

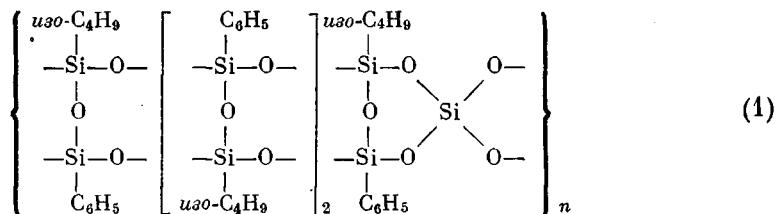
УДК 541.64 : 539(107 + 2)

О ПОЛИФЕНИЛИЗОБУТИЛСИЛОКСАНАХ  
СО СПИРОЛЕСТИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

*К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, М. Г. Витовская,  
Н. Н. Макарова, П. Н. Лавренко, Т. И. Гармонова,  
Э. П. Астапенко, С. В. Бущин*

В литературе описаны процессы образования полиоргансилоксанов с линейной и разветвленной структурой молекул. В последнее время значительное внимание уделяется процессу образования полисилоксанов с лестничной структурой молекул.

В данной работе рассматриваются результаты изучения свойств и строения полифенилизобутилсилоксанов со спиролестничной структурой молекул. Получение таких полимеров осуществляется реакцией гетерофункциональной поликонденсации четырехфункциональных полициклических соединений с четыреххлористым кремнием. Были получены полимеры со следующим звеном цепи:



Полимеры обладают хорошей растворимостью в неполярных растворителях, что исключает возможность образования полимера с пространственно сплошной структурой молекул. Высокая температура стеклования (больше 450°), однако, указывает на значительную жесткость цепей молекул полимера, необычную для линейных органосилоксанов и типичную для лестничных полифенилсилесквиоксанов.

В ИК-спектрах полимеров были обнаружены полосы поглощения, характерные для колебаний Si—C<sub>ал</sub> и Si—C<sub>ап</sub>-связи, а также полосы поглощения для валентных и деформационных колебаний CH<sub>3</sub>- и CH<sub>2</sub>-групп и для монозамещенного фенильного кольца. В области 1000—1200 см<sup>-1</sup>, характерной для валентных колебаний связи Si—O—Si, в продуктах реакции поликонденсации произошли некоторые изменения (рис. 1, 2) по сравнению с исходным соединением (рис. 1, a), которые отражают изменения в структуре; характер этих изменений в настоящее время изучается. Термогравиметрические исследования полимеров в вакууме (10<sup>-3</sup> мм) при скорости подъема температуры 2,5 град/мин показали их высокую термостабильность, потери веса при 500° составили 2—5% (рис 2).

Для количественной оценки скелетной (термодинамической) жесткости макромолекул мы исследовали гидродинамические и динамооптические свойства полимера с [η] = 0,17, химический состав которого соответствует звену цепи (1).

В результате фракционирования спиролестничного полимера был получен полимер-гомологический ряд с весьма значительным интервалом молекулярных весов (от 750 000 до 28 000). Для нефракционированного спиролестничного полимера, считая, что он однороден по составу, была произведена оценка полидисперсности. В предположении о гауссовом

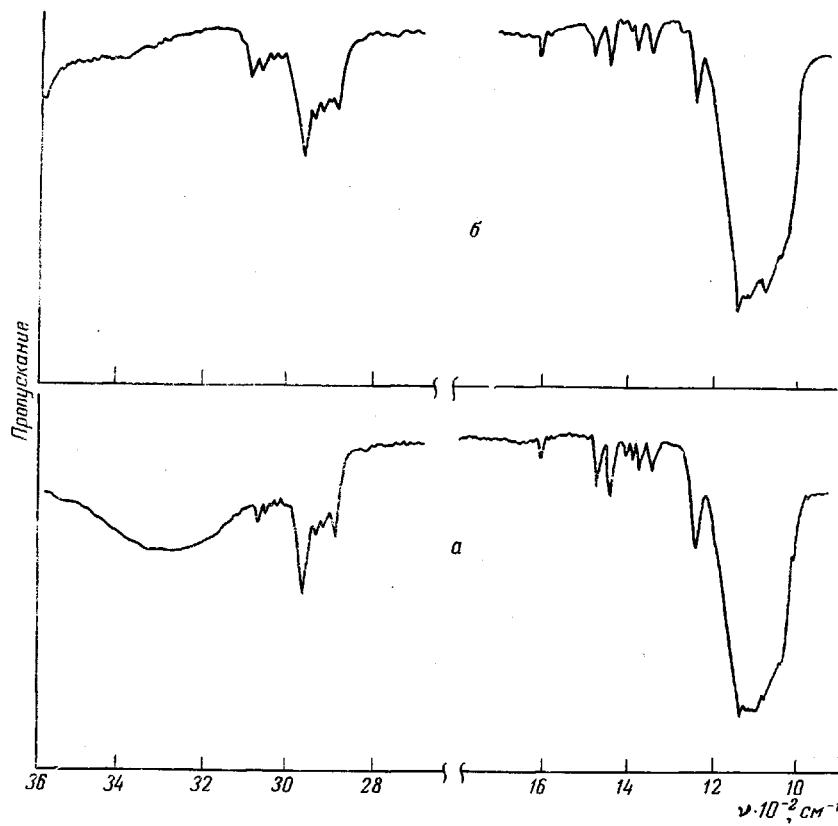


Рис. 1. ИК-спектр полизобутилфенилсиликсана со спиролестничной структурой (а) и исходного полициклического соединения (б)

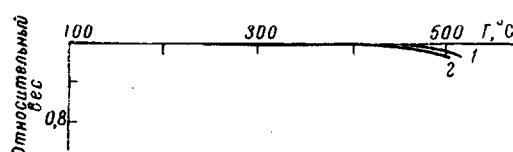


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая деполимеризации полимера

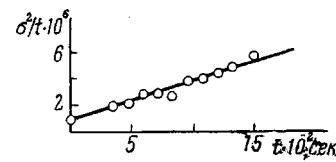


Рис. 3. Зависимость  $\sigma^2 / t$  от времени  $t$

распределении по коэффициентам седиментации путем построения зависимости (рис. 3)

$$\frac{\sigma}{t} = 2D + x^2 w^4 \sigma_s^2 t \quad \sigma_s^2 = \sigma_s^2 \left[ \frac{M^b}{k_s(1-b)} \right]^2,$$

где  $\sigma^2$  — дисперсия опытной кривой по смещениям, была определена характеристика полидисперсности  $\frac{M_z}{M_w} - 1 = \frac{\sigma_m^2}{M^2}$ ; она оказалась равной  $\sim 8$ .

Примерный вид кривой МВР, полученный этим способом, приведен на рис. 4, а.

Кроме того, в предположении о монодисперсности фракций было определено истинное молекулярно-весовое распределение полимера по весовой доле и молекулярным весам фракций. Как видно из рис. 4, молекулярно-весовое распределение спироэстничного полимера характеризуется наличием значительного низкомолекулярного «хвоста».

На рис. 5 представлены в двойном логарифмическом масштабе зависимости коэффициентов диффузии  $D$ , седиментации  $S$  и характеристической вязкости  $[\eta]$  от молекулярного веса для фракций спиро-полимера в циклогексане.

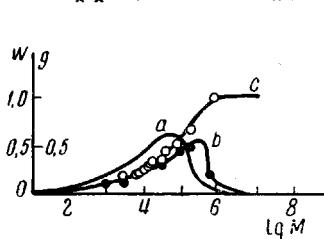


Рис. 4

Рис. 4. Кривые МВР спиро-полимера:

*a* — из расчета по седиментационной кривой; *b*, *c* — по весовой доле и молекулярным весам фракций (*c* — интегральная ( $W$ )); *a*, *b* — дифференциальные кривые МВР ( $g$ )

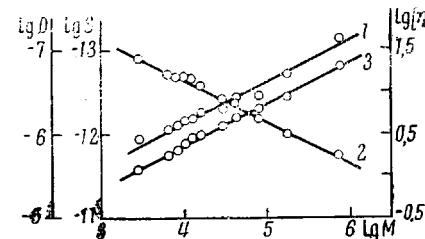


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости  $\lg [\eta]$  (1),  $\lg D$  (3) и  $\lg S_0$  (2) от  $\lg M$  для фракций спиро-полимера в циклогексане

ской вязкости  $[\eta]$  от молекулярного веса фракций в циклогексане. Полученные прямые описываются уравнениями

$$[\eta] = 4,47 \cdot 10^{-2} M^{0,5}$$

$$D = 1,41 \cdot 10^{-4} M^{-0,5}$$

$$S = 2,24 \cdot 10^{-15} M^{0,5}$$

Изучение рассеяния света в растворах одной из фракций показало, что циклогексан является плохим растворителем для спиро-полимера: второй вириальный коэффициент  $A_2$  имеет незначительную величину:  $A_2 = 0,7 \cdot 10^{-4}$ . Значения экспонент в этих уравнениях, равные 0,5, свидетельствуют о сильном гидродинамическом взаимодействии в макромолекулах спиро-полимера.

Гидродинамическая непротекаемость в большом интервале молекулярных весов, зависимость характеристических вязкостей от качества растворителя, сравнительно небольшая величина удельной анизотропии  $\Delta n / \Delta t$  — все это свидетельствует о том, что макромолекулы исследованного спиро-полимера являются достаточно гибкими непротекаемыми клубками. Об этом также может свидетельствовать значение величины диффузионной постоянной  $A_0 = (3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$  эрг/град, характерное для гибкоцепных полимеров.

Для количественной оценки гибкости молекулярных цепей спиро-полимера были использованы их гидродинамические свойства. На рис. 6, *a* изображена зависимость  $1 / DM^{1/2} \cdot kT / P_0 \eta_0$  [1, 2] от  $M^{\frac{1}{2}}$ , определяемая выражением

$$1 / D \cdot M^{\frac{1}{2}} \cdot kT / P_0 \eta_0 = (A\lambda / M_0)^{\frac{1}{2}} + 2BM^{\frac{1}{2}}$$

( $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $B$  — параметр термодинамического взаимодействия полимер — растворитель,  $P_0 = 5,2$  [3]). Экспериментальные точки практически ложатся на горизонтальную прямую, что характерно для растворителей, в которых объемные эффекты отсутствуют. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение  $(A\lambda / M_0)^{\frac{1}{2}} = 6,4 \cdot 10^{-9}$  ( $A$  — длина статистического сегмента,  $\lambda$  — длина мономерного звена в направлении основной цепи,  $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена).

Обработка вискозиметрических данных по методу [4] представлена на рис. 6, б в виде зависимости  $[\eta] / M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$ , определяемой уравнением  $[\eta] / M^{1/2} = K_0 + 0,51 BM^{1/2}$ , где  $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{23}$ ;  $K_0 = \Phi_0 (\lambda A / M_0)^{1/2}$ . С большим разбросом (что неудивительно для вискозиметрических данных) точки также группируются около горизонтальной прямой. Отсекаемый на оси ординат отрезок, равный 0,045, дает значение  $K_0 = 0,045$ . Этому соответствует величина  $(A\lambda / M_0)^{1/2} = 5,5 \cdot 10^{-6}$ .

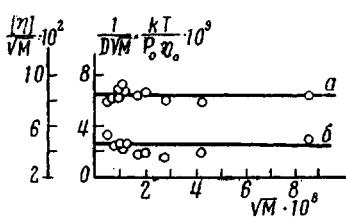


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость величины  $1/DyM \cdot kT / P_0 \eta_0$  (а) и  $[\eta] / \sqrt{M}$  (б) от  $\sqrt{M}$  в циклогексане

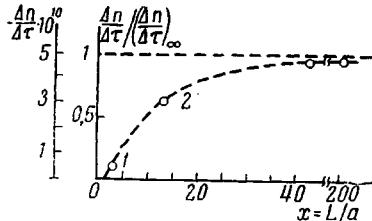


Рис. 7

Рис. 7. Теоретическая кривая зависимости  $(\Delta n / \Delta t) / (\Delta n / \Delta t)_\infty$  для ориентационного двойного лучепреломления при учете конечной толщины макромолекулы для случая  $a/d = 1$  (1) и экспериментальная зависимость от степени свертнутости  $x = L/a$  приведенного двойного лучепреломления  $\Delta n / \Delta t$  (масштаб слева по оси ординат) и относительной его величины  $(\Delta n / \Delta t) / (\Delta n / \Delta t)_\infty$  (масштаб справа). Растворитель — смесь бромоформ — циклогексан (объемный состав 35 : 65 соответственно) (2)

Для спиро-структурных макромолекул молекулярный вес мономерного звена  $M_0 = 1013$  и длина его  $\lambda = 14,1 \text{ \AA}$ . Подставляя эти значения в экспериментально полученные величины  $(A\lambda / M_0)^{1/2}$ , получаем размеры статистических сегментов  $A$ , равные 30 и 22  $\text{\AA}$  (из данных по диффузии и вязкости соответственно). Различия в значениях  $A$ , полученных из поступательного трения и вязкости, могут быть вызваны недостаточно адекватным значением теоретической константы  $P_0 = 5,2$ , использованной нами. Полученные значения  $A$  вдвое превосходят соответствующие величины для линейных полисилоксанов [5], однако значительно меньше сегментной длины полимеров с лестничной структурой.

Возможность объяснения наблюдаемой значительной гибкости у макромолекул исследованного спиро-полимера только лишь наличием спироучастков в лестничной структуре представляется сомнительной. Вероятно, существенную роль в уменьшении жесткости играет также дефектность спиролестничной структуры.

Для линейной контурной длины  $L$ , состоящей из  $n$  связей длины  $l$ , соединенных под валентным углом  $v$ , справедливы соотношения [6]

$$nl = L / \cos v$$

$$AL = \bar{h}^2 = nl^2 a,$$

где  $A$  — длина статистического сегмента,  $\bar{h}^2$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи,  $a$  — параметр гибкости полимерной цепи за счет вращения вокруг свободных валентных связей

$$a \equiv (1 + \cos v) / (1 - \cos v) \cdot (1 + \cos \varphi) / (1 - \cos \varphi)$$

Если при заданной длине  $L$  число связей  $n$ , вокруг которых возможно вращение, уменьшается в  $x$  раз, во столько же раз должно возрасти  $l$ .

В этом случае  $A_x L = \bar{h}_x^2 = a \frac{n}{x} (xl)^2 = axnl^2$ , откуда  $A_x = xA$ , т. е.

длина сегмента должна возрасти в  $x$  раз.

**Гидродинамические и оптические характеристики макромолекул спиролестничного полимера**

Фракция, №	Бензол		Циклогексан		$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}) \cdot 10^{10}$ (смесь бромоформа с циклогексаном)	$A_0 \cdot 10^{10}$ , эрг/град	$x = L/a$
	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	$D \cdot 10^7$	$S \cdot 10^{13}$				
1	0,530	0,440	1,57	18,5	750	-3,1	3,28	800
2	0,174	0,164	3,6	10,2	180	-4,7	3,38	190
3	0,095	0,090	5,1	6,5	81		2,99	
4	0,080	0,080	6,4	4,2	42	-4,7	2,91	45
5		0,063	8,0	3,7	29		2,97	
6	0,057	0,057	10,0	2,5	16		2,93	
7		0,048	10,8	2,1	12	-3,1	2,74	13
8		0,046	13,1	2,0	9,7		3,02	
9		0,040	15,5	2,0	8,2		3,24	
10		0,036	17,5	1,8	6,5		3,26	
11		0,028	27,5	1,2	2,8	-0,5	3,56	3

Определенное нами значение длины сегмента для спиролестничного полимера вдвое больше, чем для линейного полиметилфенилсилоксана [5], т. е. число связей, вокруг которых возможно внутреннее вращение, в данных спиро-молекулах вдвое меньше, чем у одноцепочного полимера. Такое положение возможно, если допустить дефектность спиролестничной структуры. Тогда за счет появления свободных для внутреннего вращения валентных связей в основной цепи гибкость ее может возрастать до получаемых значений.

Однако данный полимер по его динамооптическим свойствам нельзя отнести к разряду обычных гибкоцепных полимеров. На рис. 7 изображена зависимость приведенного двойного лучепреломления  $\Delta n / \Delta \tau$  от степени свернутости макромолекулы, характеризуемой параметром  $x = L/a$ , пропорциональным молекулярному весу цепи ( $L$  — контурная длина,  $a = A/2$  — персистентная длина цепи). Зависимость выражается кривой 2, стремящейся к насыщению. Если взять за предельное значение  $(\Delta n / \Delta \tau)_{\infty}$  при  $x \rightarrow \infty$  величину  $5 \cdot 10^{-10}$ , то в масштабе, представленном на оси ординат справа, кривая 2 будет также характеризовать зависимость от  $x$  относительной величины  $(\Delta n / \Delta \tau) / (\Delta n / \Delta \tau)_{\infty}$ . Ход экспериментальной кривой  $(\Delta n / \Delta \tau) / (\Delta n / \Delta \tau)_{\infty}$  существенно отличается от соответствующих зависимостей, наблюдавшихся в данной области  $x$  для некоторых гибкоцепных полимеров [7, 8]. Эксперимент показывает, что для исследованных гибкоцепных олигомеров при  $x = 3-4$  величина  $(\Delta n / \Delta \tau) / (\Delta n / \Delta \tau)_{\infty}$  близка к 0,5, что, по-видимому, в значительной степени определяется деформационной природой двойного лучепреломления в этих полимерах. В случае спиролестничного полимера экспериментальное значение величины  $(\Delta n / \Delta \tau) / (\Delta n / \Delta \tau)_{\infty}$ , соответствующее  $x = 3$ , равное 0,1. При этом экспериментальная точка хорошо совпадает с теоретической кривой для ориентационного двойного лучепреломления, полученной при учете конечной толщины цепной молекулы для случая  $a/d = 1$  ( $d$  — поперечник макромолекулы,  $a$  — ее персистентная длина) [9]. Из этого следует, что спиролестничная цепочка проявляет большую кинетическую жесткость, чем обычные гибкоцепные олигомеры. Вместе с тем данные двойного лучепреломления согласуются с результатами гидродинамических исследований. Довольно большая равновесная гибкость спиро-молекул, вызванная, по-видимому, дефектностью их структуры, является причиной того, что величина приведенного двойного лучепреломления спиро-полимера в 20—35 раз меньше, чем для циклонеиного полифенилсилоксана [10, 11]. Таким образом, проведенные

гидродинамические и оптические исследования подтверждают, что изученный образец имеет спиролестничную структуру макромолекул. Однако обнаружение довольно значительной термодинамической гибкости молекулярных цепей указывает на вероятность наличия дефектов в их спиролестничной структуре. Выяснение, в какой степени эти дефекты связаны с условиями синтеза и обработки полимера и каков характер этих дефектов, требует детальных исследований на других образцах данного класса соединений.

### Экспериментальная часть

В данной работе при синтезе спиролестничных образцов были использованы фенилтрихлорсилан с т. кип. 201—203°, 49,80% Cl, изобутилтрихлорсилан с т. кип. 141—142°, 54,95% Cl; четыреххлористый кремний с т. кип. 57,6°, 82,50% Cl.

В результате реакции гетерофункциональной поликонденсации был получен полимер с  $[\eta] = 0,17$ , растворимый в неполярных растворителях. По данным элементарного анализа найдено, %: C 47,25; 47,17; H 5,64; 5,58; Si 24,02; 24,32.  $C_{40}H_{58}Si_9O_{14}$ . Вычислено, %: C = 47,40; H = 5,56; Si = 24,94.

Исходный образец был расфракционирован дробным осаждением на 11 фракций из раствора в бензole метанолом. Полученные фракции хорошо растворялись в бензole, циклогексане, хлороформе. Характеристические вязкости фракций измеряли в циклогексане и бензole, их численные значения приведены в таблице.

Диффузионно-седиментационный анализ фракций производили в циклогексане при 24°. Инкремент показателя преломления данной системы полимер — растворитель  $\frac{dn}{dc} = 0,087 \pm 0,004$ . Специально проведенные опыты установили отсутствие заметной концентрационной зависимости коэффициентов диффузии  $D$  и седиментации  $S$  фракций в циклогексане в области концентраций  $c$  от 0,025 до 0,6 г/дл. Поэтому для каждой фракции значения  $D$  и  $S$  определяли по одной концентрации  $c \approx 0,08$ —0,02 г/дл. Поступательную диффузию изучали на поляризационном диффузометре [12], обработку диффузионных кривых проводили по методу площадей и максимальных ординат. На рис. 8 изображены зависимости  $1/k$  от времени  $t$  для всех фракций. Численные значения коэффициентов  $D$ , определенные из наклонов этих прямых  $1/k = 4Dt$ , даны в таблице.

Седиментационный анализ проводили на ультрацентрифуге G-120 MOM, снабженной поляризационным интерферометром [13]. Опыты ставили в двухсекторной кювете с наслажданием при скорости вращения ротора  $n = 40\,000$  об/мин. Зависимости  $\Delta \lg x$  ( $x$  — абсцисса максимума седиментационной кривой) от времени  $\Delta t$ , из которых определены коэффициенты седиментации  $S$ , приведены на рис. 9. Численные значения  $S$  даны в таблице.

Молекулярные веса фракций спиролестничного полимера, приведенные в таблице, определяли из значений  $D$  и  $S$  по формуле Сведберга  $M_{SD} = S / D RT / (1 - \bar{\nu}\rho)$  при удельном парциальном объеме полимера в циклогексане  $\bar{\nu} = 0,778 \text{ см}^3/\text{г}$  и плотности растворителя  $\rho = 0,775 \text{ г}/\text{см}^3$  (24°).

Двойное лучепреломление в потоке фракций спиролестничного полимера определяли на обычной визуальной установке [6] в трехсантиметровом приборе с внутренним ротором при 40°. Для повышения вязкости системы в качестве растворителя использовали смесь бромоформ — циклогексанол (объемный состав 35 : 65 соответственно). Показатель преломления такой смеси  $n_s = 1,51$  близок к показателю пре-

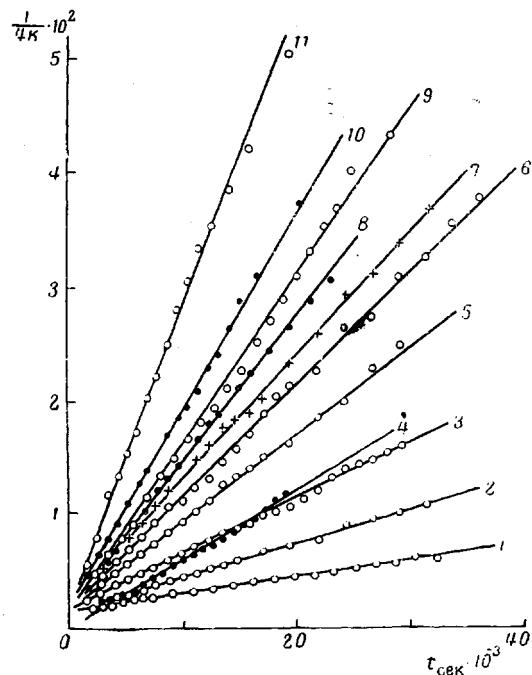


Рис. 8. Зависимость величины  $1/4k = Dt$  от времени диффузии для фракций спиро-полимера в циклогексане. Здесь и на рис. 9 цифры у прямых соответствуют номерам фракций

ломления  $n_h = 1,53$ , и наблюдаемое двойное лучепреломление, отрицательное по знаку, обусловлено собственной оптической анизотропией спиро-цепей. В таблице приведены полученные значения  $\Delta n / \Delta t$  — отношения величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  к напряжению сдвига  $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$  ( $g$  — градиент скорости потока,  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора и растворителя соответственно).

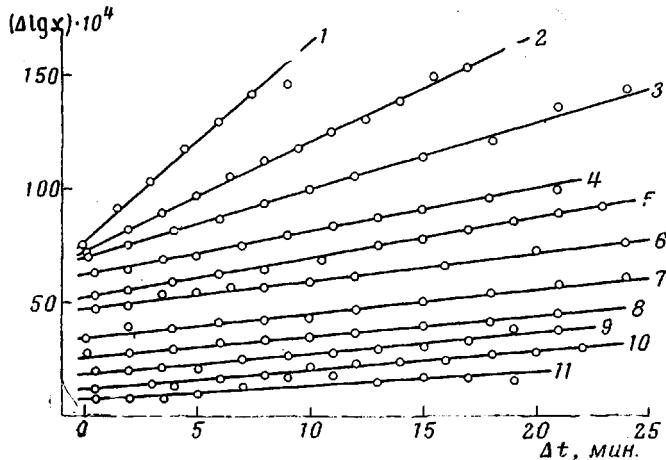


Рис. 9. Зависимости  $\Delta \lg x$  от времени седиментации  $\Delta t$  для фракций спиро-полимера в циклогексане

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Н. П. Гашниковой за снятие ИК-спектров и В. С. Папкову за снятие термогравиметрической кривой.

### Выводы

- Проведена реакция гетерофункциональной поликонденсации тетрафункциональных полициклических соединений с четыреххлористым кремнием.
- В результате реакции поликонденсации получены растворимые полимеры со спиролестничной структурой.
- Проведенные гидродинамические и динамооптические исследования в растворах подтверждают, что изученный образец имеет спиролестничную структуру макромолекул.
- Обнаружена довольно значительная термодинамическая гибкость макромолекул исследованного полимера. Этот факт указывает на вероятность наличия дефектов в их спиролестничной структуре.

Институт элементоорганических  
соединений  
АН СССР  
Институт высокомолекулярных  
соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 V 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- J. M. G. Cowie, S. Bwywater, Polymer, 6, 197, 1965.
- В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
- M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
- W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
- Б. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 2, 572, 1960.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
- В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. П. Станкевич, Высокомолек. соед., 8, 980, 1966.
- Т. И. Гармонова, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, В. Н. Цветков, С. В. Коровина, Высокомолек. соед., А13, 884, 1971.
- В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 192, 380, 1970.

10. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., А10, 547, 1968.
11. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штеникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., А13, 1892, 1970.
12. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962.

---

## ON POLYPHENYLISOBUTYLSILOXANES WITH SPIRO-LADDER STRUCTURE OF MOLECULES

*K. A. Andrianov, V. N. Tsvetkov, M. G. Vitovskaya, N. N. Makarova, P. N. Lavrenko, G. M. Garmonova, E. P. Astapenko, S. V. Bushin*

### Summary

The reaction of heterofunctional polycondensation of tetrafunctional polycyclic compounds with silicon tetrachloride has been carried out and has yielded soluble polymers with the glass transition temperature over 450°. A study has been made of the diffusion, sedimentation, intrinsic viscosities and flow birefringence of 11 fractions of spiro-ladder polysisobutylphenylsiloxane with molecular weights from  $2,8 \times 10^3$  to  $7,5 \times 10^5$ . Formulas have been obtained relating  $[\eta]$ , D and  $S_0$  to the molecular weight of the fractions in cyclohexane. The hydrodynamic non-draining of macromolecules in a large molecular weight range, the dependence of  $[\eta]$  on the quality of solvent, a relatively small value of  $\Delta n / \Delta \tau$  — the reduced birefringence (of negative sign) show that the macromolecules of the polymer studied are sufficiently flexible molecular coils. The Kuhn segment length value, characterizing the skeleton rigidity of macromolecules, for the given sample is twice as large as the dimensions A of linear polysiloxanes, but much less than the value expected for an ideal spiro-ladder structure. The results of processing of the dynamo-optical data point to large kinetic rigidity of spiro-molecules, as compared with linear flexible-chain polymers. The results obtained from hydrodynamic and dynamo-optical studies testify to the spiro-ladder structure of the polymer investigated, which however shows considerable defects.