

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ α,ω -БИС-(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА С ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНАМИ

© 2007 г. Д. И. Шрагин*, В. М. Копылов**, П. В. Иванов*,
И. Б. Сокольская**, А. А. Савицкий**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений”
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 22.06.2006 г.
Принята в печать 15.11.2006 г.

Методами ГЖХ, ГПХ и ЯМР ^{29}Si исследована анионная сополимеризация α,ω -бис-(тритметилсилокси)полидиметилсилоксана с 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксаном в присутствии α,ω -бис-(тетраметиламмонийокси)полидиметилсилоксанолята. Показано, что в начале процесса происходит равновесная гомополимеризация циклического сомономера, и лишь при конверсии последнего более 90% в реакцию вступает линейный полидиметилсилоксан. Обнаружено, что постоянное значение молекулярной массы достигается раньше, чем устанавливается равновесие линейные силоксаны–циклосилоксаны и статистическое распределение звеньев в сополимере. Найдена зависимость суммарного содержания циклосилоксанов при равновесии от соотношения диметилсилокси- и метилвинилсилоксизвеньев в реакционной системе.

Органосилоксановые сополимеры с заданной ММ получают, как правило, посредством равновесной сополимеризации органоциклосилоксанов в присутствии различных регуляторов ММ, например гексаорганодисилоксанов [1]. Другим возможным способом получения полиоргансилоксановых сополимеров является равновесная сополимеризация органоциклосилоксанов с линейными полиоргансилоксанами [2–5]. В обоих случаях наряду с линейным сополимером в продуктах реакции в значительных количествах (более 10%) присутствуют низкомолекулярные органоциклосилоксаны [6].

В работе [7] определены состав сополимеров и низкомолекулярных продуктов реакции при анионной сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана с октафенилциклотетрасилоксаном, а также показано, что уже на ранних стадиях процесса протекают реакции передачи цепи на полимер. В работах [8–10] исследовано распределение силоксановых звеньев в циклических и линейных

продуктах реакции при равновесии. Однако сам процесс формирования полимерной цепи сополимеров изучен еще недостаточно. Поэтому представляет интерес подробно исследовать сополимеризацию органоциклосилоксанов с линейными полиоргансилоксанами.

Настоящая работа посвящена изучению анионной сополимеризации α,ω -бис-(тритметилсилокси)полидиметилсилоксана (ТМСМС) с 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксаном в присутствии α,ω -бис-(тетраметиламмонийокси)полидиметилсилоксанолята (ТМАС) методами ГЖХ, ГПХ и спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ТМСМС формулы $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, где $n = 45 \pm 5$ (по данным ЯМР ^{29}Si) фирмы “Wacker Chemie”; 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксан (V_4) фирмы “Dow Corning”; октаметилциклотетрасилоксан (D_4) фирмы “Dow Cor-

E-mail: dshragin@mail.ru (Шрагин Денис Игоревич).

ing"; толуол (ос. ч.), декан (ч.), уксусную кислоту (х. ч.). По методике [11] получали ТМАС формулы $(CH_3)_4NO[Si(CH_3)_2O]_{30}N(CH_3)_4$.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ (насос фирмы "Knauer", колонки стирогелевые "Shodex", детектор рефрактометрический, растворитель толуол, калибровка по полистиролу).

Спектры ЯМР ^{29}Si продуктов сополимеризации снимали на приборе АМ-360 фирмы "Bruker" при 300 К, растворителем служил $CDCl_3$. Для уменьшения времени спин-решеточной релаксации ядер ^{29}Si использовали стандартную методику добавления $Cr(AcAc)_3$.

ГЖХ проводили на хроматографе модели 3700 МОЗ "Хроматограф" (колонка длиной 3 м, фаза 10% SE-30 на Хромосорбе W, газ-носитель гелий) с детектором по теплопроводности и программируемым подъемом температуры от 80 до 280°C при скорости нагревания 20 град/мин.

Сополимеризацию и анализ микроструктуры сополимеров проводили следующим образом. В двугорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой, заполненной наструнной известью, загружали 201.0 г (0.058 моля) ТМСМС, 111.3 г (0.324 моля) V_4 и 0.72 г (0.01 мас. % в пересчете на $(CH_3)_4NOH$) толуольного раствора ТМАС (0.67% N). Реакцию проводили при 70°C до равновесия, определяемого по достижению постоянного соотношения между циклическими продуктами реакции. Затем разлагали ТМАС при 140°C в течение 3 ч. Методика синтеза сополимеров с соотношением звеньев $D : V = 1 : 1$, $4 : 1$, $8 : 1$, где $D = [Si(CH_3)_2O]$, $V = [Si(CH_3)(CH=CH_2)O]$, аналогична приведенной выше. Полиметилвинилсилоксан (ПМВС) синтезировали полимеризацией 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксана в присутствии ТМАС.

По ходу реакции отбирали пробы реакционной массы, нейтрализовывали ТМАС небольшим количеством уксусной кислоты и определяли содержание V_4 в реакционной смеси с помощью ГЖХ (в качестве внутреннего стандарта использовали декан, который вводили в пробу в количестве 10 мас. %).

Идентификацию циклосилоксанов проводили сравнением времен удерживания низкомолеку-

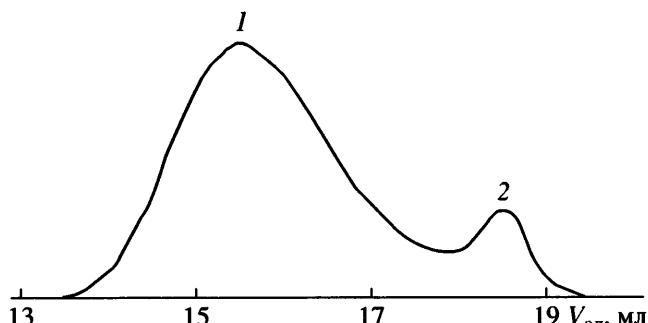


Рис. 1. Хроматограмма образца реакционной массы: 1 – полимерный пик, 2 – пик, соответствующий циклосилоксанам.

лярных продуктов сополимеризации и индивидуальных метилвинилциклосилоксанов и диметилциклосилоксанов.

Значения ММ и суммарное содержание органических циклосилоксанов находили методом ГПХ. Типичная хроматограмма представлена на рис. 1.

Микроструктуру полученных сополимеров определяли с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si . Анализ спектров ЯМР на ядрах ^{29}Si позволил провести надежную интерпретацию наблюдаемых спектральных сигналов различных структурных фрагментов в ТМСМС, ПМВС и полидиметилметилвинилсилоксанных сополимерах. Сигнал в области 6–8 м.д. относится к триметилсилоксизвеньям $M = [Me_3SiO]$, сигнал в области -(20–23) м.д. к диметилсилоксановым звеньям $D = [Me_2SiO]$ линейного полимера [8]. Сигнал в области -(34–36) м.д. мы приписали метилвинилсилоксанным звеньям $V = [MeViSiO]$ линейного ПМВС. Сигналы в области -(17–19) м.д. относятся к диметилсилоксановым звеньям в циклосилоксанах, а в области -(32–34) м.д. – к метилвинилсилоксанным звеньям в циклосилоксанах [8].

В силоксанных сополимерах на хим. сдвиг данного атома кремния оказывают влияние заместители у первого соседнего с ним атома кремния. Поэтому в спектре ЯМР ^{29}Si сополимера наблюдается триплетное расщепление сигнала и может быть распознана триадная структура [12]. Более того, влияние второго соседнего атома кремния может вызвать дальнейшее триплетное расщепление каждой из триадных линий, и в спектре ЯМР ^{29}Si можно наблюдать пентадную структуру.

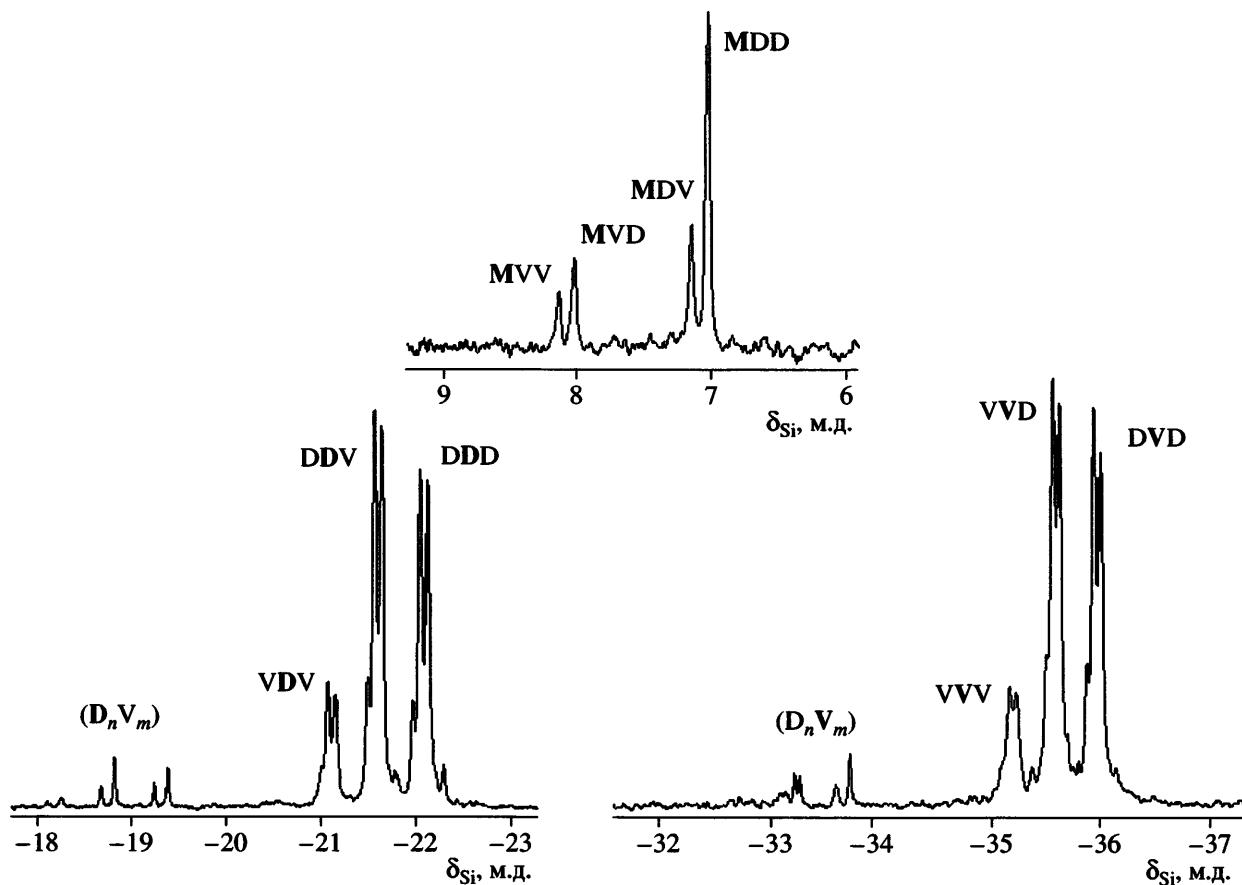


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{29}Si статистического сополимера $\text{Me}_3\text{SiO}\{[\text{SiMe}_2\text{O}]_2[\text{SiMeViO}]_1\}_n\text{SiMe}_3$.

При сополимеризации ТМСМС с V_4 , как в сополимере, так и в циклических продуктах реакции возможно возникновение следующих триад звеньев: D–D–D (I); D–D–V (II); V–D–V (III), V–V–V (IV), V–V–D (V), D–V–D (VI), M–D–D (VII), M–D–V (VIII), M–V–V (IX), M–V–D (X).

Для отнесения триадных последовательностей были проанализированы спектры ЯМР ^{29}Si равновесных полидиметилметилвинилсилоксанов с соотношением звеньев D : V = 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1. Спектр ЯМР ^{29}Si сополимера с соотношением звеньев D : V = 2 : 1 представлен на рис. 2. Результаты ЯМР-спектроскопии приведены в табл. 1.

Сигнал в области -(21.9–22.4) м.д. был отнесен к центральному звену триады I, поскольку это основной сигнал в спектре ТМСМС. Сигнал в области -(21.4–21.7) м.д. был приписан центральному звену триады II, так как интенсивность этого сигнала максимальна при соотношении звеньев D : V = 1 : 1 и равна интенсивности сигнала триады I для сополимера с соотношением звеньев

D : V = 2 : 1, что и должно наблюдаться при статистическом распределении звеньев в сополимере. При дальнейшем уменьшении содержания звеньев V в сополимере интенсивность указанного сигнала становится меньше по сравнению с сигналом триады I. Сигнал в области -(21.0–21.2) м.д. был отнесен к центральному звену триады III, поскольку его относительная интенсивность наименьшая среди сигналов звеньев D при соотношении D : V = 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1. Аналогичным образом было проведено отнесение сигналов центральных звеньев в V-центрированных триадах IV–VI и сигналов звеньев M в триадах VII–X. Мы ограничились триадным уровнем рассмотрения микроструктуры сополимерной цепи, так как пентадный уровень был неразрешен за исключением сигналов звеньев M в равновесных сополимерах.

Микроструктуру сополимеров анализировали на уровне триадных последовательностей. Для этого из спектров ЯМР ^{29}Si были рассчитаны экспериментальные значения коэффициента микро-

Таблица 1. Химические сдвиги и интегральные интенсивности сигналов атомов кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si синтезированных сополимеров

Триада	Хим. сдвиг, м.д.	Интегральная интенсивность сигнала триады* (%) при соотношении звеньев D : V в сополимере			
		8 : 1 ($R = 1.01$)	4 : 1 ($R = 1.04$)	2 : 1 ($R = 1.04$)	1 : 1 ($R = 1.00$)
DVD	-(35.9–36.1)	78 (79)	59 (64)	43 (44)	24 (25)
DVV	-(35.4–35.7)	18 (20)	35 (32)	44 (44)	48 (50)
VVV	-(35.1–35.3)	4 (1)	6 (4)	13 (12)	28 (25)
DDD	-(21.9–22.4)	72 (79)	56 (64)	41 (44)	24 (25)
VDD	-(21.4–21.7)	24 (20)	37 (32)	45 (44)	48 (50)
VDV	-(21.0–21.2)	4 (1)	7 (4)	14 (12)	28 (25)
MDD	6.9–7.0	78 (79)	67 (64)	44 (45)	25 (25)
MDV	7.0–7.2	11 (10)	17 (16)	23 (22)	25 (25)
MVD	7.9–8.0			22 (22)	25 (25)
MVV	8.0–8.2	11 (11)	17 (20)	11 (11)	25 (25)

* Указана в процентах от суммарной интенсивности сигналов отдельно для D, V-центрированных триад и триад, включающих звено M. Значения в скобках рассчитаны в предположении статистического распределения звеньев в сополимере [14].

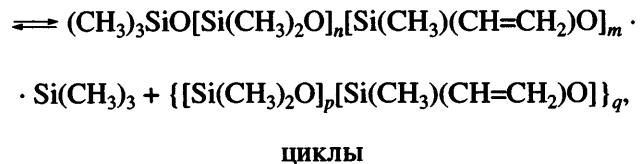
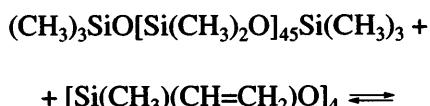
гетерогенности “degree of randomness” R [13] (табл. 1). Параметр R характеризует распределение мономерных звеньев в сополимере и вычисляется на основании содержания триадных последовательностей по следующей формуле:

$$R = \frac{(DVD + VDV)}{(2DDD + DVD + VDV)} + \\ + \frac{(DVD + VDV)}{(2VVV + DVD + VDV)}$$

При $R > 1$ полимер имеет склонность к чередованию звеньев и, в крайнем случае, при $R = 2$ является полностью чередующимся сополимером. При $R < 1$ полимер блочный и, в пределе $R = 0$, представляет собой полностью блок-сополимер либо смесь двух гомополимеров. Значение $R = 1$ свидетельствует о полностью статистическом распределении звеньев в сополимере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию ТМСМС с V_4 проводили в присутствии 0.01 мас. % ТМАС (в пересчете на $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$) при 70°C и соотношении звеньев D : V = 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1:



где $p = 0–4$, $q = 0–4$.

Контроль за ходом сополимеризации осуществляли путем отбора проб реакционной массы во времени и их анализа методами ГЖХ, ГПХ и ЯМР ^{29}Si . На основании полученных данных можно выделить две стадии протекания сополимеризации.

На первой стадии (в течение ~ 1.5 ч), по данным ГЖХ, наблюдается уменьшение содержания V_4 и появление пяти-, шести- и семизвездных метилвинилциклокисилоксанов. Их образование подтверждается данными спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si (возникают сигналы с $\delta = -(34.4–34.8)$ м.д. (рис. 3)). Одновременно с этим, по данным ГПХ (рис. 4), резко возрастают значения M_n и M_w высокомолекулярной фракции. В спектрах ЯМР ^{29}Si этот факт находит отражение в появлении сигнала звеньев V ($\delta = -35.1$ м.д. (рис. 3)) линейного ПМВС (вероятность образования циклического полимера крайне мала [6]). Кроме того, наличие в системе метилвинилсилоксанового гомополимера и ТМСМС (не вступившего в реакцию) отра-

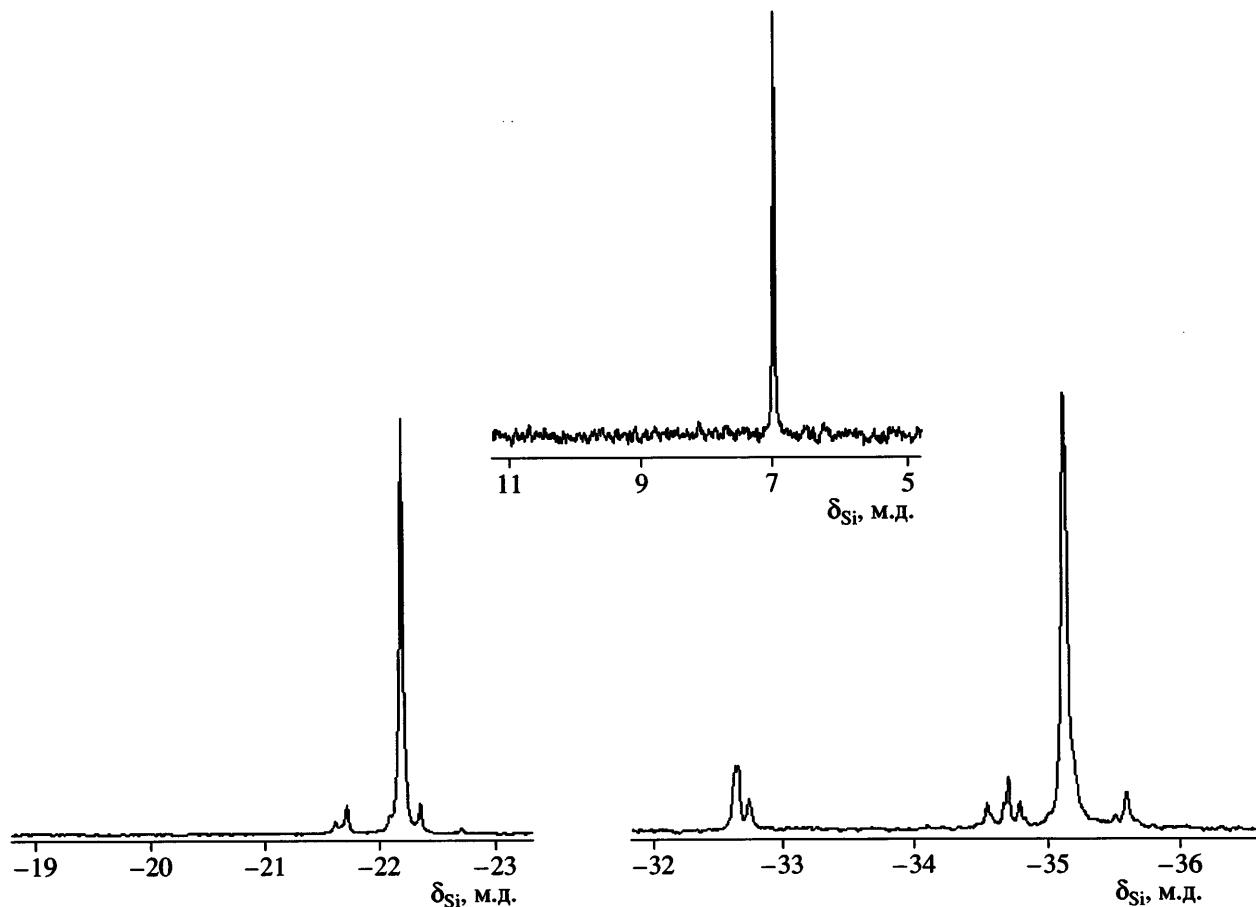


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{29}Si образца реакционной массы (соотношение звеньев D : V = 2 : 1) при конверсии V_4 , равной 80%.

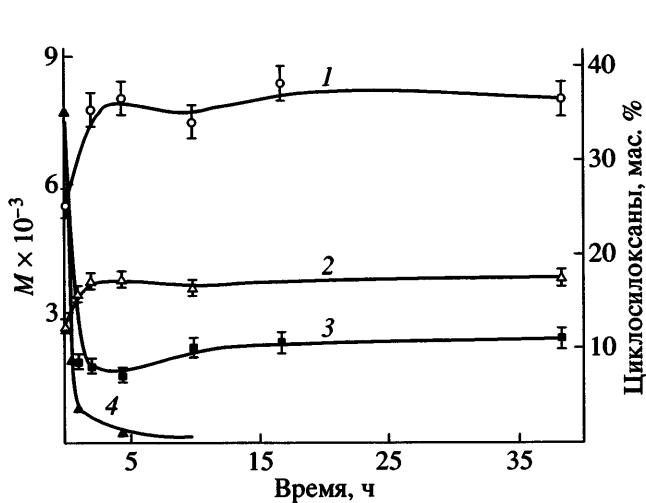


Рис. 4. Изменение молекулярно-массовых характеристик в процессе сополимеризации ТМСМС с V_4 для системы с соотношением звеньев D : V = 2 : 1. 1 – M_w , 2 – M_n , 3 – суммарное содержание циклосилоксанов, 4 – содержание V_4 .

жается на величине параметра R , близкой к нулю (рис. 5, время 0–2 ч).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что на первой стадии сополимеризации протекает равновесная гомополимеризация V_4 с образованием полиметилвинилсилоксана и метилвинилциклосилоксанов.

На второй стадии (конверсия V_4 более 90%, время ~2 ч), по данным ГЖХ, в реакционной массе появляются смешанные циклосилоксаны, содержащие как метилвинил-, так и диметилсилоксновые звенья. По мере дальнейшего протекания реакции происходит постепенное уменьшение содержания метилвинилциклосилоксанов и увеличение количества смешанных циклосилоксанов с метилвинил- и диметилсилоксновыми звеньями. При этом, по данным ГПХ, значения M_n и M_w высокомолекулярной фракции через 2–3 ч после начала реакции достигают своей постоянной вели-

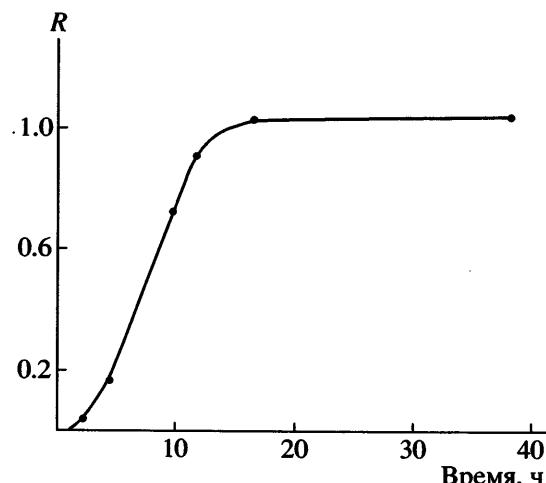


Рис. 5. Изменение параметра R при сополимеризации ТМСМС с V_4 .

чины (рис. 4), которая определяется концентрацией звеньев M , являющихся ограничителями роста цепи в полимерной системе. Спектроскопия ЯМР ^{29}Si показывает, что в это же время образу-

ются диметилметилвинилсилоксановый сополимер и смешанные циклосилоксаны (рис. 6).

Из рис. 6 следует, что в спектре присутствуют сигналы концевых звеньев M , соответствующие их положению в триадах VII (7.0 м.д.) и IX (8.1 м.д.); сигналы звеньев D , относящиеся к центральным звеньям в триадах I–III, сигналы звеньев V , отвечающие центральным звеньям в триадах IV–VI, сигналы звеньев D в циклосилоксанах с $\delta = -(18.0–19.0)$ м.д. и сигналы звеньев V в циклосилоксанах с $\delta = -(32.8–34.8)$ м.д. Появление сигналов, соответствующих триадам II, III, V, VI, указывает на то, что произошло образование сополимера. При этом величина параметра $1 > R > 0$ (рис. 5) свидетельствует о блочном характере распределения звеньев в сополимере.

Наглядно процесс перераспределения силоксановых звеньев в процессе сополимеризации можно представить в виде зависимости параметра R от времени (рис. 5). Из рисунка следует, что

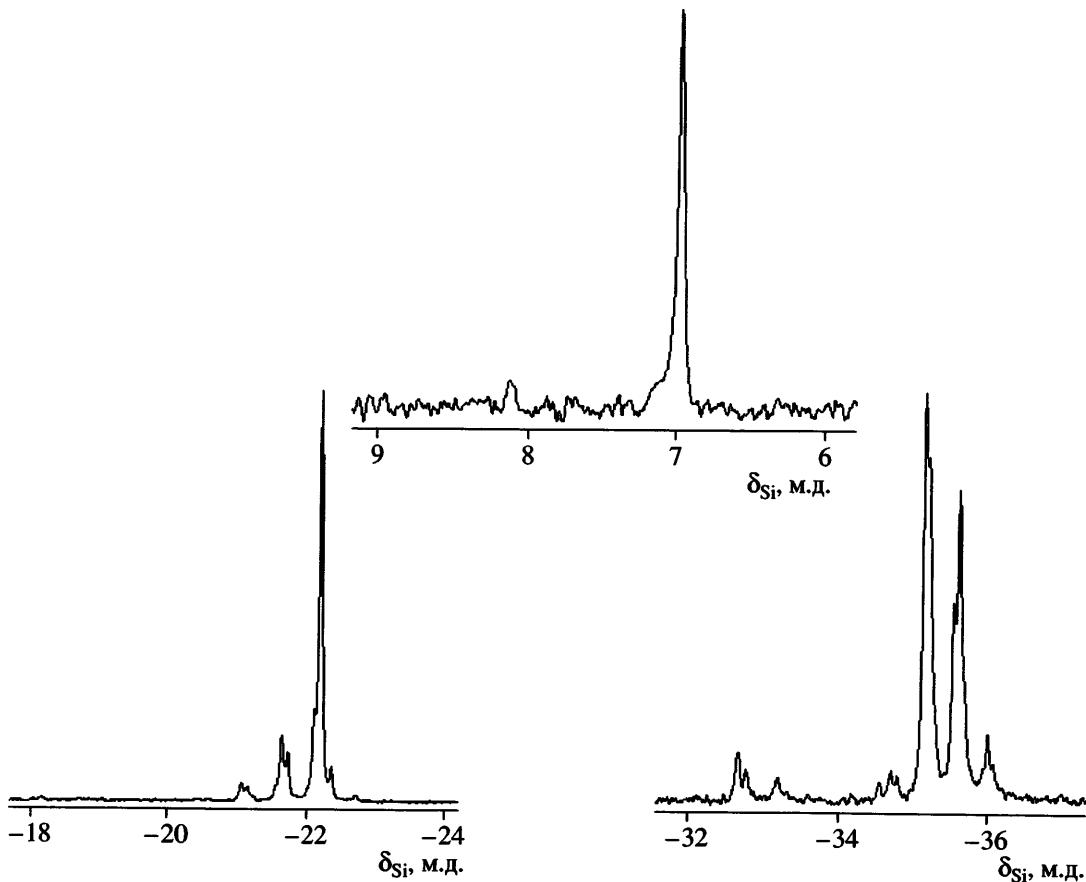


Рис. 6. Спектр ЯМР ^{29}Si образца реакционной массы (соотношение звеньев $D : V = 2 : 1$) при конверсии V_4 более 95%.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров

Соотношение звеньев D : V в сополимере	Номер пика на хроматограмме	M_n	M_w	M_w/M_n	Содержание, мас. %
8 : 1	1	2950	5800	1.96	89.5
	2	350	380	1.09	10.5
4 : 1	1	3300	6200	1.88	89.0
	2	350	380	1.09	11.0
2 : 1	1	3850	8000	2.08	88.5
	2	370	400	1.08	11.5
1 : 1	1	4500	10800	2.41	87.0
	2	350	380	1.09	13.0

в начальный период времени значение R близко к нулю. Этот участок соответствует гомополимеризации V_4 , после чего значение R увеличивается со временем, достигая единицы через 16 ч, и, кроме того, отражает формирование диметилметилвинилсилоксанового статистического сополимера. При дальнейшем протекании реакции R не изменяется, подтверждая достижение статистического распределения звеньев. Необходимо отметить, что по данным ГЖХ, соотношение между циклическими продуктами реакции перестает изменяться также через 16 ч после начала реакции.

Из спектров ЯМР ^{29}Si равновесных сополимеров были рассчитаны соотношения триад, содержа-

щих звено M (табл. 1). Наблюдаемые значения интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния звеньев M хорошо согласуются со значениями, рассчитанными для статистического распределения.

С помощью ГПХ были определены молекулярно-массовые характеристики равновесных сополимеров с соотношением звеньев D : V = 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1 и 8 : 1 (табл. 2). Все полученные сополимеры характеризуются показателем полидисперсности, равным 1.96–2.41. Подчеркнем, что при введении в полимерную цепь звеньев V относительное содержание концевых звеньев M уменьшается. Это закономерно приводит к повышению M_n и M_w с увеличением доли звеньев V. На рис. 7 представлена зависимость равновесного содержания циклосилоксанов от соотношения звеньев D : V. Как видно, с ростом доли метилвинилсилоксановых звеньев равновесное содержание циклосилоксанов нелинейно увеличивается. Эту зависимость можно описать следующим уравнением:

$$Y = 5.7X^2 + 1.9X + 10.5$$

(Y – равновесное содержание циклосилоксанов, X – мольная доля звеньев V в реакционной массе), которое может быть использовано для определения количества образующихся циклосилоксанов при синтезе диметилметилвинилсилоксановых сополимеров. Увеличение равновесного содержания циклосилоксанов с ростом мольной доли звеньев V в реакционной массе соответствует литературным данным [6], согласно которым с увеличением объема заместителя у атома кремния равновесный выход циклосилоксанов возрастает.

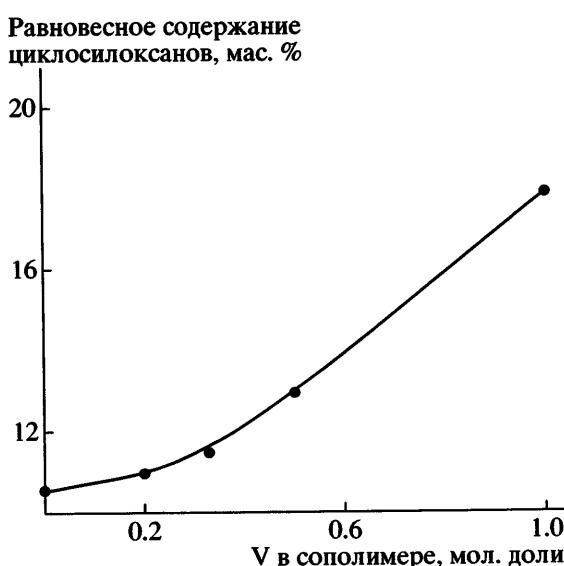


Рис. 7. Зависимость равновесного содержания циклосилоксанов от мольной доли звеньев V в сополимере.

Таким образом, процесс сополимеризации ТМСМС с V₄ можно представить как двустадийный. На первой стадии наблюдается равновесная гомополимеризация V₄ с образованием ПМВС и метилвинилцикlosиоксанов. На второй стадии за счет реакций межцепного обмена между ПМВС и ТМСМС происходит формирование сополимера. Реакции равновесной деполимеризации последнего приводят к смешанным циклосиоксантам, содержащим как диметил-, так и метилвинилсиоксовые звенья. В начале второй стадии образуется сополимер блочной структуры, устанавливается постоянное значение ММ сополимера. Далее, по достижении равновесия линейные силоксаны—циклосиоксаны получаем сополимер со статистическим распределением звеньев и смешанные циклосиоксаны. Установлена зависимость их суммарного содержания при равновесии от соотношения звеньев D и V.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П., Королёва Т.В., Назарова Д.В., Соболевская Л.В., Лотарев М.Б., Телегина Н.П., Кумлевая Л.А., Родзевич Н.Е. / Под ред. Соболевского М.В. Олигоорганосиоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985.
2. Pat. 3779987 USA, 1973.
3. Pat. 3903047 USA, 1975.
4. Pat. 4157337 USA, 1979.
5. Pat. 5475077 USA, 1995.
6. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
7. Андрианов К.А., Завин Б.Г., Саблина Г.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1156.
8. Ziemelis Maris J., Saam John C. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2111.
9. Babu G.N., Christopher S.S., Newmark R.A. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2654.
10. Brewer J.R., Tsuchihara K., Morita R., Johnes J.R., Bloxside J.P., Kagao S., Otsuki T., Fujishige S. // Polymer. 1994. V. 35. № 23. P. 5109.
11. Андрианов К.А., Ногайдели А.И., Хубулава Э.И., Копылов В.М., Хананашивили Л.М., Колчина А.Г., Сычева Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2619.
12. Engelhardt G., Jancke H. // Polym. Bull. 1981. V. 5. № 11. P. 577.
13. Czerwinski Wojciech K. // Polymer. 1997. V. 38. № 6. P. 1381.
14. Ром Г.-К., Келлер Ф., Шнайдер Х. Радиоспектроскопия полимеров. М.: Мир, 1987.

Study of Anionic Copolymerization of α,ω -Bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxane with Organocyclosiloxanes

D. I. Shragin^a, V. M. Kopylov^b, P. V. Ivanov^a, I. B. Sokol'skaya^b, and A. A. Savitskii^b

^a Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 119571 Russia

^b State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

e-mail: dshragin@mail.ru

Abstract—Anionic copolymerization of α,ω -bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxane with 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxane in the presence of α,ω -bis(tetramethylammoniumoxy)polydimethylsiloxanolate was studied by means of gas–liquid chromatography, gel-permeation chromatography, and ²⁹Si NMR techniques. It was shown that the equilibrium homopolymerization of the cyclic comonomer initially took place and it was not until its conversion became greater than 90% that linear poly(dimethylsiloxane) was involved in the reaction. It was found that a constant molecular mass is reached before the linear siloxane–cyclosiloxane equilibrium and a random distribution of units in the copolymer are established. The dependence of the total amount of cyclosiloxanes at equilibrium on the dimethylsiloxy-to-methylvinylsiloxy unit ratio in the reaction system was determined.