

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1976

Том (A) XVIII

№ 6

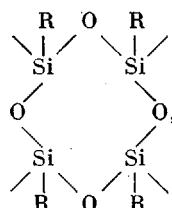
УДК 541.64:539.2:547.1'128:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА  
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, | В. Н. Никитин |*

Методом ИК-спектроскопии проведено исследование конформаций циклолинейного полифенилсилесквиоксана (ПФС). Появление в ИК-спектре ПФС двух полос асимметричных и симметричных валентных колебаний SiOSi-связи объяснено неэквивалентностью углов между SiO-связями силоксанового кольца, расположеными вдоль и поперек полимерной цепи. По данным ИК-дихроизма на полосах валентных колебаний SiOSi определена наиболее вероятная конформация силоксанового кольца ПФС: неплоский цикл, с наклоном плоскости поперечных SiOSi-связей под углом 35–40° к оси цепи. Высказано предположение, что изменения, наблюдавшиеся в спектрах растворов ПФС в сероуглероде при низкой температуре (~70°), связаны с образованием жидкокристаллической структуры ПФС в этих условиях.

Полифенилсилесквиоксан (ПФС) является типичным представителем класса лестничных полимеров — полисилесквиоксанов



где R — фенил, гексил, изобутил и др. радикалы [1]. Исследование оптических свойств ПФС показало, что молекулярные цепи этого полимера обладают повышенной жесткостью (величина сегмента Куна  $A \sim 200 \text{ \AA}$ ) [2]. Однако молекулярная структура ПФС до настоящего времени не определена. Это прежде всего связано с тем, что ПФС не кристаллизуется и, следовательно, не может быть исследован методом рентгеноструктурного анализа. В настоящей работе для исследования структурных особенностей ПФС использован метод ИК-спектроскопии.

Исследовали образцы ПФС, синтезированные в лаборатории Андрианова, в интервале молекулярных масс  $(40-750) \cdot 10^3$ . В качестве растворителей применяли сероуглерод, хлороформ, о-дихлорбензол. Ориентацию образцов осуществляли на подложке из ПЭ в парах хлороформа или бензола. В некоторых случаях (для исследования в области деформационных колебаний СН-групп бензольного кольца) пленки ПФС ориентировали без подложки в парах тех же растворителей. ИК-спектры снимали на приборах UR-10 («Karl Zeiss», Jena), «Perkin — Elmer» модель 457 в интервале температур от 100 до  $-100^\circ$ . В качестве поляризаторов использовали стопу селеновых пленок.

На рис. 1, а представлен ИК-спектр раствора ПФС в сероуглероде в области  $450-1200 \text{ cm}^{-1}$  (концентрация полимера 0,3%). Ниже дано отнесение наблюдавшихся полос поглощения,  $\text{cm}^{-1}$ :  $v_s \text{ SiOSi}$  — 490 (плечо, II), 505 (ср., I) \*;  $\gamma \text{ C—H-связей бензольного кольца}$  — 705 (ср.), 740 (ср.);

\* с. — Сильная, ср. — средняя и сл. — слабая полоса.

$\nu_{as}$ , SiOSi — 1050 (с., I), 1145 (с., II);  $\nu_s$ , Si—Ph — 1430 (сл.);  $\nu$  C—C-связей бензольного кольца — 1600 (сл.);  $\nu$  C—H-связей бензольного кольца — 3013 (сл.), 3030 (сл.), 3060 (сл.), 3083 (сл.). Наиболее интересными для структурных исследований ПФС являются области валентных колебаний SiOSi 1000—1200  $\text{cm}^{-1}$  — асимметричных  $\nu_{as}$  и 450—550  $\text{cm}^{-1}$  — симметричных  $\nu_s$ . Несмотря на большую характеристичность по частоте указанных колебаний, теоретическая интерпретация контура рассматриваемых полос осложнена наличием (вследствие гибкости связи SiOSi) взаимодействия асимметричного и симметричного колебаний с низкочастотными внутренними движениями скелета молекулы. Интересной особенностью

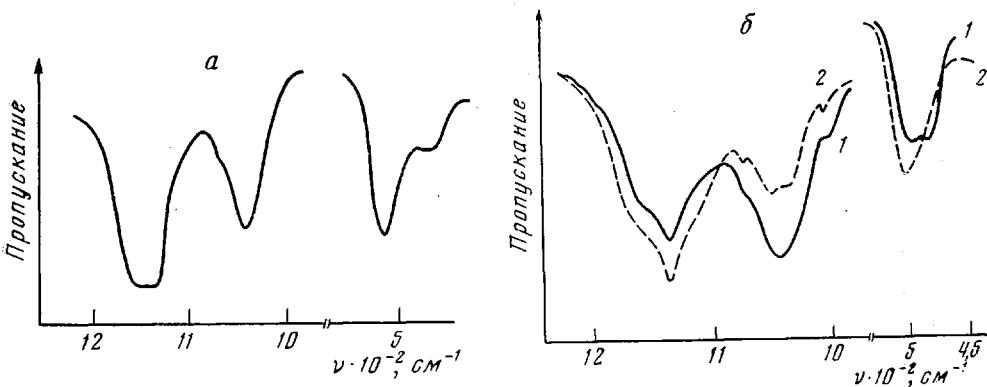


Рис. 1. ИК-спектры раствора ПФС в сероуглероде (а) и ориентированной пленки (б) ПФС в поляризованном ИК-излучении (электрический вектор параллелен (1) и перпендикулярен (2) направлению ориентации)

спектров ПФС является расщепление как асимметричного, так и симметричного валентных колебаний SiOSi на две компоненты: для  $\nu_{as}$  — это 1045 и 1145  $\text{cm}^{-1}$ , для  $\nu_s$  — 505 и 485  $\text{cm}^{-1}$ . Отметим, что в спектре однокепочечного полимера — полидифенилсилооксана ( $\text{Si}(\Phi)_2\text{—O—Si}(\Phi)_2$ )<sub>n</sub>, а также в спектре низкомолекулярного циклического октаметилциклотетрасилюксана, который является наиболее близкой моделью силоксанового кольца ПФС, в области  $\nu_{as}$  SiOSi наблюдается лишь одна сильная полоса 1075  $\text{cm}^{-1}$ . Из данных по неорганическим силикатам известно, что частоты  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$  колебаний SiOSi зависят от величины угла SiOSi. Так, при значениях указанного угла 130—160°  $\nu_{as}$  наблюдается в интервале 1000—1100  $\text{cm}^{-1}$ , увеличение угла между Si—O приводит к повышенным значениям  $\nu_{as}$  (1100—1200  $\text{cm}^{-1}$ ) [3]. Поэтому можно думать, что появление в спектре ПФС двух сильных полос в области  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$  колебаний SiOSi свидетельствует о неэквивалентности углов, образуемых связями Si—O, расположенными вдоль (SiOSi) (I) и поперек (SiOSi) (II) полимерной цепи. Именно так были интерпретированы ИК-спектры некоторых неорганических ленточных силикатов, в которых наблюдали две сильные полосы в области 1000—1200  $\text{cm}^{-1}$  [4]. Выдвинутое предположение о том, что наблюдаемое удвоение числа полос  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$  в спектре ПФС обусловлено неэквивалентностью углов между связями SiO типов I и II подтверждается и исследованием ПФС в поляризованном свете (рис. 1, б). Видно, что в области  $\nu_{as}$  полоса 1145  $\text{cm}^{-1}$  имеет перпендикулярный дихроизм, а полоса 1045  $\text{cm}^{-1}$  — параллельный, в области  $\nu_s$  полоса 505  $\text{cm}^{-1}$  поляризована перпендикулярно, а 485  $\text{cm}^{-1}$  — параллельно. Наблюдаемый характер дихроизма отмеченных полос позволяет отнести полосы 1045 и 505  $\text{cm}^{-1}$  соответственно к  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$  колебаниям связи SiOSi типа I, а полосы 1145 и 485  $\text{cm}^{-1}$  к соответствующим колебаниям связей SiOSi типа II. На основании такого отнесения можно сделать и некоторые выводы о величинах углов между Si—O-связями I и II типов: если углы между свя-

зами I типа близки к обычным ( $130$ – $160^\circ$ ), то углы между связями типа II должны быть  $\sim 170$ – $180^\circ$  [4]. На увеличение угла между связями II типа указывает не только частота  $v_{as}$  ( $1145 \text{ см}^{-1}$ ), но и малая интенсивность полосы  $v_s$  ( $485 \text{ см}^{-1}$ ) в спектрах растворов ПФС. Проявление в ИК-спектрах ПФС различий между частотами связей Si—O, расположеными вдоль и поперек полимерной цепи, позволяет сделать и некоторые заключения о конформации силоксанового кольца в молекуле ПФС (таблица). Расчет конформаций силоксанового кольца проводили на основании данных, полученных при исследовании ориентированных образцов

**Структурные характеристики силоксанового кольца, вычисленные из значений дихроизма полос валентных колебаний SiOSi**

Углы, угл. градусы							
$M_{s_{II}}$ с осью	$M_{as_{II}}$ с осью	$M_{s_{II}}$ и $M_{as_{II}}$	$M_{s_I}$ с осью	$M_{as_I}$ с осью	$M_{s_I}$ и $M_{as_I}$	наклон плоскости SiOSi к оси	наклон плоскости бензольного кольца к оси
0–30 и >40 Система уравнений Фразера [5] не имеет решений							
35	76	73	90	25	65	35	37
40	69	61	75	33	41	25–40	39

Примечание.  $M_{s_I}$ ,  $M_{s_{II}}$  — колебательные моменты перехода симметричных валентных колебаний связей SiOSi I и II типов соответственно;  $M_{as_I}$  и  $M_{as_{II}}$  — то же для асимметричных колебаний.

ПФС в поляризованном ИК-излучении с использованием формулы Фразера [5] для частично ориентированного полимера. Наблюдаемым значениям дихроичных отношений на полосах  $v_{as}$  и  $v_s$  связей Si—O I и II типов в силоксановом цикле могут соответствовать следующие модели кольца: плоское кольцо и кольцо, в котором плоскость поперечных связей Si—O наклонена к оси молекулы под углом до  $40^\circ$ \* (таблица). В этой модели наклон плоскости связей Si—O типа I по изменениям дихроизма не может быть определен. Если в качестве критерия для выбора той или иной модели принять, что ориентация относительно друг друга колебательных моментов перехода асимметричного и симметричного колебаний связей Si—O как I, так и II типов должна быть приблизительно одинаковой, то наиболее вероятной является модель неплоского цикла с углом наклона плоскости поперечных связей SiO к оси полимера, равным  $35$ – $40^\circ$ . Следует отметить, что подобную конформацию наблюдали в октаметилциклотетрасилоксане [6]. Плоская конформация цикла является менее выгодной энергетически вследствие укорочения связей Si—O при больших значениях углов Si—O—Si. Для наиболее вероятной модели силоксанового цикла в цепи ПФС по дихроичным отношениям на полосах валентных ( $3060$  и  $3080 \text{ см}^{-1}$ ) и неплоских деформационных колебаний ( $740 \text{ см}^{-1}$ ) СН-групп бензольного кольца был проведен расчет ориентации плоскостей фенильных ядер боковой цепи к оси полимера (таблица).

Из данных, полученных для образцов ПФС с различной степенью ориентации в поляризованном ИК-излучении, следует, что конформация силоксанового кольца в процессе растяжения остается неизменной. Большие значения дихроичных отношений на полосах валентных колебаний SiOSi  $v_{as_I}$  и  $v_{s_I}$  ( $3,1$  (||) и  $0,33$  (⊥)) и  $v_{as_{II}}$  и  $v_{s_{II}}$  ( $0,43$  (⊥) и  $2,2$  (||)) при степенях ориентации, не превышающих  $300$ – $400\%$ , свидетельствуют о том, что структура ПФС достаточно жестка. На рис. 2 представлены ИК-спектры ПФС в различных агрегатных состояниях. При сравнении

\* Указанный угол наклона зависит от степени отклонения направления колебательного момента перехода  $M_{s_{II}}$  от биссектрисы угла —Si—O—Si—.

спектров 1 и 2 в области валентных колебаний SiOSi видно, что переход полимера из раствора к блоку, полученному медленным испарением растворителя, приводит к заметным изменениям на полосах, относящихся к колебаниям связи SiO типа II, уменьшаются полуширина и частота  $\nu_{as}$  SiOSi (II) и увеличивается ее интенсивность. Графическое разделение полос в области  $\nu_s$  SiOSi показало, что в спектре блока интенсивность полосы  $485 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s$ , связей типа II) примерно в 1,5 раза больше, чем в растворе. Параметры полос, обусловленные колебаниями связей типа I, практически не изменяются. Изменения параметров полос  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$  связей типа II могут быть обусловлены двумя причинами: изменением подвижности фенильных радикалов при переходе от раствора к блоку или изменением конформации цикла при изменении агрегатного состояния полимера. Однако первая из указанных причин мало вероятна, так как при соответствующих условиях получения образца ИК-спектры раствора и блока практически совпадают (рис. 2), т. е. наблюдаемые спектральные изменения могут быть обнаружены и для одного агрегатного состояния полимера в зависимости от условий его получения, при этом в обоих случаях полимер оказывается аморфным.

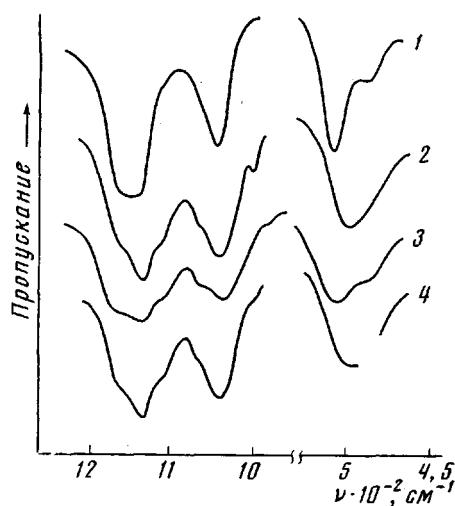


Рис. 2. ИК-спектры раствора ПФС в сероуглероде (1) и пленок ПФС, полученных медленным (2) и быстрым (3) испарением растворителя, а также пленки, полученной медленным испарением растворителя, набухшей в парах хлороформа и высушенной (4)

конформационные изменения в цикле связаны с изменением межмолекулярного взаимодействия в различных кристаллических модификациях. На этом основании можно предположить, что и в случае ПФС в зависимости от условий приготовления образца молекулярная упаковка, а следовательно, и межмолекулярные взаимодействия различны, хотя полимер во всех случаях является аморфным. Такое предположение согласуется с данными работы [8], в которой рассматривается возможность образования в твердых образцах ПФС двухмерной упорядоченности. Проведенные нами исследования показали, что присутствие даже малых количеств растворителя в блочном ПФС нарушает эту упорядоченность, и спектр таких образцов подобен спектрам растворов ПФС.

Следует отметить, что состояние блочного ПФС в отсутствие межмолекулярной упорядоченности не является стабильным. Как видно из рис. 2, набухание образцов ПФС, полученных быстрым испарением растворителя, в парах хлороформа приводит к спектру, характерному для образцов, полученных медленным испарением растворителя.

Наблюдаемые спектральные изменения при переходе от раствора к блоку, вероятно, свидетельствуют о том, что углы связей SiOSi типа I для двух наблюдаемых конформаций силюксанового цикла одинаковы, в то время как углы связей SiOSi типа II при переходе от раствора к блоку уменьшаются, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полосы  $\nu_s$ ,  $485 \text{ см}^{-1}$ , расширение и смещение полосы  $\nu_{as}$ ,  $1140 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 3 представлены ИК-спектры ПФС в растворе сероуглерода при различных температурах. При повышении температуры от 20 до  $100^\circ$  никаких заметных изменений спектра в области  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  SiOSi не наблюдается. С другой стороны, понижение температуры от 20 до  $-70^\circ$  (рис. 3) сопровождается

спектральными изменениями в сторону тех, которые наблюдаются при переходе из раствора полимера в блочное состояние при медленном испарении растворителя: изменяется контур полосы  $\nu_{as}$  и уменьшается расщепление полосы  $\nu_s$ . Это означает, что понижение температуры раствора ПФС приводит к конформационным изменениям в силоксановом цикле. По изменению интенсивности полосы  $\nu_s$ ,  $485 \text{ см}^{-1}$  с температурой можно приблизительно оценить разность энергий двух конформаций силоксанового кольца. Она оказалась порядка  $0,1\text{--}0,2 \text{ ккал/моль}$ . Такое малое значение разности энергий хорошо согласуется с предположением об определяющей роли межмолекулярных взаимодействий в наблюдаемых кон-

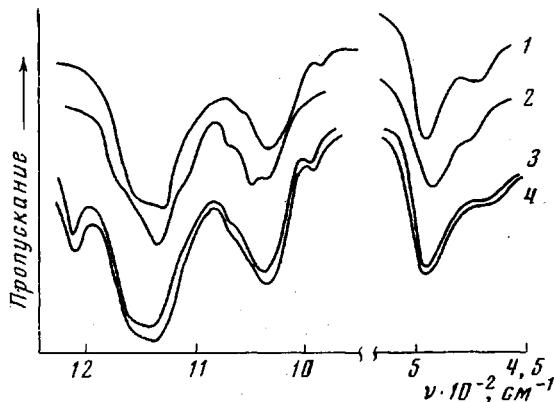


Рис. 3. ИК-спектры растворов ПФС в сероуглероде (1, 2) и хлороформе (3, 4) при  $20$  (1, 4) и  $-70^\circ$  (2, 3)

формационных изменениях, а также с тем обстоятельством, что на конформационный переход влияет тип растворителя. Как видно из рис. 3 (спектр 3), в растворах ПФС в хлороформе, а также в дихлорметане в интервале температур от  $20$  до  $-70^\circ$  конформационный переход не наблюдается. Учитывая то обстоятельство, что ряд жесткоцепных полимеров при соответствующих условиях может находиться в жидкокристаллическом состоянии, можно предполагать, что и в растворах ПФС при низких температурах осуществляется межмолекулярная упорядоченность, которая по аналогии с блочным состоянием влияет на конформацию силоксанового цикла. Однако это предположение требует дальнейшего исследования.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, В. Н. Емельянов, Т. А. Ларина, С. Д. Рабкина, Высокомолек. соед., A14, 2246, 1972.
2. V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, E. T. Ryumtsev, I. N. Shtennikova, N. V. Pogodina, G. F. Kolbina, N. N. Makarova, Europ. Polymer J., 9, 27, 1973.
3. А. Н. Лазарев, Кристаллография, 6, 125, 1961.
4. А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, «Наука», 1968.
5. R. Fraser, J. Chem. Phys., 29, 1428, 1958.
6. H. Steinfink, B. Post, I. Fahkuchen, Acta crystallogr., 8, 420, 1955.
7. А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1168.
8. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Битовская, Э. П. Астапенко, Высокомолек. соед., A14, 2603, 1972.