

УДК 541.64:547.1'128

**О ПРОДУКТАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
*цис*-(1,3,5,7-ТЕТРАГИДРОКСИ)-  
 1,3,5,7-ТЕТРАФЕНИЛЦИКЛОТЕРASИЛОКСАНА**

*Андранинов К. А., Твердохлебова И. И., Макарова Н. Н.,  
 Мамаева И. И., Чекалов А. К., Меньшов В. М.,  
 Павлова С.-С. А.*

Проведена поликонденсация тетрола- $T_4$  в отсутствие катализатора. Исследование гидродинамических и конформационных параметров полученных полифенилсиликсвиоксанов (ПФССО) позволило рассчитать константы уравнения Марка — Куна — Хаувинка:  $[η] = 3,40 \pm 1,26 \cdot 10^{-5} M^{0,79 \pm 0,04}$  (в бензole при 20°). Сегмент Куна для макромолекул ПФССО, найденный с применением теории Кирквуда — Райзмана для полуупрочняемых клубков и теории Ямакава для персистентных цепей, равен 37 и 30 Å соответственно, что ниже значения сегмента Куна для ПФССО, полученного анионной полимеризацией.

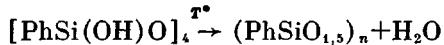
Большой интерес к синтезу и изучению полиорганосилескивиоксанов вызван как высокими термическими свойствами получаемых полимеров, так и специфическими особенностями органосилескивиоксановых полимеров образовывать регулярные линейные структуры при использовании в качестве мономеров три- и тетрафункциональных соединений.

Интерес к поликонденсации *цис*-(1,3,5,7-тетрагидрокси)-1,3,5,7-тетрафенилциклотрасилоксана (тетрола- $T_4$ ) обусловлен тем, что широко используемый в настоящее время синтез органосилескивиоксановых полимеров на основе PhSiCl<sub>3</sub> включает в себя ряд стадий: гидролиз, поликонденсацию, полимеризацию. Такая методика получения полиорганосилескивиоксанов приводит к тому, что в процессе получения полимера силоксановые связи в макромолекуле могут претерпевать перестройку и соответственно принимать наиболее выгодную конформацию.

Как показали исследования свойств растворов таких полимеров, значения параметра  $a$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка обычно превышают единицу, а величина сегмента Куна лежит в интервале от 40 до ~250 Å [1].

Поликонденсация тетрола- $T_4$  в отсутствие катализатора основного типа могла позволить получить полимеры без разрыва силоксановой связи в органоциклотрасилоксане. Таким образом, условиями синтеза мы как бы закладывали совершенную циклонейную структуру макромолекул типа лестничной структуры.

Реакцию осуществляли по следующей схеме:



в присутствии 50 вес. % растворителя по отношению к исходному мономеру, с использованием активной поверхности, при температуре 120—160°. С целью удаления непрореагировавших OH-группы конечный продукт реакции обрабатывали триметилхлорсиланом или тетраметилдихлордисилоксаном. Контроль осуществляли по выделению HCl или по образующемуся осадку Акц. HCl, в случае использования акцептора.

Таблица 1

## Молекулярно-массовые параметры ПФССО

Вес фракции	$W_i$	$\Sigma W_i$	[ $\eta$ ] (бензол, 20°)	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Вес фракции	$W_i$	$\Sigma W_i$	[ $\eta$ ] (бензол, 20°)	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
0,2243	0,0837	0,0419	0,025	4,25	0,1576	0,0588	0,5743	0,040	7,55
0,2838	0,1059	0,1367	0,025	4,54	0,2651	0,0989	0,6532	0,040	7,95
0,2216	0,0827	0,2310	0,035	6,05	0,1197	0,0447	0,7250	0,044	10,10
0,1946	0,0726	0,3086	0,035	6,13	0,1692	0,0631	0,7789	0,057	11,0
0,2278	0,0850	0,3874	0,036	6,65	0,2552	0,0954	0,8581	0,070	15,6
0,1479	0,0552	0,4575	0,039	6,70	0,2520	0,0941	0,9529	0,075	15,90
0,1601	0,0559	0,5150	0,045	7,40	2,6794	1,0000	0,9999	0,044	7,50*

\*  $\bar{M}_w = 3900$ .

Таблица 2

## Конформационные параметры ПФССО

Теория	ПФССО			
	коэффициент корреляции	$\zeta h^2 \theta / M \cdot 10^{-16}$	$A, \text{ \AA}$	$K_\theta \cdot 10^4$
Фиксман — Штокмайер	0,887	$0,195 \pm 0,024$	$17 \pm 2$	$2,15 \pm 0,39$
Кирквуд — Райзман	0,899	$0,422 \pm 0,014$	$37 \pm 1$	—
Инагаки — Птицыни	0,888	$0,184 \pm 0,035$	$16 \pm 3$	$1,974 \pm 0,556$
Курата — Штокмайер	0,951	$0,263 \pm 0,01$	$23 \pm 1$	$3,375 \pm 0,133$
Хирст — Штокмайер	0,832	$0,612 \pm 0,074$	$54 \pm 7$	—
Ямакава	—	—	30	—

Для установления гидродинамических и конформационных параметров полученного полифенилсилескионкса (ПФССО) полимер фракционировали на 13 фракций из системы бензол — гептан, для каждой фракции были измерены среднечисленные молекулярные массы —  $\bar{M}_n$  на приборе фирмы «Кнауэр» и вязкость в бензole при 20° (табл. 1). Полученным фракциям соответствует следующее уравнение Марка — Куна — Хаувинка ( $M - K - X$ ) (рис. 1):

$$[\eta] = 3,40 \pm 1,26 M^{0.79 \pm 0.04}$$

Из рис. 1 видно, что ПФССО в отличие от ПФССО-І, полученного анионной полимеризацией продукта гидролиза фенилтрихлорсилина [1], содержит один тип макромолекул, и гибкость полученных макромолекул ПФССО превышает гибкость макромолекул ПФССО-І (табл. 2).

Принимая во внимание тот факт, что значение параметра  $a$  в уравнении  $M - K - X$  заметно выше 0,5 (равно ~0,8) и учитывая, что характеристическая вязкость ПФССО в бензole не меняется с ростом температуры от 20 до 40° (рис. 2), можно принять за наиболее достоверную модель, описывающую поведение макромолекулы в растворе — модель персистентной цепи. В рамках этой модели [2, 3] (рис. 3), а также модели полупроницаемого гауссового клубка [4] получено значение сегмента Куна 35—54 Å, что меньше, чем обычно имеет место для ПФССО-І (табл. 2). Для сравнения в табл. 2 приведены значения параметров жесткости, полученные для модели гауссовых непроницаемых клубков. Расчетное значение сегмента Куна для совершенной лестничной структуры составляет 1000—2000 Å [5]. Таким образом, предпринятая попытка получения «идеального» лестничного полимера методом поликонденсации тетрола, очевидно, оказалась неудачной. Надо полагать, что такому синтезу препятствует напряженность ожидаемой элементарной структуры звена или необходимость перестройки конформаций взятого в реакцию мономера. Полученный полимер не совпал по структуре с ранее исследуемым ПФССО-І.

Рис. 1. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$   
для фракций ПФССО

Рис. 2. График зависимости  $\eta_{уд}/c$  от  
 $c$  для ПФССО при 20 (1) и 40° (2)

Рис. 3. График зависимости  $[\eta]/M^2$   
от  $M$  для оценки гибкости макромо-  
лекул ПФССО по теории Ямакава

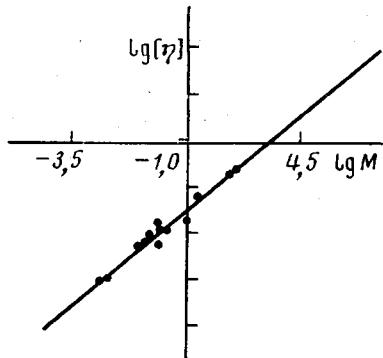


Рис. 1

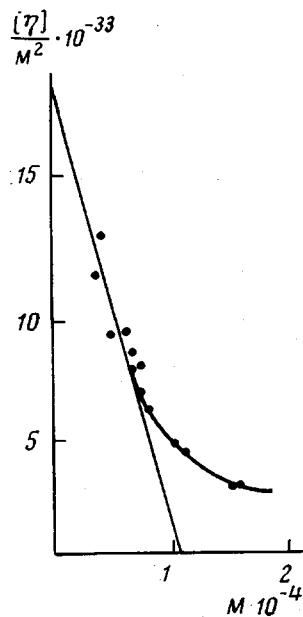


Рис. 3

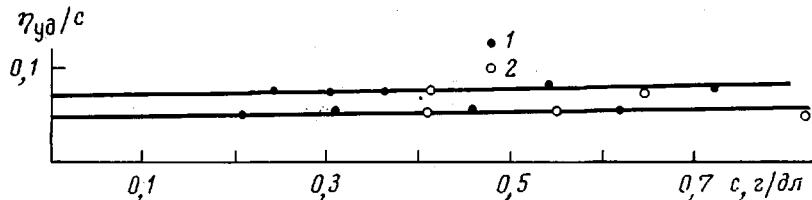


Рис. 2

Полученный ПФССО имеет узкое молекулярно-массовое распределение. Значение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  равно 1,19 (рис. 4).

Температура стеклования полимера лежит в области 200° (рис. 5), это может быть связано с низкой молекулярной массой полимера, что видно из табл. 1 ( $\bar{M}_v=8900$ ). Температура начала потери массы у ПФССО высока и лежит около 450° (рис. 6).

Проведенные ИК-спектроскопические исследования показали отсутствие ОН-групп в ПФССО и ПФССО-I в области 3300—3600  $\text{см}^{-1}$  (рис. 7). В области 1000—1200  $\text{см}^{-1}$ , характерной для валентных асимметричных колебаний SiOSi-связи, наблюдается изменение в интенсивности полосы поглощения при 1050  $\text{см}^{-1}$ . При сравнении ИК-спектров фракций ПФССО, полученного поликонденсацией тетрола (рис. 7, кривая 1), и ПФССО-I, полученного анионной полимеризацией продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана (рис. 7, кривая 2) с приблизительно равной молекулярной массой  $\bar{M}_n=15\,900$  и  $\bar{M}_n=13\,800$  соответственно, видны изменения в характере полосы поглощения при 1050  $\text{см}^{-1}$ . Учитывая тот факт, что контур полосы  $\nu_{as}$  изменяется при переходе от раствора полимера к полимеру в конденсированном состоянии, ИК-спектры на рис. 7 получены в обоих случаях для твердых образцов. Ранее в работе [6] было сделано отнесение полосы 1050  $\text{см}^{-1}$  к SiOSi-связям, находящимся вдоль полимерной цепи ПФССО, а полосы 1145  $\text{см}^{-1}$  — к SiOSi-связям, расположенным поперек цепи, т. е. к связям, являющимся соединительными мостиками. На основании предположенного отнесения полос поглощения можно заключить, что

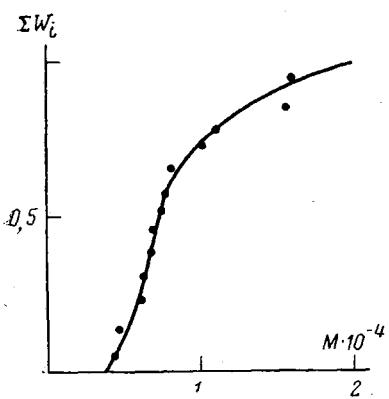


Рис. 4

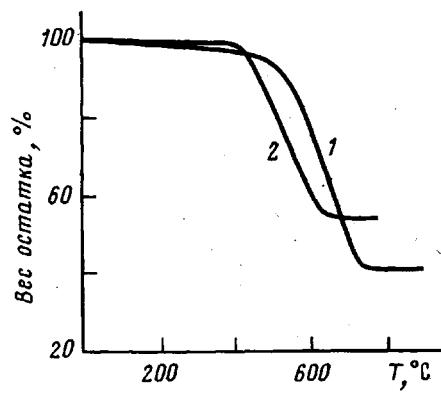


Рис. 6

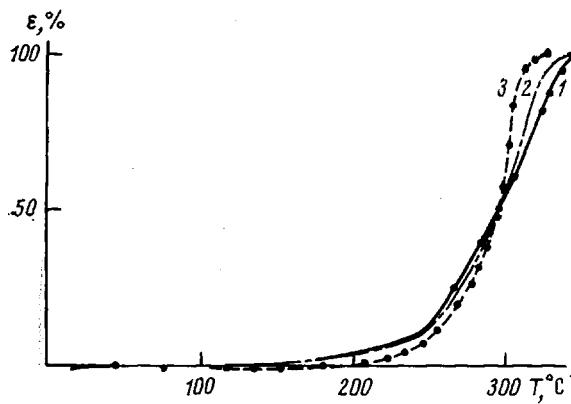


Рис. 5

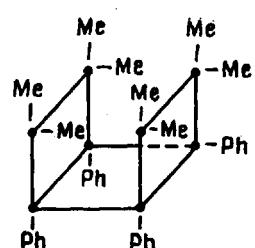


Рис. 8

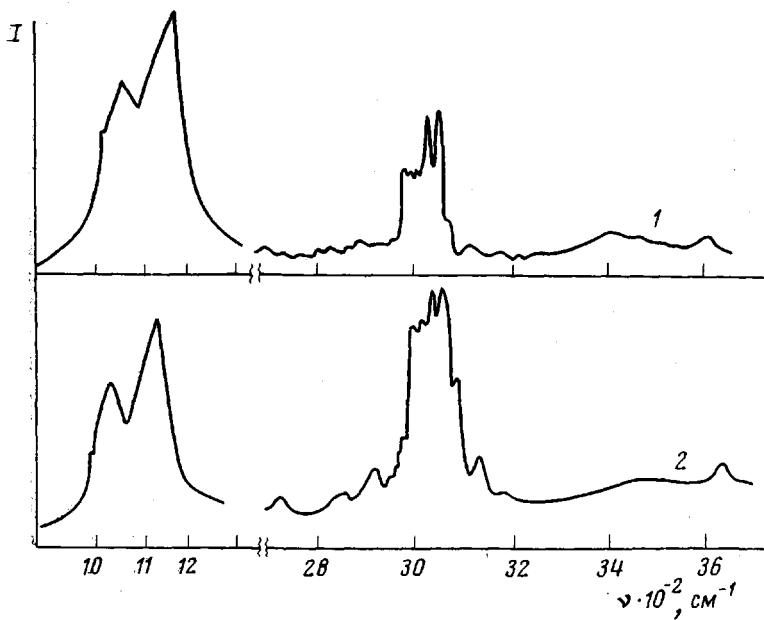


Рис. 7

Рис. 4. Интегральная кривая ММР ПФССО

Рис. 5. Термомеханические кривые ПФССО, полученные в среде азота (1), на воздухе (2, 3) при скорости нагревания 1 (1, 2) и 2 град/мин (3)

Рис. 6. Термогравиметрические кривые ПФССО (1) и ПФССО-I (2)

Рис. 7. ИК-спектры ПФССО (1) и ПФССО-I (2)

Рис. 8. Схематическое изображение структуры I органотрициклокасилоксана

в синтезированном ПФССО конформации силоксанового кольца, образующиеся при поликонденсации тетрола, отличаются от принятой конформации силоксанового цикла в *цис*-синдиотактической цепи ПФССО-І.

Рентгеноструктурные исследования, проведенные для органотрицикло-декасилоксана структуры І (рис. 8) показали, что если среднее значение  $148,7^\circ$  валентного угла Si—O—Si в цикле  $T_4$  соединения І в тяже близко к значениям этих углов в структурах с изолированными органоциклотетрасилоксанами [7], то валентный угол в соединительном мостице «в связке» значительно больше —  $158,4^\circ$ ;  $151,30^\circ$ . Разница в величинах сегмента Кунса, параметров  $a$  и  $K$  в уравнении  $M = K - X$ , в сигналах ИК-спектров у ПФССО и ПФССО-І дает основание предположить, что структура макромолекул полифенилсилsesквиоксана, полученного поликонденсацией из тетрола- $T_4$ , отлична от структуры макромолекул ПФССО-І, полученного из продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана анионной полимеризацией.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина, Успехи химии, 44, 368, 1975.
2. I. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1426, 1962.
3. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.
4. I. G. Kirkwood, I. I. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948; ibid., 23, 213, 1965.
5. А. П. Горюнов, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A18, 2466, 1976.
6. В. З. Волчек, А. Н. Пуркина, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., A18, 1203, 1976.
7. В. Е. Шкловер, А. Е. Калинин, А. И. Бокий, Ю. Т. Стручков, К. А. Андрианов, И. М. Петрова, Ж. структ. химии, 14, 692, 1973.

#### ON THE POLYCONDENSATION PRODUCTS OF *cis*-(1,3,5,7-TETRAHYDROXY)- 1,3,5,7-TETRAPHENYLCYCLOTETRASILOXANE

Andrianov K. A., Tverdokhlebova I. I., Makarova N. N.,  
Mamaeva I. I., Chekalov A. K., Men'shov V. M., Pavlova S.-S. A.

#### Summary

An investigation of the hydrodynamic and conformation parameters of polyphenylsilsesquioxane obtained by polycondensation of tetrol- $T_4$  in the absence of catalyst has shown that the polymer conforms to the following Mark — Kuhn — Houwink equation:  $[\eta] = 3.40 \pm 1.26 \cdot 10^{-5} H^{0.79 \pm 0.04}$  (in benzene at  $20^\circ$ ). The Kuhn segment for polyphenylsilsesquioxane macromolecules found with the use of Kirkwood — Riseman's theory for semipermeable coils and Yamakawa's theory for persistent chains is equal to  $37 \text{ \AA}$  and  $30 \text{ \AA}$ , respectively, which is below its value for the polymer obtained by anionic polymerization.