ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XX 1978 № 6

УДК 541.64:539.2:547.1'128

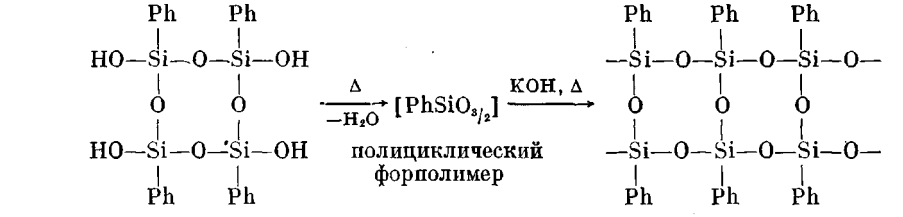
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ ХЛОРИРОВАННЫХ ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

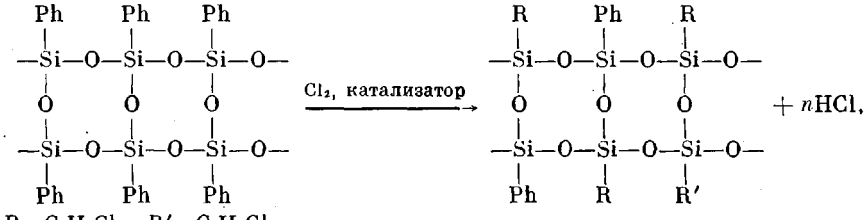
Андрианов К. А., *Витовская М. Г.*, *Бушин С. В.*, *Емельянов В. Н.*, *Музафаров А. М.*, *Цванкин Д. Я.*, *Цветков В. Н.*

Выполнен синтез ряда лестничных полихлорфенилсилоксанов с различным содержанием хлора в фенильных циклах. В результате рентгенографического исследования этих полимеров обнаружено возрастание межцепного расстояния d_1 при увеличении степени хлорирования образцов с одновременным уширением и ослаблением первого дифракционного максимума. Для образца с 36%-ным содержанием хлора получены зависимости $[\eta]$, D и S_0 от M в интервале $4{,}2\cdot10^4<M<5{,}2\cdot10^5$. Размер гидродинамического поперечника его молекул $d=17\pm2$ Å соответствует результатам рентгеноструктурного анализа. Величины сегментов Куна $A_D=250\pm50$ Å (из диффузионных данных) и $A_\eta=180\pm20$ Å (полученного с использованием теории вязкости Ямакавы и Фуджии) коррелируют и близки к значениям A для полисилоксанов лестничного типа.

Синтез и исследование структуры циклолинейных полиорганосилсесквиоксанов по-прежнему остается весьма актуальной проблемой в области жесткоцепных полимеров. В работах [1—5] исследовано влияние на равновесную жесткость лестничных полисилоксановых цепей природы заместителей при атомах кремния. Было обнаружено, что макромолекулы циклолинейного полихлорфенилсилсесквиоксана [1, 2] имеют большую равновесную жесткость, заметно превосходящую жесткость молекулярных цепей лестничных полифенилсилоксанов [3—5]. В настоящей работе был осуществлен синтез лестничных полихлорфенилсилоксанов с различным числом атомов хлора в боковых фенильных циклах. Использование рентгенографического и гидродинамических методов позволило сделать количественные определения некоторых структурных и конформационных характеристик молекул синтезированных полимеров.

Синтез хлорированных полифенилсилсесквиоксанов проводили по двухстадийной схеме





где R—C_6H_4Cl, R′—$C_6H_3Cl_2$.

В качестве катализатора в реакциях хлорирования использовали кристаллический иод (до 1% от веса полимера), а в качестве растворителя — CCl_4.

Ниже приведены некоторые характеристики синтезированных образцов с различным содержанием хлора.

Содержание хлора в полимере, %	0	18,3	27,2	30,3	34,8	36,0	39,9
[η], *дл/г* (в бензоле)	2,2	2,1	–	1,22	–	0,74	–
d_1, Å	13,0	14,0	14,3	14,9	15,1	15,4	16,0

Рентгенографические исследования проводили с помощью дифрактометрических и фотографических методик с λ=1,54 Å. На рентгенограммах хлорированных полифенилсилсесквиоксанов, как и в случае ранее исследованных лестничных полисилоксанов [6, 7], наблюдается два характерных максимума, соответствующих межплоскостным расстояниям d_1 и d_2 (при использовании соотношения $2d\sin\theta=\lambda$). Полученные значения d_1, характеризующие средние межцепные расстояния в структуре полимера или средний диаметр поперечного сечения макромолекул, приведены выше. Видно, что по мере увеличения содержания хлора в полимере значения d_1 также увеличиваются, достигая для образца с максимальным содержанием хлора ($\approx$40%) значения d_1=16 Å, которое превосходит величину d_1 для изученных ранее кремнийорганических полимеров с лестничным строением цепи. Это свидетельствует о возрастании поперечных размеров молекулярных цепей хлорированных полифенилсилсесквиоксанов, что естественно, поскольку межмолекулярные радиусы атомов хлора (1,78 Å) значительно больше, чем у атомов водорода (1,17 Å). В то же время с возрастанием содержания хлора в образцах интенсивность дифракционных максимумов d_1 уменьшается, и они становятся более широкими и диффузными, что свидетельствует об уменьшении упорядоченности структуры и увеличении дисперсии межцепных расстояний в полимерах с большим содержанием хлора. Последнее, по-видимому, может быть связано с неравноценной «заселенностью» фенильных радикалов атомами хлора как по количеству, так и по положению в ядре (*орто-*, *мета-* и *пара*-положения).

Гидродинамические исследования. Образец, содержащий 36% хлора в молекулах (что соответствует в среднем наличию двух атомов хлора в каждом фенильном цикле),— циклолинейный полидихлорфенилсилсесквиоксан (I) был расфракционирован дробным осаждением из бензола гексаном.

Проводили изучение характеристических вязкостей [η], поступательной диффузии D и седиментации растворов фракций I в бензоле. Характеристические вязкости [η] измеряли стандартным методом в капиллярном вискозиметре. Коэффициенты поступательной диффузии D определяли на поляризационном диффузометре [8] в кювете длиной 5 *см* при концентрациях растворов $c\sim$0,05—0,08 *г/дл*. Использование столь малых концентраций практически освобождало от необходимости измерения концентрационных зависимостей D с последующей экстраполяцией данных к c=0. Инкремент показателя преломления системы I – бензол $\partial n/\partial c$ = =(0,075±0,005) *см*^{3}*/г*. Седиментационные измерения выполняли на ультрацентрифуге МОМ 3170 (Венгрия) с использованием оптики Филпота-Свенсона. Скорость вращения ротора составляла 40 000 *об/мин*, а для низкомолекулярных фракций — 50 000 *об/мин*. Опыты проводили в односекторной кювете с металлическим вкладышем при концентрации растворов $c\sim$0,1 *г/дл*. Константы седиментации S_0, соответствующие условиям бесконечного разбавления, рассчитывали по уравнению $1/S=1/S_0(1-\gamma[\eta]c)$ с экспериментальным значением γ=0,8, определенным из концентрационной зависимости S для наиболее высокомолекулярной фракции. Молекулярные массы M_{SD} фракций, вычисленные по формуле Сведберга из опытных данных D и S_0 и парциального удельного объема $\bar{v}$=0,590 *см*^{3}*/г* в бензоле, приведены в таблице. Здесь же даны экспериментальные значения [η], D и S_0 в бензоле и рассчитанные по формуле $A_0=\eta_0 D(M[\eta]^{1/3})T^{-1}$ значения гидродинамического параметра A_0. Среднее по фракциям значение $A_0=(3{,}2\pm0{,}2)\cdot10^{-10}$ *эрг/град* для I хорошо согласуется с экспериментальными значениями A_0, полученными для других лестничных полисилоксанов [1, 4, 5].

На рис. 1 в двойном логарифмическом масштабе изображены зависимости величин $[\eta]$, D и S_0 от молекулярной массы M_{SD}. В исследованном интервале молекулярных масс $4{,}2\cdot10^4<M<5{,}4\cdot10^5$ эти зависимости могут быть описаны уравнениями

$$[\eta]=1{,}35\cdot10^{-4}\ M^{1{,}05};\ D=1{,}26\cdot10^{-3}\ M^{-0{,}68};\ S_0=2{,}48\cdot10^{-14}\ M^{0{,}32} \quad (1)$$

Высокие значения экспонент в уравнениях $[\eta]=f(M)$ и $D=f(M)$ для I, характерные для лестничных полисилоксанов, свидетельствуют о слабом гидродинамическом взаимодействии в молекулярных цепях данного полимера и повышенной их равновесной жесткости. Последняя может быть вычислена из гидродинамических данных с использованием соот-

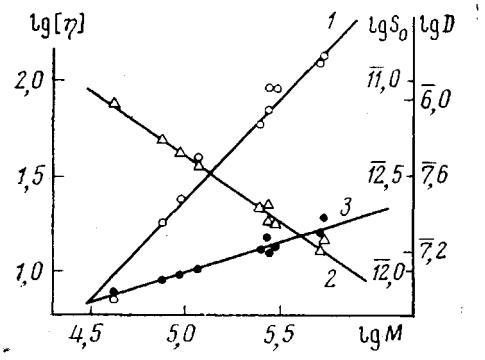


Рис. 1

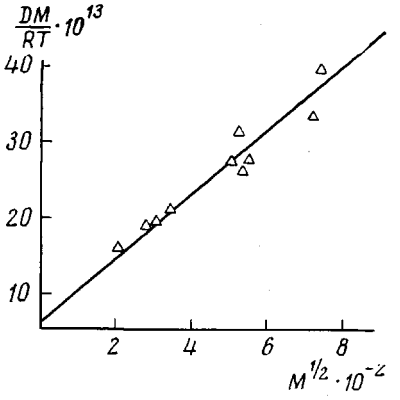


Рис. 2

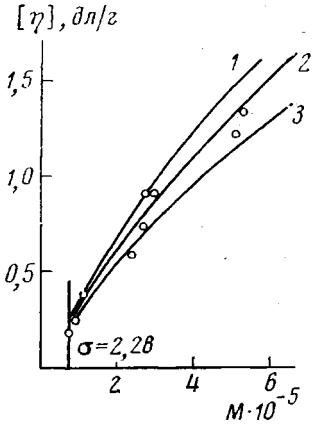


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости $\lg[\eta]$ (*1*), $\lg D$ (*2*) и $\lg S_0$ (*3*) от $\lg M$ для фракций I

Рис. 2. Зависимость DM/RT от $M^{1/2}$ для фракций I

Рис. 3. Зависимости $[\eta]$ от M для I. Кривые — теоретические построения по формуле (2) для значений A, Å: *1* — 200, *2* — 180, *3* — 160. Точки — экспериментальные значения $[\eta]$ фракций I

ветствующих теорий протекаемых червеобразных цепей. На рис. 2 приведено построение экспериментальной зависимости $DM/RT=f(M^{1/2})$, которая, согласно теориям поступательного трения червеобразных цепей [9, 10], в данном интервале M может быть аппроксимирована прямой. Определенная из наклона этой прямой длина сегмента Куна макромолекул I равна $A_D=250\pm50$ Å, чему соответствуют 100 мономерных звеньев. При расчете были использованы значения массы мономерного звена $M_0=396$ и проекции длины звена на основную ось цепи $\Lambda=2{,}5$ Å в соответствии с *цис*-синдиотактической структурой лестничных полисилоксановых цепей [1–5, 11]. Величина гидродинамического поперечника цепей I, вычисленная из отсекаемого по оси ординат отрезка, равная $d=(17\pm2)$ Å, количественно коррелирует с результатами рентгенографических исследований.

Гидродинамические характеристики фракций лестничного полидихлорфенилсилоксана

$M_{SD}\cdot10^{-5}$	$[\eta]\cdot10^{-2}$, см³/г	$D\cdot10^{7}$, см²/сек	$S_0\cdot10^{13}$	$A_0\cdot10^{10}$, эрг/град
5,4	1,34	1,82	19	3,5
5,2	1,22	1,60	16	3,0
3,0	0,91	2,26	13	3,2
2,8	0,91	2,30	12,5	3,1
2,7	0,73	2,85	15	3,6
2,5	0,58	2,73	13	3,1
1,16	0,38	4,45	10	3,4
0,93	0,24	5,20	9,4	3,2
0,76	0,18	6,10	9,0	3,1
0,42	0,07	9,50	7,7	2,9

Обработку вискозиметрических данных проводили по теории Ямакавы и Фуджи [12]. Согласно [12], характеристическая вязкость полужестких червеобразных клубков, состоящих из $\sigma=L/A\geqslant2{,}28$ сегментов, определяется выражением

$$[\eta]=\frac{\Phi_\infty(LA)^{3/2}}{M}\cdot\frac{1}{1-\sum_{i=1}^{4}C_i(L/A)^{-i/2}}, \qquad (2)$$

где L — контурная длина молекулярной цепи, $\Phi_\infty=2{,}87\cdot10^{23}$ *моль*$^{-1}$, c_i — коэффициенты, зависящие от величины отношения d/A. Кривые *1—3* рис. 3 изображают теоретические зависимости $[\eta]$ от M, рассчитанные для I по этому уравнению с использованием значений $A=200$, 180 и 160 Å при отношении $d/A=0{,}09$. При выбранных значениях A область применимости формулы (2) (условие $L/A>\sigma=2{,}28$) лежит выше значения $M=(65\pm7)\cdot10^3$, что отмечено на рис. 3 вертикальной прямой $\sigma=2{,}28$. Экспериментальные точки лежат в интервале значений, ограниченных этими кривыми. Таким образом, длина сегмента Куна макромолекул I, определенная из вискозиметрических данных, равна $A_\eta=180\pm20$ Å, что в пределах погрешности коррелирует с результатом, полученным из поступательного трения. В то же время обработка вискозиметрических результатов по теории Хирста [13] приводит к весьма заниженному значению $A_\eta\sim130$ Å (из наклона линейного участка зависимости $M/[\eta]=f(M^{1/2})$. Величина равновесной жесткости макромолекул ($A_D=250$ и $A_\eta=180$ Å) лежит в области значений, характерных для других исследованных полисилоксановых цепей лестничного типа.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР
Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, С. В. Бушин, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков*, Высокомолек. соед., *Б17*, 593, 1975.
2. *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, Н. В. Погодина, Г. Ф. Колбина, Н. Н. Макарова*, Высокомолек. соед., *А17*, 2493, 1975.
3. *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, М. Г. Витовская, Н. А. Курашева, Н. Н. Макарова*, Высокомолек. соед., *А15*, 400, 1973.
4. *В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов*, Высокомолек. соед., *А14*, 369, 1972; *А15*, 872, 1973.
5. *М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, В. С. Сказка, В. М. Ямщиков, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков*, Высокомолек. соед., *А15*, 2549, 1973.
6. *К. А. Андрианов, А. М. Кононов, Д. Я. Цванкин*, Высокомолек. соед., *Б10*, 320, 1968.

7. *К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Д. Я. Цванкин, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, М. И. Ильина, Н. Н. Макарова,* Высокомолек. соед., *Б16*, 208, 1974.
8. *В. Н. Цветков,* Ж. экспер. и теорет. физики, *21*, 701, 1951.
9. *J. Hearst, W. Stockmayer,* J. Chem. Phys., *37*, 1425, 1962.
10. *H. Yamakawa, M. Fudjii,* Macromolecules, *6*, 407, 1973.
11. *J. F. Brown,* J. Polymer Sci., *C* 1, 83, 1963.
12. *H. Yamakawa, M. Fudjii,* Macromolecules, *7*, 128, 1974.
13. *J. Hearst,* J. Chem. Phys., *40*, 1506, 1964.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE MOLECULES OF CHLORINATED LADDER POLYPHENYLSILSESQUIOXANES

Andrianov K. A.*, *Vitovskaya M. G.*, *Bushin S. V.*, *Emel'yanov V. N.*, *Muzafarov A. M.*, *Tsvankin D. Ya.*, *Tsvetkov V. N.

Summary

Some ladder polychlorophenylsiloxanes with different chlorine content in side phenyl rings were synthesized. An x-ray diffraction analysis showed that in these polymers the interchain distance d_1 increases with increasing degree of chlorination of the samples, while the first diffraction maximum broadens and weakens. For a sample with 36% chlorine the dependences of $[\eta]$, D and S_0 on M were obtained in the range $4.2\times10^4 < M < 5.2\times10^5$. The value of the hydrodynamic cross-section of its molecules d – (17±2) Å agrees with the x-ray diffraction analysis data. The values of Kuhn segments A_D = =(250±50) Å (from diffusion data) and A_η=(180±20) Å (obtained with the use of the viscosity theory of Yamakawa and Fudjii) correlate and are close to the values of A for ladder polysiloxanes.