеризацией октаметилциклотетрасилоксана с (α,ω -дикарбоксиэтил)тетраметилдисилоксаном по схеме



Длину цепи регулировали соотношением реагентов. Среднечисленную степень полимеризации определяли по числу карбоксильных групп по данным титрования, а также методом парофазной осмометрии. Методом ГПХ было показано отсутствие в образцах циклических олигомеров. Средние ММ из ГПХ (по ПС-стандартам) удовлетворительно совпадали с данными осмометрии. Молекулярные характеристики образцов приведены в табл. 1. Видно, что в исследованном диапазоне длин цепей они удовлетворительно соответствуют заданным при синтезе. По результатам парофазной осмометрии в толуоле можно заключить, что в этом растворителе не наблюдается агрегации карбоксилатных телехелевых полидиметилсилоксанов.

Нейтрализацией карбоксилатных телехеликов получены соответствующие литий- и цинккарбоксилатные телехелики. ММР металлокарбоксилатных телехеликов сравнивали с ММР исходных карбоксилатных олигомеров методом ГПХ в хлороформе и толуоле. Эти данные

Таблица 1. Молекулярные характеристики карбоксилсодержащих телехелевых полидиметилсилоксанов

Образец	Значение n в формуле олигомеров			\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n
	по соотношению реагентов	по титрованию	осмометрически				
	ГПХ (хлороформ)						
H-10	10	10	12.2	1160	1530	2010	1.32
H-30	30	28	27.6	2320	4110	6390	1.77
H-100	100	180	120.4	8990	15100	21300	1.68

Таблица 2. Молекулярные характеристики металлокарбоксилатных телехелевых полидиметилсилоксанов по данным ГПХ

Образец	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n
	хлороформ				толуол			
Li-10	1130	1510	1980	1.35	1180	1810	2480	1.53
Zn-10	1120	1400	1730	1.25	970	1500	1970	1.54
Li-30	2140	4240	6910	1.98	2300	4540	7260	1.97
Zn-30	5220	8000	11400	1.53	5540	8440	11880	1.53
Li-100*	7760	13870	20220	1.79	6320	13610	22160	2.15
1Zn-100**	17980	26270	33000	1.46	14050	31920	49500	2.27
2Zn-100***	9270	14240	19770	1.53	7850	14610	22330	1.81

* Степень нейтрализации (по соотношению реагентов) 0.65, ** 0.33 и *** 0.68.

приведены в табл. 2. Так как в толуоле на результаты хроматографии накладывается влияние адсорбционного взаимодействия концевых полярных групп с сорбентом, калибровка колонки в этом случае проведена с помощью олигомеров H-100 и H-30 по методу широких стандартов [16]. Приведенные данные указывают на отсутствие реакций разрыва цепи или сшивания при получении литийкарбоксилатных полидиметилсилоксанов. Однако в некоторых образцах (1Zn-100 и Zn-30), содержащих двухвалентный металл цинк, наблюдалось удвоение ММ. Результаты хроматографии для образца 1Zn-100 подтверждаются данными осмометрии в толуоле.

Методом парофазной осмометрии не удалось определить M_n образцов Zn-30 и 2Zn-100 из-за слишком низкого отношения сигнал/шум, что может быть обусловлено образованием агрегатов с массой, превышающей верхний предел измерений данного прибора.

Агрегация телехелевых иономеров в неполярном растворителе

Поведение металлокарбоксилатных телехеликов со степенью полимеризации 120 и 30 в разбавленных растворах в толуоле исследовано методами статического рассеяния света и парофазной осмометрии при 25 и 30°C соответственно. Телехелевые иономеры с 10 звенями в цепи трудно растворимы в толуоле (растворы для хроматографии получали при нагревании до температуры

кипения), поэтому их поведение в растворах не исследовали.

На рис. 1 приведены результаты осмометрических измерений для образцов Li-30 и Li-100. Такое падение обратной кажущейся ММ типично для явления закрытой ассоциации [17], которым обычно описывают существование молекул и мицелл в окрестности ККМ в растворах иономеров [5, 12, 18]. Рост кажущейся ММ с повышением концентрации отражает увеличение доли мицелл в растворе, участок $c > 1 \text{ г/дл}$ на рис. 1б приблизительно линейного изменения обратной кажущейся ММ обычно относится к области практически полностью мицеллярных растворов. Экстраполяцией этого участка к нулевой концентрации можно было бы оценить мицеллярную массу и число агрегации, однако в данном случае слишком высокие для использованного метода мицеллярные массы определяются недостаточно надежно.

Выводы о наличии ККМ и существовании макромолекул и мицелл в растворах Li-30 и Li-100 подтверждаются результатами светорассеяния. Рисунок 2 отражает концентрационные зависимости обратной приведенной интенсивности рассеяния. На рис. 2а область концентраций $c < 0.4 \text{ г/дл}$ отвечает существованию молекулярной и мицеллярной компонент; в области $c > 0.8 \text{ г/дл}$ раствор практически полностью мицеллярный, отсутствие наклона на этом участке указывает на близкое к нулю значение второго вириального коэффициента. Отсюда можно оценить мицел-

лярную массу $(\bar{M}_w)_{\text{миц}} = 21700$ и число агрегации $\bar{n}_w = 5.2$ (в расчете использовано значение \bar{M}_w из ГПХ в хлороформе). На рис. 2б недостаточно выражен участок, отражающий полностью мицеллярный раствор, поэтому мицеллярную массу нельзя точно определить методом экстраполяции. Для оценки числа агрегации одновременно с ККМ можно попытаться использовать метод аппроксимации, описанный в работе [5]. Угловые зависимости обратной интенсивности рассеянного света в обоих исследованных образцах имеют слишком слабый наклон для определения размеров мицелл (рис. 3). Это означает, что радиус инерции частиц в растворе мал по сравнению с длиной волны ($R_g < \lambda/20$).

Особенностью поведения исследованных растворов литийкарбоксилатных телехеликов является вторичная ассоциация, приводящая к фазовому расслоению системы с выделением гелеобразных частиц. Эта ассоциация проявляется в повышении интенсивности рассеянного света при повторных измерениях растворов образца Li-100 в течение 1–2 дней, которое сопровождается искривлением угловых зависимостей обратного приведенного рассеяния, как показано на рис. 3. Искривленные угловые зависимости указывают на появление в растворе достаточно крупных относительно длины волны частиц и высокую неоднородность частиц по размеру. Наиболее разбавленные растворы демонстрируют самые сильные изменения рассеяния света. При этом деполяризованная компонента рассеянного света не наблюдается ни в свежих, ни в ассоциирующих растворах, что свидетельствует об отсутствии анизотропии формы мицелл и агрегатов. Самый концентрированный из исследованных растворов ($c_8 = 1.09$ г/дл) не проявил в течение 1 суток существенных изменений рассеяния света.

В растворах с концентрацией ниже 0.8 г/дл через 3 дня можно было видеть выделение гелеобразных частиц; интенсивность рассеянного света при этом обычно падала.

Одновременно исследование изменения во времени приведенных вязкостей 1% и 3%-ных растворов в толуоле данного иономера показало ее резкий рост после хранения в течение 2 суток и потерю текучести через 3 дня.

При исследовании светорассеяния в образце Li-30 также наблюдали фазовое разделение во всем интервале концентраций до 1.5 г/дл, которое происходило с большей скоростью по сравнению с образцом Li-100, так что на второй день во всех растворах присутствовали частицы геля, и проследить за изменением функций рассеяния не удалось. Интересно, что в 3%-ных растворах этого образца, приготовленных для определения относительной вязкости, также наблюдали через несколько дней расслоение, а не гелеобразование по всему объему.

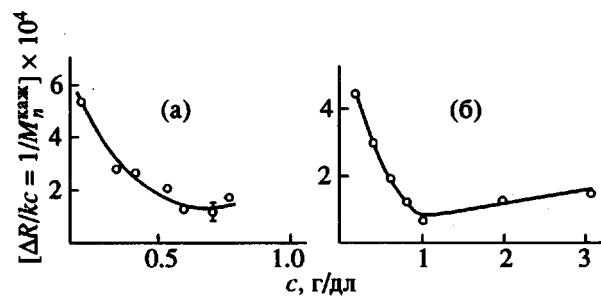


Рис. 1. Результаты осмотрического исследования образцов Li-30 (а) и Li-100 (б).

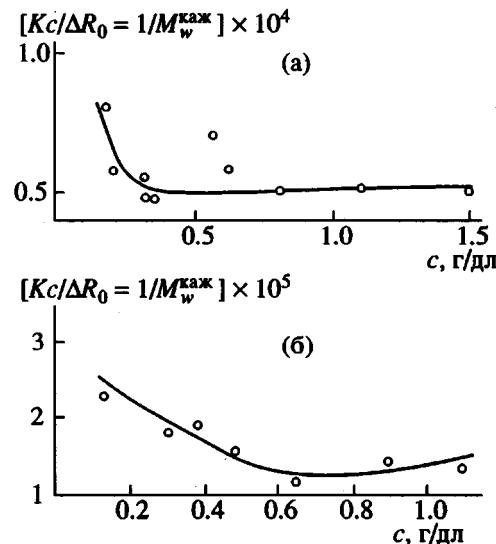


Рис. 2. Концентрационные зависимости обратной приведенной интенсивности рассеяния света для образцов Li-30 (а) и Zi-100 (б).

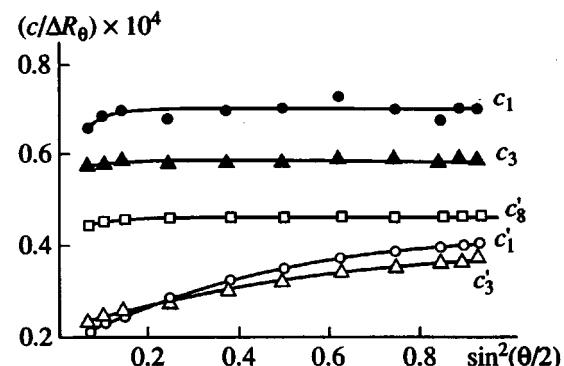


Рис. 3. Угловые зависимости обратной приведенной интенсивности рассеяния света от концентрации растворов образца Li-100 сразу после фильтрования ($c_1 = 0.134$, $c_3 = 0.393$ г/дл) и через 1 сутки (c_1' , c_3' , $c_8' = 1.094$ г/дл).

Сложное поведение растворов телехелевых иономеров, включающее гелеобразование в разбавленных растворах, расслоение, сложную картину ассоциации, неоднократно отмечали в лите-

ратуре [5, 11, 12, 19]. Теоретическое рассмотрение [20] телехелевых иономеров в неполярном растворителе также предсказывает сильное взаимодействие между мицеллами и образование обратимого геля выше некоторой критической концентрации гелеобразования. Это приводит к расслоению на мицеллярный раствор и гель в ограниченной области концентраций между этой критической точкой и ККМ.

Механизм обоих процессов состоит в формировании сетки из имеющихся в растворе мицелл, соединенных мостиками из цепей унимера по всему объему или в ограниченных объемах.

Поскольку процессы гелеобразования и фазового расслоения развиваются во времени с ограниченной скоростью, имеется некоторая возможность наблюдать мицеллярные растворы и растворы, состоящие из мицелл и молекул вблизи ККМ.

Цинккарбоксилатные полидиметилсилоxаны проявляют отличное от описанного выше поведение в толуоле. Исследование методом рассеяния света образца 2Zn-100 показало, что в интервале 0.2–1.0 г/дл имеется прямолинейная зависимость обратного приведенного рассеяния, экстраполяция которой дает значение мицеллярной массы $(\bar{M}_w)_{\text{миц}} = 33600$ и число агрегации $\bar{n}_w = 2.6$ (использована величина \bar{M}_w данного телехелика из ГПХ в хлороформе). Очевидно, ККМ лежит много ниже исследованного диапазона концентраций. Отсутствие изменений в интенсивности рассеянного света при хранении растворов в течение 4 дней указывает на стабильность мицеллярных растворов. Повторные измерения приведенной вязкости 3%-ных растворов образцов цинккарбоксилатных телехеликов в течение недели показали их неизменность и отсутствие гелеобразования или расслоения. Влияние природы противоиона и степени нейтрализации в металлокарбоксилатных телехеликах требует более детального рассмотрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- MacKnight W.J., Earnest T.R. // *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 1981. V. 16. № 1. P. 41.
- Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 18. P. 4098.
- Xing Fu Song, Sunil K., Varshney, Eisenberg A. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 26. P. 7160.
- Jerome R. // *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications* / Ed. by Goethals E.J. Boca Raton: CRC Press, 1989.
- Xing Fu Song, Eisenberg A. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 7. P. 1751.
- Graiver D., Baer E., Litt M., Baney R.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. № 11. P. 3559.
- Graiver D., Baer E., Litt M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. № 11. P. 3573.
- Graiver D., Baer E., Litt M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. № 11. P. 3607.
- Graiver D., Baer E., Litt M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. № 11. P. 3625.
- Brose G., Jerome R., Teyssie Ph. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 3. P. 920.
- Vanhoorne P., Van der Bossche G., Fontaine F., Sorby R., Jerome R., Stamm M. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 3. P. 838.
- Vanhoorne P., Jerome R. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 16. P. 5664.
- Кашутина Э.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1971.
- Шевченко Л.Л. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 4. С. 457.
- MacKnight W.J., McKenna L.M., Read B.E., Stein R.S. // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. № 4. P. 1122.
- Purdon J.R., Mate R.D. // *J. Polym. Sci. A-1*. 1968. V. 6. P. 243.
- Elias H.B. // *Light Scattering from Polymer Solutions* / Ed. by Huglin M.B. New York: Acad. Press, 1972.
- Burchard W. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1990. V. 39. P. 179.
- Brose G., Jerome R., Teyssie P. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 3. P. 920.
- Semenov A.N., Joanny J.-F., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.

Polydimethylsiloxane-Based Telechelic Ionomers: Synthesis and Properties in Solution

I. V. Blagodatskikh, O. I. Shchegolikhina, T. A. Larina, A. A. Zhdanov, and V. G. Vasil'ev

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—Lithium and zinc carboxylate-terminated telechelic oligodimethylsiloxanes with chain lengths of $n = 10$ –120 units were prepared. It was shown that neutralization of carboxy-terminated oligomers with LiOH almost does not affect their molecular mass distribution, whereas neutralization of these oligomers with $Zn(CH_3COO)_2$, in some cases, leads to products with a doubled molecular mass. Closed association was observed in dilute solutions of lithium carboxylate telechelics in toluene. This observation suggests that the system lies near the critical micelle concentration. Secondary association of micellar solutions, which leads to phase separation, was also observed. Solutions of zinc carboxylate telechelics did not undergo phase separation or gelation; the micelles observed in a solution of one of the samples were stable in time.