

УДК 541.64 : 539

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ**

***К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова,
В. Н. Емельянов, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина***

Синтезу и изучению свойств полифенилсилесквиоксановых полимеров с лестничной структурой молекул в литературе посвящено сравнительно небольшое количество работ. Было показано, что основным при анионной полимеризации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана является процесс образования полифенилсилесквиоксанов лестничного типа [1]. Исследование свойств полимеров в растворах показало, что молекулы полифенилсилесквиоксанов представляют собой жесткие структуры. Однако значения параметра a в уравнении Марка – Хаувинка, полученные при изучении гидродинамических свойств полифенилсилесквиоксанов, колеблются от 0,70 до 1,29 [2–4]. Одной из причин замеченного различия в значениях a могут быть различия в структуре или ее дефектность.

Ранее отмечено [5], что в зависимости от условий проведения гидролиза и конденсации фенилтрихлорсилана (I) можно получить полициклические соединения различной структуры. Роль полициклических соединений и исходных мономерных соединений в образовании полисилесквиоксановой лестничной структуры не исследована.

С целью изучения роли различных исходных соединений в синтезе полифенилсилесквиоксанов и их влияния на структуру полимеров нами выделены в чистом виде 1,3-дифенилтетрахлордисилоксан (II), 1,3,5-три-

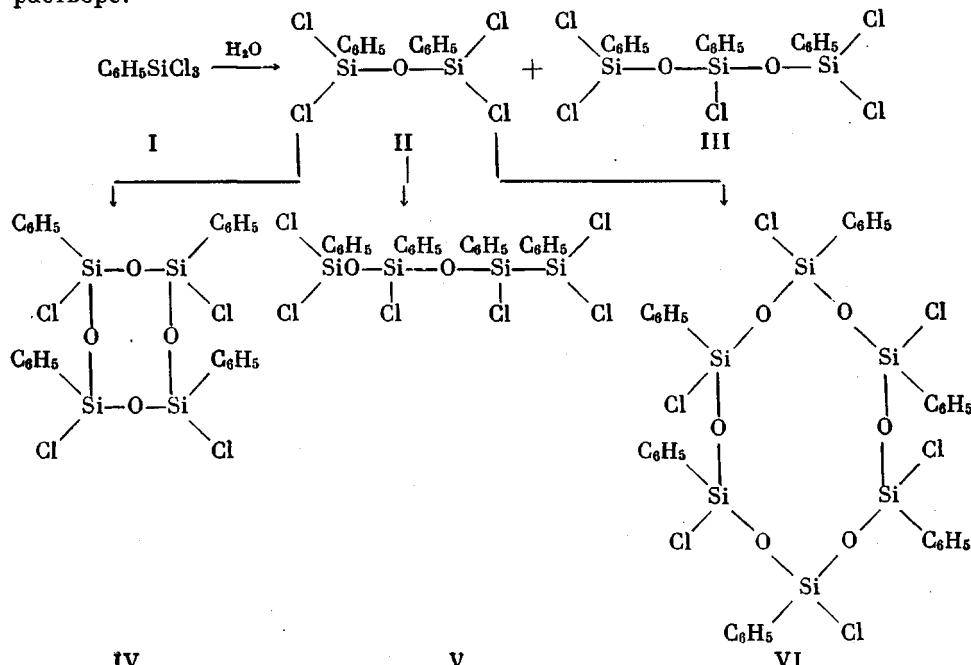
Таблица 1

Фракционный состав полифенилсилесквиоксанов, полученных из соединений II, III, IV

Полимер	a	$[\eta]$, $\delta\lambda/\delta$ (бензол, 20°)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
$Si_{II}-2$	1,46	0,14–0,21	50,9–490
	1,10	0,075–3,8	42–904
$Si_{III}-3$	1,12	0,4–2,35	70–315
	1,24	0,16–4,8	47–720
$Si_{IV}-3$	0,72	0,22–4,0	43–214
	1,28	0,4–4,46	204–917

фенилпентахлортрисилоксан (III), 1, 3, 5, 7-тетрахлор-1, 3, 5, 7-тетрафенилтетрацикlosилоксан (IV), 1, 3, 5, 7-тетрафенилгексахлортетрасилоксан (V) и 1, 3, 5, 7, 9, 11-гексафенил-1, 3, 5, 7, 9, 11-гексахлортексацикlosилоксан (VI). Соединения II и III были получены парофазным гидролизом I по методике [6], соединение V — частичным парофазным гидроли-

зом в вакууме II; соединения IV и VI — частичным гидролизом II в растворе:



Некоторые свойства новых соединений (в скобках даны вычисленные величины): соединение IV т. кип. $222^\circ / 1 \text{ мм. } n_D^{20} 1,5560, d_4^{20} 1,324, MR_D 153,2$ (153,6), молекулярный вес $M = 615$ (626,6); соединение VI т. кип. $305^\circ / 1 \text{ мм. } n_D^{20} 1,5622, d_4^{20} 1,329, MR_D 203,1$ (204,4), $m = 920$ (929,8).

Каждое из соединений I—VI было подвергнуто кислотному гидролизу в одних и тех же условиях и последующей полимеризации в присутствии катализитических количеств едкого кали. В дальнейшем для обозначения синтезированных полимеров приняты обозначения $Si_m - N$, где m — индекс исходного мономера (I—VI), N — время полимеризации в часах. Так, полимеры, полученные из соединения II полимеризацией в течение 1, 2 и 3 час., обозначены соответственно $Si_{II}-1$, $Si_{II}-2$, $Si_{II}-3$; полимер, полученный из соединения I полимеризацией в течение 3 час., — Si_I-3 и т. д. Полимер $Si_{II}-3$ был получен по измененной методике (см. экспериментальную часть). Контроль за полимеризацией проводили по измерению вязкости полимеров. Во всех случаях контролировали также начало гелеобразования полимеров.

При изучении полимеризации полициклических соединений, полученных из I, II, III и V, найдено, что количество растворителя (дифенилоксида) оказывает влияние на скорость полимеризации, если судить по скорости нарастания вязкости полимеров. Как видно из рис. 1, увеличение количества дифенилоксида от 10 до 20% приводит к значительному замедлению нарастания вязкости во всех слу-

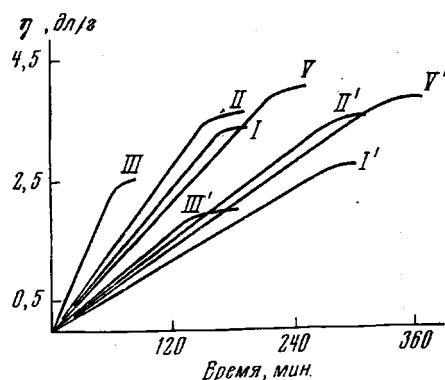


Рис. 1. Изменение $[\eta]$ в ходе полимеризации соединений I—III и V в присутствии дифенилоксида в количестве 20 (кривые со штрихом) и 10%

чаях. Интересно отметить, что наибольшая скорость нарастания вязкости в ходе полимеризации характерна для продуктов гидролиза соединения III. Это связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что продукты гидролиза соединения III могут приводить к образованию шестичленных циклов, скорость полимеризации которых выше.

Для рассмотрения влияния характера исходных соединений на структуру полифенилсилесквиоксанов полимеры Si_{II}-2, Si_{II}-3, Si_{III}-3 и Si_{IV}-3 были расфракционированы на 26—27 фракций (табл. 1). Исследование отдельных фракций полимеров показало, что они идентичны по

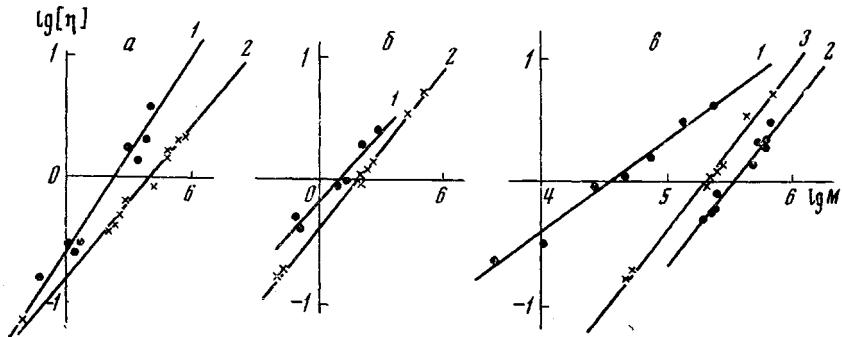


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ в бензole при 20° для Si_{II}-2 при значении параметра $a = 1,48$ (1) и $1,24$ (2) (а); для Si_{III}-3 при $a = 1,12$ (1) и $1,24$ (2) (б) и для Si_{IV}-3 при $a = 0,72$ (1) и $1,32$ (2), полифенилсилесквиоксан с $a = 1,29$ (из работы [7]), Si_{III}-3 ($a = 1,24$) (3) (в)

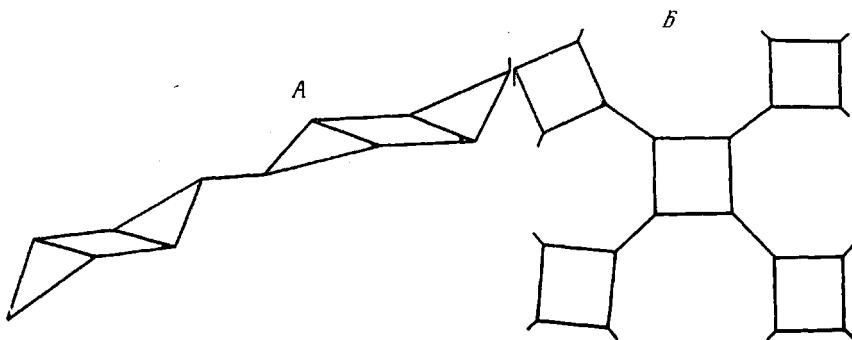


Рис. 3. Предполагаемые модели:
А — полимер из Si_{III}-3 ($a = 1,12$); Б — из Si_{III}-3 ($a = 1,49$)

элементному составу, который соответствует звену цепи ($C_6H_5SiO_{1,5}$), но значительно различаются по гидродинамическим свойствам. Из рис. 2 видно, что синтезированные полифенилсилесквиоксаны состоят из двух типов макромолекул, отличных по структуре или дефектности структуры.

Полифенилсилесквиоксану Si_{II}-2 соответствует уравнение Марка — Хаувинка с разными значениями констант (бензол, 20°): $[\eta] = 1,09 \cdot 10^{-7} M^{1,48}$ (рис. 2, а, кривая 1) и $[\eta] = 5,61 \cdot 10^{-7} M^{1,10}$ (рис. 2, а, кривая 2).

Полимеру Si_{III}-3 и полимеру Si_{IV}-3 также соответствует уравнение Марка — Хаувинка с двумя значениями констант a и K . Для полимера, Si_{III}-3 уравнение имеет вид $[\eta] = 2,66 \cdot 10^{-7} M^{1,24}$ и $1,54 \cdot 10^{-6} M^{1,12}$.

Для полимера Si_{IV}-3 уравнение имеет следующий вид: $[\eta] = 5,41 \cdot 10^{-4} M^{0,72}$ и $5,03 \cdot 10^{-8} M^{1,32}$. Значения вязкости полимеров Si_{III}-3 и Si_{IV}-3, а также показателей a (1,24 и 1,32 соответственно) близки или достаточно близки к величинам вязкостей и значению $a = 1,29$, установленному в [2] для полифенилсилесквиоксана, полученного полным гидролизом соеди-

нения I, с последующей полимеризацией в присутствии едкого кали и таких растворителей как бензол, толуол, или ксиол (рис. 2 в, кривая 3). Другие, отличные от приведенных выше значения a и K указывают на возможность получения большого многообразия структур при полимеризации полициклических соединений II–IV и др.

Мы попытались смоделировать энергетически возможные структуры полифенилсилесквиоксанов. Наряду с получением линейных ($a < 1$) и билинейных ($a = 1,24 - 1,32$) структур, свойства которых описаны ранее [2–4, 7], возможно образование полимеров, макромолекулы которых схематически представлены на рис. 3. Этим структурам, вероятно, можно приписать значения $a = 1,12$ и $1,49$ соответственно. Однако вопрос, каким структурам полимеров будут соответствовать показатели a со значением больше или меньше 1,29, находится в стадии дальнейшего рассмотрения. Бесспорным можно считать лишь то, что при полимеризации этих соединений образуется одновременно по крайней мере два разных типа полимерных структур или полимеры с одной структурой, но с разной степенью дефектности в полимерной цепи. Однако, какой фактор в большей степени ответствен за получение различных значений a в уравнении Марка – Хаувинка, в настоящее время еще не совсем ясно и этот вопрос является предметом дальнейших исследований.

Ниже приведены гидродинамические параметры полифенилсилесквиоксанов в бензоле при 20° .

Полимер	S_{I-3}	S_{III-3}	S_{IV-3}	S_{VI-3}	S_{II-1}	S_{II-2}	S_{II-3}
\bar{V} , мл/г	0,77	0,74	—	0,75	0,77	0,75	0,59
dn/dc , мл/г	—	0,06	0,06	0,06	0,08	0,08	0,06
$[\eta]$, дл/г	0,82	0,91	1,14	1,85	1,06	1,76	2,80
$M_w \cdot 10^{-3}$	—	219,0	—	—	160,6	271,8	—

Одной из возможных причин одновременного образования различных полимерных структур может быть то, что исходные компоненты реакции на первой стадии образуют полициклические соединения разных типов. Дальнейшее образование макромолекулы происходит за счет этих изомерных соединений. Другой причиной может быть то обстоятельство, что с ростом макромолекул увеличивается вероятность реакций передачи цепи, в связи с чем происходит образование более сложных структур. Однако, если бы второй фактор играл значительную роль, столь четкого деления по структурам, как это следует из рис. 2, не могло быть.

Таблица 2
Инкременты показателя преломления
полифенилсилесквиоксанов

Полимер	Фракция, №	a	$M_w \cdot 10^{-3}$	dn/dc , мл/г
S_{II-3}	16	>1,7	81	0,055
	5	1,49	70,5	0,054
	18	1,49	340	0,055
S_{III-3}	6	1,12	70	0,058
	19	1,24	219	0,055

Таким образом, является ли наблюдаемая изомеризация вторичным процессом, сопровождающим образование макромолекулы, или исходные соединения образуют изомерные структуры на стадии гидролитической конденсации, из которых затем образуются минимум в два типа макромолекул, различающихся структурно, судить преждевременно.

При изучении физико-химических свойств полимера Si_{II}-3 (методика получения приведена в экспериментальной части) было найдено, что ему соответствует уравнение Марка – Хаувинка с двумя следующими значениями констант a и K . Константа a , характеризующая одну из структур макромолекул полимера, равна 1,49. Однако для другой структуры значение константы a превышает 1,7 даже в смеси, близкой к θ -растворителю для полифенилсилесквиоксана лестничного типа [3]. Значения вязкости фракций полимера в этой смеси очень близки к значениям вязкости в бензole при 20°, что также свидетельствует о жесткости структуры полимера. Для этого полимера значение удельного парциального объема $\bar{V} = 0,59$ (бензол, 20°) отлично от аналогичных значений для всех исследованных полимеров.

Таблица 3

Прочностные свойства пленок полифенилсилесквиоксанов из полимеров с различными гидродинамическими параметрами

Полимер	Фракция, №	a	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta], \text{дл/с}$ (бензол, 20°)	$\sigma, \text{кг/см}^2$
Лестничный полифенил- силесквиоксан	24	1,12	252	1,2	246
	14	1,24	315	2,35	270
	18	1,49	340	2,65	330
	20	>1,7	121	2,25	383
	—	—	392	0,48	180
То же [5]	—	—	1000	3,25	385

Одной из причин больших значений a в уравнении Марка – Хаувинка могла бы быть зависимость структурных параметров исследованного полимера от молекулярного веса. Однако измеренные парциальный объем и инкременты показателя преломления в пределах ошибки опыта не зависят от молекулярного веса. Они мало отличаются и для полимеров Si_{II}-3 и Si_{III}-3 (табл. 2). Это не позволяет отнести высокие значения показателей степени только за счет асимметрии частиц. Учитывая, однако, что в сравнительно высокой области вязкость в разных растворителях практически совпадает, есть основания предположить, что в данном случае макромолекулы обладают необычайно высокой жесткостью. Дальнейшие исследования в этом направлении продолжаются.

Нами были измерены напряжения деформации пленок полимеров Si_{II}-3, Si_{III}-3 и лестничного силесквиоксана, полученного по методике [2]. Полученные данные подтверждают большую жесткость фракций полимера Si_{II}-3 с $a > 1,7$. Как видно из табл. 3, фракции с наименьшим молекулярным весом обладают наибольшей жесткостью.

Экспериментальная часть

1,3,5,7-тетрафенилтетрахлортетрацикlosилоксан (IV) и 1,3,5,7,9,11-гексафенилгексахлоргексацикlosилоксан (VI) получали при введении 2,44 г воды в 24 мл ацетона в раствор 100 г соединения (II) в 300 мл ацетона при перемешивании и температуре –50°. После перемешивания смеси 30 мин. температуру поднимали до комнатной, в вакууме удаляли растворитель и после разгонки продуктов в вакууме 1 мм получали 4,98 г (11,8%) соединения IV и 5,23 г (8,3%) соединения VI. Возврат II составил 49,4 г. Элементный состав соединения IV: найдено, %: С 45,86; Н 3,17; Si 17,99; Cl 22,82. Si₄C₂₄H₂₀O₄Cl₄. Вычислено, %: С 46,00; Н 3,21; Si 17,92; Cl 22,63; соединения VI: найдено, %: С 45,47; Н 3,20; Si 17,87; Cl 22,74. Si₆C₃₆H₃₀O₆Cl₆. Вычислено, %: С 46,00; Н 3,20; Si 17,87; Cl 22,63.

Полифенилсилесквиоксан Si_{II}-2 получали гидролитической конденсацией 30 г соединения II в 60 мл бензола в смеси с водно-бензольной эмульсией (40 мл воды + 40 мл бензола). Бензольный слой затем отделяли от водного, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали над сульфатом натрия. После

удаления растворителя в вакууме получали 20,4 г продуктов гидролиза, содержание гидроксильных групп в которых составляло 5,32%. К 15,5 г полученных продуктов гидролиза добавляли 3,12 г дифенилоксида и 0,0156 г KOH в виде 0,1 N раствора в метаноле. Смесь нагревали до полного растворения продуктов при 40—50°, затем температуру поднимали до 250° и полимеризацию проводили в течение 2 час.

Все остальные полимеры получены по аналогичной методике, за исключением полимера Si_{II}-3, где применяли следующий режим полимеризации: продукты гидролитической конденсации соединения II нагревали 0,5 часа при 250°, затем температуру понижали до 150° в течение 0,5 часа, затем вновь поднимали до 250° и вели полимеризацию еще 2 часа.

Фракционирование полимеров проводили из 3%-ных растворов в бензole метанолом. Каждый из полимеров был расфракционирован на 26—27 фракций, вязкость которых определяли в бензole при 20°. Вязкость фракций полимера Si_{II}-3 определяли в смеси бензол:бутилацетат (7:3) при 21°. Молекулярные веса полимерных фракций Si_{II}-2 и Si_{IV}-3 измерены методом светорассеяния под углом 90° на приборах ФПС-1 и «Sofica».

Выводы

1. Изучен синтез полифенилсилsesквиоксанов из продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана, 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана, 1,3,5-трифенилпентахлортрисилоксана, 1,3,5,7-тетрафенилгексахлортетрасилоксана, 1,3,5,7-тетрафенил-1,3,5,7-тетрахлорциклогексасилоксана и 1,3,5,7,9,11-гексафенил-1,3,5,7,9,11-гексахлорциклогексасилоксана (два последних соединения синтезированы впервые) и найдено, что наибольшая скорость полимеризации характерна для продуктов гидролитической конденсации 1,3,5-трифенилпентахлортрисилоксана.

2. При исследовании фракционного состава синтезированных полифенилсилsesквиоксанов найдено, что в них одновременно содержатся различные по структуре типы макромолекул, отличающиеся жесткостью цепи.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. F. Brown, Z. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Enstance, K. M. Kiser, K. W. Krantz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
2. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., 7, 1281, 1964.
3. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, И. Н. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., А10, 547, 1968.
4. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штеникова, Г. А. Фомин, М. Г. Битовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., А-12, 1892, 1970.
5. Y. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4317, 1965.
6. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, В. И. Троенко, Докл. АН СССР, 185, 2, 1969.
7. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., 7, 1275, 1964.

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYPHENYLSILSESQUIOXANES

*K. A. Andrianov, S. A. Pavlova, I. I. Tverdokhlebova,
V. N. Emel'yanov, T. A. Larina, A. Yu. Rabkina*

Summary

Five polyphenylsilsesquioxanes have been obtained by polymerization of the hydrolysis products of phenyltrichlorosilane. The investigation of their behavior in benzene solution at 20° has shown that polymerization of each monomer involves formation of two types of macromolecules of the same composition but different rigidity of macromolecular structure. The polyphenylsilsesquioxanes characterized by the largest values of a in the Mark-Houwink equation show the largest tensile strength.