

УДК 541.64:547.1'128

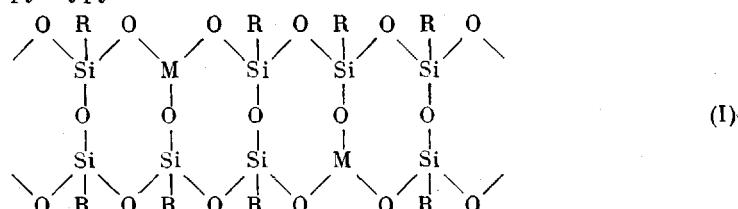
# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ НА ОСНОВЕ ТРЕХФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

*А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий*

Показано, что на процесс низкотемпературной конденсации полиметаллооргансилоксанов не оказывает существенного влияния природа гетероатома. Для исследованных полимеров предложена разветвленная структура, причем точки ветвления и структура разветвляющихся цепей имеют циклический характер. На основании экспериментальных данных рассчитана степень ветвления исследованных полимеров.

В предыдущих работах [1–3] нами было показано, что процесс поликонденсации металлооргансилоксанов на основе трехфункциональных кремнийорганических мономеров складывается из двух процессов: 1) конденсации гидроксильных групп и 2) конденсации, сопровождающейся отрывом органических групп от атома кремния. В настоящей работе исследована более детально низкотемпературная конденсация ряда металлооргансилоксанов, синтез которых описан ранее [4]. Конденсацию проводили в условиях, исключающих отрыв органических групп от атома кремния (процесс 1). Полученные данные приведены в таблице. Отношение C:Si, вычисленное по данным элементного анализа, указывает на то, что процесс низкотемпературной поликонденсации осуществляется лишь за счет взаимодействия гидроксильных групп и не затрагивает органических групп у атома кремния.

Приведенные в таблице данные указывают на то, что природа гетероатома в металлооргансилоксанах не оказывает существенного влияния на процесс низкотемпературной конденсации. Сопоставление между собой величин молекулярных масс и количества оставшихся OH-групп позволяет, на наш взгляд, сделать некоторые выводы о структуре полученных полимеров. Современные представления о структуре полиметаллооргансилоксанов, полученных на основе трехфункциональных кремнийорганических мономеров, базируются на обширном экспериментальном материале, позволяющем с достаточным основанием предлагать для полимеров такого типа циклолинейную структуру.



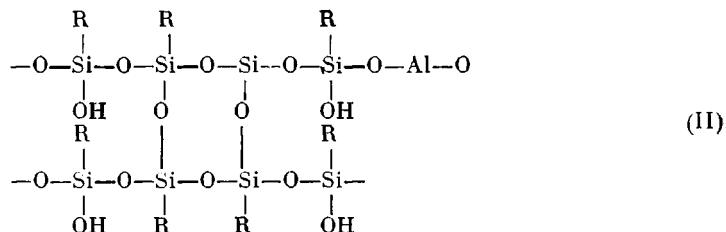
Возможность существования таких структур, впервые предложенных ранее [6], была далее многократно подтверждена при изучении полифенилсилессексиоксана лестничной структуры. Мысль о существовании структур

**Состав продуктов низкотемпературной поликонденсации металлооргансилоксанов**

Формула исходного соединения	ММ исходного соединения *	Содержание OH-групп в исходном соединении	Данные элементного анализа полученных полимеров			ОН-группы в полимерах, %	ММ полимера (эпоксидосилоксаны в бензоле)	$[\eta]_D^0, \text{dl/g}$ (бензол)	Формула для расчета числа ветвей	Параметры формулы		Число ветвей $w$ на молекулу	Степень поликонденсации $\gamma$
			C, %	Si, %	C/Si					H	G		
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OH) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> Al	480/492	20,1/20,72	48,92	18,85	6,06	5,4	4500	0,024	A	3	6	2,1	10,0
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OH) <sub>2</sub> O] <sub>4</sub> Zr	706/712	18,4/19,12	44,85	17,02	6,16	3,6	5500	0,025	A	2	8	2,6	7,8
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OH) <sub>2</sub> OFeOSi(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (OH)] <sub>2</sub>	720/730	12,8/13,9	42,95	16,84	5,98	4,4	5100	0,024	A	3	6	1,8	7,4
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OH) <sub>2</sub> OCrOSi(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (OH)] <sub>2</sub>	711/722	13,5/14,1	43,28	17,21	5,96	5,7	3900	0,024	A	3	6	1,8	5,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OH) <sub>2</sub> ONiOSi(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OSi(OH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	631/645	14,2/15,8	45,18	17,34	6,09	4,4	3300	0,022	B	2	7	2,3	5,5
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OH) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> Zn	353/375	17,2/18,4	41,95	16,11	6,09	4,1	3400	0,022	B	2	4	2,1	9,8
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OH) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> Mn	359/365	16,9/18,2	43,12	16,78	6,01	3,8	3600	0,023	B	2	4	2,0	10,1
{(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Si(OH) <sub>0,9</sub> (O) <sub>0,5</sub> O) <sub>2</sub> Mn} <sub>n</sub>	- /422	10,2/12,5	49,11	23,47	1,94	4,9	2700	0,019	B	2	4	1,9	6,8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OH) <sub>2</sub> OCuOSi(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OSi(OH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	506/512	16,1/16,6	45,42	17,38	6,11	3,5	4000	0,023	B	2	7	2,7	8,7

\* В числителе найдено, в знаменателе вычислено.

такого типа была высказана на основе изучения химических и физических свойств таких полимеров, а также некоторых их спектральных характеристик. Однако иная структура была предложена для тех же самых полимеров группой авторов, изучавших физико-химические свойства растворов этих полимеров [7]. Слабая зависимость вязкости от молекулярной массы, низкое значение показателя  $\alpha$  в уравнении Марки — Куна — Хаунка позволили авторам этих исследований предложить для этих полимеров циклосетчатую структуру типа



Такая структура хорошо объясняет свойства частиц, по форме близких к сферической. Однако эта структура никак не согласуется с химическими данными, показывающими, что степень завершенности реакции в исследуемом полимере во много раз выше той, которая следует из предлагаемой формулы.

Видимое противоречие между двумя предлагаемыми формулами (I и II) можно устраниТЬ, если предположить, что исследуемые полимеры имеют разветвленное строение, причем центры ветвления и структуры разветвляющих цепей имеют циклический характер.

Для нас представляло интерес оценить чисто структурную возможность образования таких ветвлений и, по возможности, подтвердить их расчетами на основе экспериментальных данных.

Современные методы оценки разветвленности полимерных молекул основаны на сравнении вязкости растворов разветвленных и неразветвленных полимеров аналогичного состава, имеющих близкую молекулярную массу. В рассматриваемом нами случае возможен иной подход. Классическую формулу полимерной химии, связывающую количество остаточных функциональных групп и молекулярную массу, мы применили в данном случае, видоизменяв ее применительно к полимерным структурам, имеющим циклический характер.

Из всего многообразия возможных типов ветвления нами были выбраны лишь те, которые в конечном итоге дают полимер с максимально низким содержанием остаточных OH-групп, поскольку именно такая структура может объяснить экспериментально получаемую высокую степень завершенности реакции.

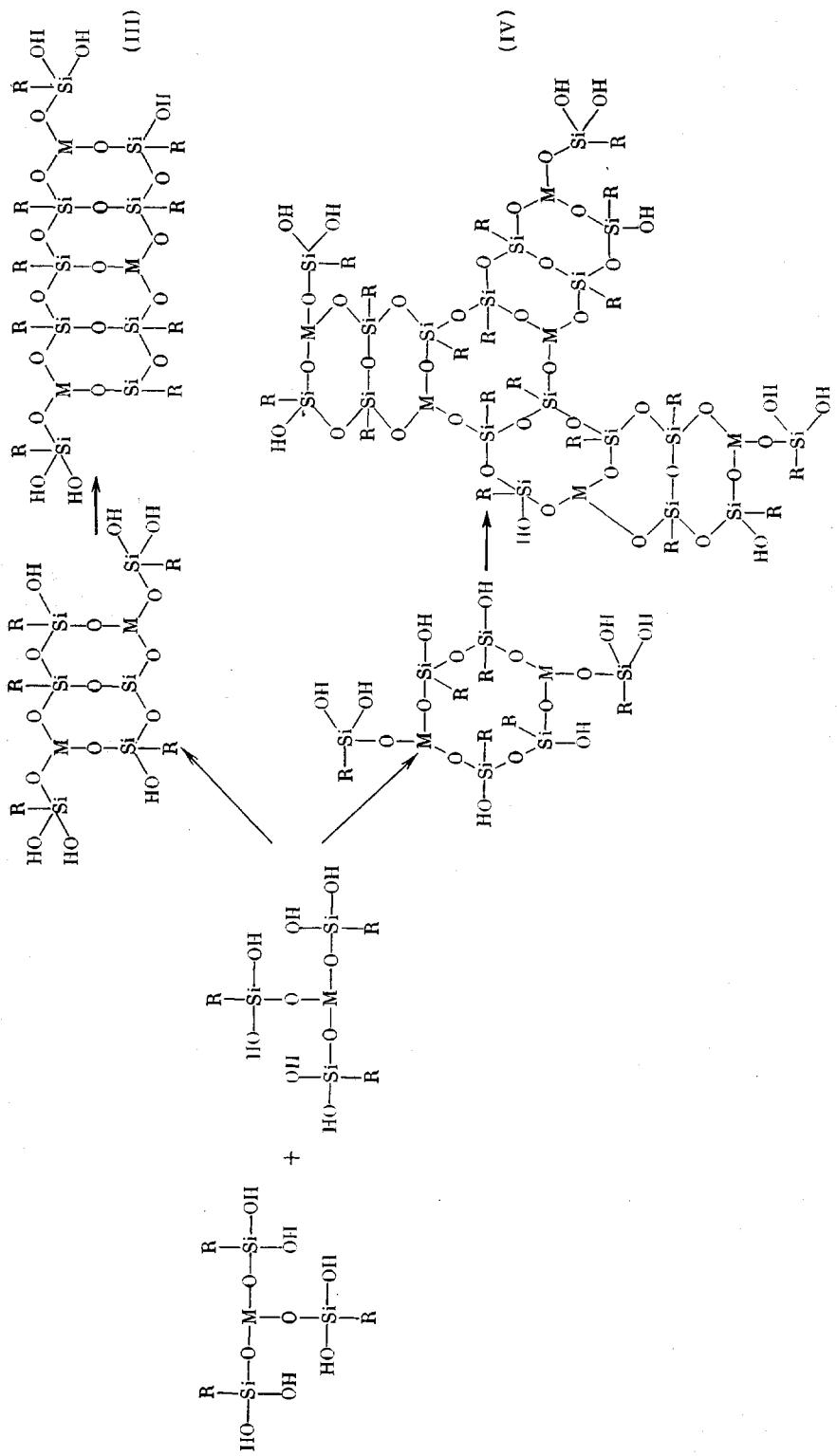
Возможность образования ветвления возникает уже в первичном акте поликонденсации в момент конденсации двух молекул мономера.

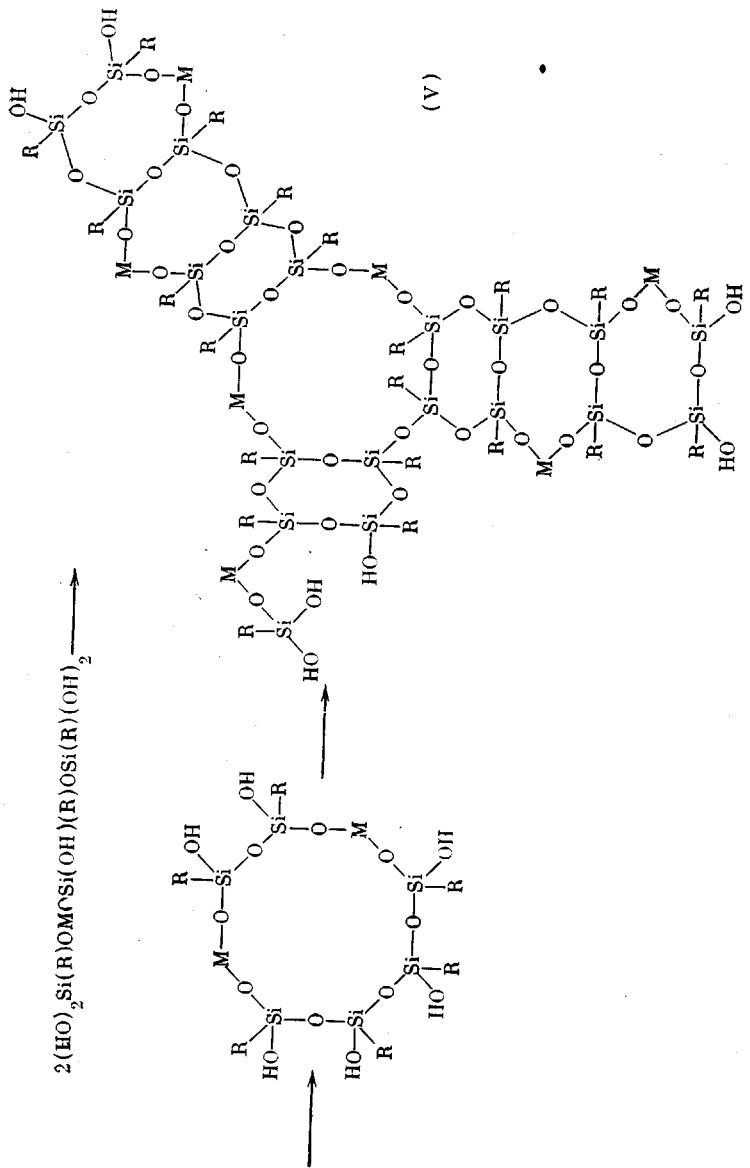
Для полимера структуры III количество гидроксильных групп составляет  $2H$ , где  $H$  — количество гидроксильных групп на одном конце молекулы. В случае разветвленной структуры IV общее количество гидроксильных групп в молекуле составляет  $(2+w)H+w$ . В таком случае формула, связывающая количество остаточных гидроксильных групп  $[\text{OH}]$  и молекулярную массу полимера приобретает вид

$$[\text{OH}], \% = \frac{[(2+w)H+w] \cdot 1700}{nM - \{Gn - [(2+w)H+w]\}9}, \quad (A)$$

где  $M$  — молекулярная масса мономера,  $G$  — количество гидроксильных групп в мономере.

Выражение, стоящее в знаменателе, по существу является молекулярной массой полимера. Следовательно, соотношение (A) позволяет на основе





экспериментальных данных (содержание гидроксильных групп и молекулярная масса полимера) вычислить значения  $w$  и  $n$ . Формула (A) справедлива в том случае, когда образование ветвления сопровождается появлением дополнительной гидроксильной группы в точке ветвления. Для некоторых соединений, например, состава  $\text{RSi(OH)}_2\text{OMOSi(OH)}(R)\cdot\text{OSi}(R)(\text{OH})_2$  возможно образование разветвленной молекулы полимера без появления дополнительной гидроксильной группы в точке ветвления (см. схему на ср. 2513).

В этом случае формула (A) приобретает вид

$$[\text{OH}], \% = \frac{[(2+w)H] \cdot 1700}{Mn - (Gn - [(2+w)H]) \cdot 9}. \quad (\text{B})$$

Рассмотрение возможных схем конденсации показывает, что имеется большое разнообразие вариантов роста разветвленных молекул. Однако соотношение количества остаточных OH-групп и молекулярной массы для всех этих полимеров исчерпывающим образом описывается двумя предложенными формулами (A) или (B)). Выбор формулы для расчета мы производили на основе рассмотрения наиболее вероятных схем конденсации. Параметр  $G$  брали из формулы исходного соединения, а параметр  $M$  получали при подсчете концевых гидроксильных групп у наиболее вероятной структурной схемы растущего полимера. Тип выбираемой для расчета формулы в каждом конкретном случае, а также величины параметров  $G$  и  $H$  приведены в таблице, анализ которой показывает, что все исследованные полимеры имеют приблизительно одинаковую степень ветвления ( $w \approx 2$ ), независимо от природы гетероатома и от соотношения Si/M в исходном соединении. Этот вывод о сходстве структур исследованных полимеров согласуется с результатами, полученными при измерении вязкости. Значения  $[\eta]$  для исследованных полимеров различаются весьма незначительно. Подобие структур исследованных полимеров подтверждается также сходством их термомеханических свойств, многократно исследованных в работах прежних лет [5]. Таким образом для исследованной группы полимеров может быть принята разветвленная структура, отличающаяся тем, что точки ветвления и структура разветвляющихся цепей имеют циклический характер.

Синтез исходных металлооргансилоксанов описан в работах [1, 4]. Низкотемпературную конденсацию проводили в кипящем бензоле с ловушкой Дина – Старка. Для конденсации были взяты 10%-ные растворы металлооргансилоксанов с добавлением 0,1% KOH (в качестве катализатора) в виде спиртового раствора. Исследования проводили лишь для соединений, растворимых в бензоле или спирто-бензольной смеси. В последнем случае спирт удаляли из реакционной смеси азеотропной отгонкой с бензолом. Конденсацию проводили до прекращения выделения воды из реакционной смеси. Полученные полимеры выделяли отгонкой растворителя и очищали переосаждением из бензольного раствора гексаном. Анализ на содержание OH-групп в полимерах производили по методу Церевитинова.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 II 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 653.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Г. М. Панченков, И. М. Колесников, М. М. Левицкий, Е. Г. Рунн, Высокомолек. соед., Б17, 149, 1975.
3. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, И. М. Колесников, Г. М. Панченков, М. М. Левицкий, Н. Н. Белов, Высокомолек. соед., Б17, 149, 1975.
4. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 395.
5. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
6. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 1033.
7. И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 488.