УДК 541(64+24):547.1'128

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ МАКРОМОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Андрианов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С.-С. А., Мамаева И. И., Рабкина А. Ю., Ларина Т. А.

Механизм образования полифенилсилсесквиоксанов (ПФССО) сложен, и для получения макромолекул с двухтяжевой циклолинейной структурой необходимо соблюдение определенных условий синтеза [1—4].

Формирование циклолинейной структуры может идти как через стадию конденсации по свободным гидроксильным группам [3], так и через стадию перегруппировки клеткоподобных соединений [4, 5]. Есть указа-

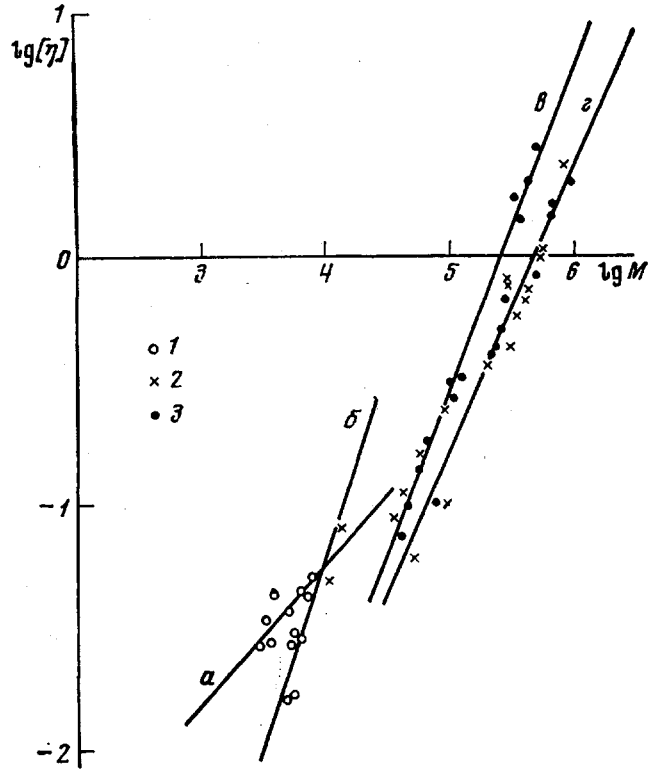

Рис. 1. Зависимость lg [η] от lg M: *1* – для ФССОГ (*а*, *б*), *2* – для ФССОК (*б*–*г*), *3* – для ПФССО (*в*, *г*)

ние, что образующийся ПФССО имеет высокую упорядоченность только на отдельных полициклических участках, статистически расположенных вдоль цепи [6].

В работах [7, 8], проведенных нами ранее, было показано, что на конечную структуру макромолекул определенное влияние оказывает природа исходных мономерных соединений. Было также отмечено, что независимо от природы исходного мономера каждому ПФССО соответствуют два уравнения Марка — Куна — Хаувинка. Если принять, что основная структура макромолекул, образованных при синтезе ПФССО — двухтяжевая лестничная структура, то все структуры, отличные от лестничной, можно

полагать дефектными. Каждой дефектной структуре будет соответствовать свое уравнение зависимости M от $[\eta]$.

В настоящей работе проведена возможность влияния стадий синтеза (гидролиз, конденсация, полимеризация) на конечную структуру макромолекул и ММР ПФССО.

Ранее нами было показано, что уже на первой стадии получения ПФССО — гидролизе 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана — образуются олигомерные соединения, имеющие в своем составе молекулы с различной

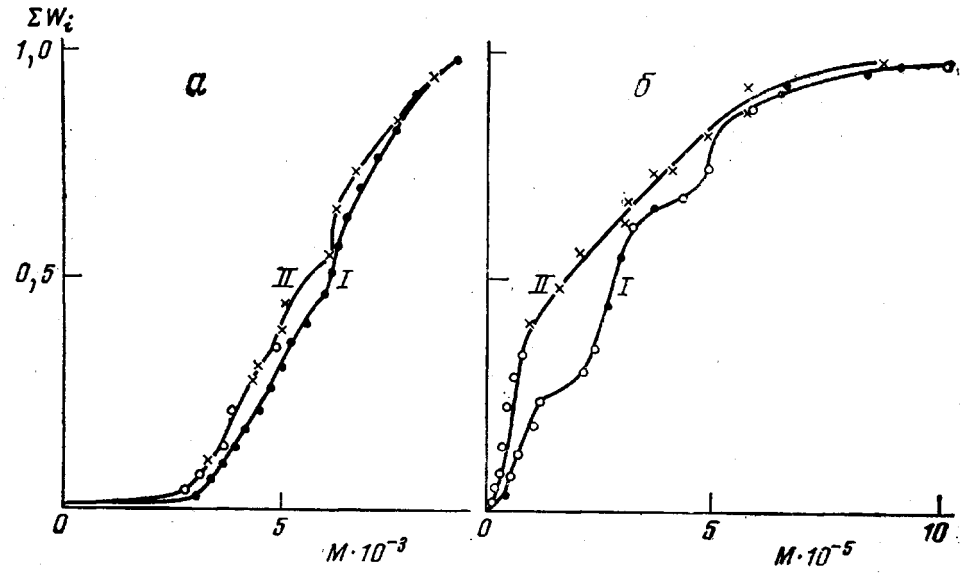

Рис. 2. *а* – Интегральные кривые распределения ФССОГ по весу (I) и числу молекул (II); *б* – интегральные кривые ММР ПФССО (I) и ФССОК (II); светлые точки – фракции, расположенные на рис. 1: *а* – прямая *а*; *б* – прямая *в*

дефектностью структуры [9]. На графике зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ возможно выделить две группы точек для фракций фенилсилсесквиоксана гидролизата (ФССОГ) (рис. 1, прямые *а*, *б*).

Аналогичные закономерности в ходе прямой $\lg[\eta]$—$\lg M$ были отмечены и для ПФССО, полученного двухчасовой полимеризацией с предварительной конденсацией продуктов гидролиза 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана [8] (рис. 1, прямые *в*, *г*).

Следовательно, и при гидролизе 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана, и при полимеризации (через стадию гидролиза и конденсации) образу-

Вязкостные и молекулярные параметры ФССОК

Фракция, №	Σw_i	$[\eta]$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	Фракция, №	Σw_i	$[\eta]$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	Фракция, №	Σw_i	$[\eta]$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$
1	0,017	0,05	11,0 *	8	0,379	0,23	88,7	14	0,740	0,68	409,0
2	0,058	0,08	13,8	9	0,435	—	169,0	15	0,782	0,79	305,0
3	0,086	0,09	35,8	10	0,500	0,25	—	16	0,832	1,01	564,0
4	0,109	0,10	93,1	11	0,574	0,37	207,0	17	0,884	1,02	564,0
5	0,174	0,11	43,3	12	0,634	0,41	316,0	18	0,938	1,68	490,0
6	0,263	0,16	56,5	13	0,690	0,58	361,0	19	0,981	2,30	870,0
7	0,330	0,18	65,4								

* $\overline{M}_n = 7800; \overline{M}_w / \overline{M}_n = 1{,}16$.

ются макромолекулы, которым соответствуют два значения a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка. Причем структура макромолекул, заложенная на стадии гидролиза, при полимеризации претерпевает изменения.

Целесообразно было рассмотреть стадию конденсации и выявить ее роль в формировании структуры макромолекул ПФССО. С этой целью продукт каталитической поликонденсации — фенилсилсесквиоксан-конденсат (ФССОК) был расфракционирован на 19 фракций из системы бензол (растворитель) — гептан (осадитель) (таблица).

Построение графика зависимости логарифма вязкости от логарифма молекулярной массы (рис. 1, прямые *б—г*) показало, что структура макромолекул высокомолекулярного ПФССО, заложенная на стадии гидролиза, претерпевает изменения на стадии поликонденсации и четко сохраняется на последующей стадии. Это видно из графика зависимости $\lg[\eta]-\lg M$ на рис. 1, где нанесены значения $\lg[\eta]$ и $\lg M$ для всех функций ФССОГ, ФССОК и ПФССО. (Вязкость измеряли в бензоле при 20° в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем; молекулярные массы — методом светорассеяния на приборе «Sofica» в хлороформе, $dn/dc=0{,}115$, таблица.)

Характерной особенностью синтеза ПФССО является отсутствие унимодального распределения по молекулярным массам и по характеристическим вязкостям на всех стадиях получения полимера — гидролизе, конденсации и полимеризации (рис. 2). Менее четко это выражено на стадии конденсации (рис. 2, *б*, кривая *II*).

Из анализа кривых ММР и распределения по числу молекул видно, что на стадии гидролиза и конденсации с самого начала синтеза закладывается несколько дефектных структур макромолекул.

Значение полидисперсности продукта гидролиза (ФССОГ) равно 5600/5100=1,09, т. е. полимер имеет узкое распределение. ПФССО — продукт двухчасовой полимеризации имеет значение коэффициента полидисперсности $\overline{M}_w/\overline{M}_n=342\,000/190\,500=1{,}80$. ФССОК более полидисперсен, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=268\,000/87\,000=3{,}06$. Причиной расширения ММР может являться то, что на второй стадии синтеза возможно наложение двух процессов — поликонденсации и полимеризации.

Таким образом, этапы синтеза, так же как и природа исходных мономеров, оказывают определенное влияние на структуру макромолекул ПФССО. Однако во всех случаях, как в олигомерных продуктах гидролиза, так и в продуктах полимеризации и поликонденсации наблюдается наличие нескольких дефектных структур макромолекул.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *I. F. Brown, L. H. Vogt, P. I. Prescott,* J. Amer. Chem. Soc., *86*, 1120, 1964.
2. *I. F. Brown,* Пат. США 3000858, 1961.
3. *С.-С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова,* Высокомолек. соед., *6*, 1281, 1964.
4. *Н. Н. Макарова,* Диссертация, 1973.
5. *I. F. Brown,* J. Polymer Sci., *C1*, 83, 1963.
6. *C. L. Frey, J. M. Klosowski,* J. Amer. Chem. Soc., *93*, 4599, 1971.
7. *К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина, Е. М. Белавцева, Е. С. Оболонкова,* Высокомолек. соед., *Б16*, 913, 1974.
8. *К. А. Андрианов, С.-С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, В. Н. Емельянов, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина,* Высокомолек. соед., *А14*, 2246, 1972.
9. *К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С.-С. А. Павлова, И. И. Мамаева, А. Ю. Рабкина,* Высокомолек. соед., *Б17*, 550, 1975.