

УДК 541.64:539.199:547.1'128

О РАВНОВЕСНОЙ ЖЕСТКОСТИ
ПОЛИФЕНИЛСИЛЕСКВИОКСАНОВ

Андрянов К. А., Твердохлебова И. И.,
Мамаева И. И., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г.,
Меньшов В. М., Чекалов А. К., Павлова С.-С. А.

В работе проведена сравнительная оценка равновесной жесткости полифенилсилескквиоксанов (ПФССО), полученных анионной полимеризацией продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана в присутствии добавок бифункционального агента и без них. В качестве бифункциональных агентов были выбраны дифенилсиландиол (ПФССО-1) и октаметилпиклотетрасилоксан (ПФССО-2). Исследования поведения ПФССО в бензоле и расчет конформационных параметров с применением ряда теорий показали, что жесткость макромолекул убывает в ряду ПФССО — ПФССО-1 — ПФССО-2 (ПФССО — полимер без добавок бифункционального агента).

В последнее десятилетие широкое развитие получил синтез полиорганосилоксанов с силескквиоксановым строением цепи, обладающих высокой равновесной жесткостью [1]. В таких силескквиоксановых цепях при полной циклизации вращение вокруг валентных связей (образование поворотных изомеров) исключено. Поэтому экспериментально определенную гибкость таких полимерных цепей следует рассматривать как результат микродеформаций макромолекулярной «решетки», т. е. деформацию валентных углов и связей, в процессе ее тепловых колебаний [2].

Термодинамическая (равновесная) жесткость полифенилсилескквиоксановых цепей бездефектного лестничного строения велика, и по расчетам Горюнова и Бирштейн сегмент Куна A для таких макромолекул равен $\sim 2000 \text{ \AA}$ [3].

Однако наблюдаемые на практике значения параметра жесткости (сегмент Куна) значительно ниже значения сегмента Куна для бездефектной силескквиоксановой структуры. Экспериментально определенные значения лежат в диапазоне от 40 до 300 \AA [1, 2, 4].

Исследование свойств растворов широкого круга ПФССО показало, что значения параметра A и констант в уравнении Марка — Куна — Хаувинка существенно меняются в зависимости от условий синтеза (природы исходных мономеров, продолжительности и температуры синтеза) [1].

Наблюдаемое различие в равновесной жесткости полифенилсилескквиоксанов (ПФССО) возможно было приписать наличию в макромолекулах силескквиоксанового строения остаточных (непроконденсированных) ОН-групп. Однако количество таких ОН-групп настолько мало, что ни один из методов исследования не позволил определить их относительное содержание.

Другой возможной причиной наблюдаемых различий в равновесной жесткости могло быть то, что Si—O-связь в силу своей природы (разница в углах Si—O—Si и O—Si—O) способна образовывать звенья различной конфигурации. И, наконец, причиной различия в равновесной жесткости ПФССО могла явиться полидисперсность элементарных единиц цепи по размерам циклов. Известно, что при равновесной полимеризации цикли-

Таблица 1

Результаты фракционирования полимера ПФССО-1

Вес фракций, z	Весовая доля, W_i	ΣW_i	$[\eta]$ в бензоле, 20°	S_0	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
0,1680	0,0275	0,0138	0,19	—	42,4
0,2007	0,0328	0,0439	0,22	—	43,0
0,4618	0,0755	0,0981	0,24	1,85	34,8
0,4124	0,0675	0,1696	0,43	2,38	77,8
0,2873	0,0470	0,2268	0,50	2,33	86,0
0,2095	0,0343	0,2675	0,54	—	102,0
0,3093	0,0506	0,3099	0,57	—	102,0
0,2653	0,0434	0,3569	0,67	2,63	115,0
0,2018	0,0330	0,3951	0,77	2,78	144,5
0,2457	0,0402	0,4317	0,78	3,12	148,5
0,2954	0,0483	0,4760	0,86	—	148,5
0,2572	0,0421	0,5212	0,97	2,78	102,1
0,1677	0,0274	0,5560	0,99	—	202,0
0,2471	0,0404	0,5899	1,07	2,44	155,5
0,2415	0,0395	0,6298	1,18	3,57	181,5
0,6409	0,2048	0,7020	1,33	—	204,0
0,4726	0,0773	0,7930	1,54	—	277,0
0,2538	0,0415	0,8524	1,77	—	270,0
0,3797	0,0621	0,9042	1,77	—	292,0
0,2150	0,0352	0,9529	2,17	—	—
0,1808	0,0296	0,9853	2,50	—	382,0
6,1135	0,9999	1,0001	—	—	—
			0,90 (нефракц.)		196,5* (нефракц.)

* $M_n = 125,0 \cdot 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,57$.

Таблица 2

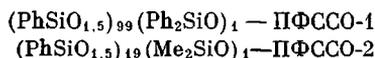
Конформационные параметры полимеров ПФССО-1 и ПФССО-2 *

Теория	ПФССО-1			ПФССО-2		
	коэффициент корреляции	$\langle h \rangle^2/M \cdot 10^{-16}$	A, Å	коэффициент корреляции	$\langle h \rangle^2/M \cdot 10^{-16}$	A, Å
Штокмайер — Фиксман	0,837	0,268±0,01	2,3±6	0,984	0,093±0,07	8±6
Курата — Штокмайер	0,927	0,580±0,18	50±2	0,967	0,099±0,05	9±4
Кирквуд — Райзман	0,847	1,284±0,03	113±2	0,900	0,955±0,04	84±4
Ямакава	—	—	92	—	4	118

* Для ПФССО по теории Хирста — Штокмайера при $a=1,16$, $\frac{\langle h \rangle^2}{M} = 1,232 \cdot 10^{-16}$ и $A=127$ Å, при $a=1,48$, $\frac{\langle h \rangle^2}{M} = 2,528 \cdot 10^{-16}$ и $A=261$ Å. Для идеальной «лестницы», согласно расчетам Горюнова и Бириштейн, $A=1000-2000$ Å.

ческих органосилоксанов наряду с полимером образуются органоцикло-силоксаны $(R_2SiO)_n$, где n варьирует в широких пределах [5].

Для выяснения причин, ответственных за формирование макромолекул силсеск-виоксанового строения с различной равновесной жесткостью, в данной работе были изучены сополимеры следующего типа:



Для сравнения был выбран ПФССО, не содержащий диорганосилоксановых звеньев. Все полимеры были получены в одинаковых условиях анионной полимеризацией и по данным ИК-спектроскопии не содержали ОН-групп.

С целью установления параметров в уравнении Марка — Куна — Хаувинка ПФССО-1 был расфракционирован из системы бензол — метанол на 21 фракцию, в ПФССО-2 из системы бензол — гексан на 20 фракций. Для каждой фракции были измерены средневесовые молекулярные массы \bar{M}_w на фотогониодиффузомере «Sofi-

Таблица 3

Результаты фракционирования полимера ПФССО-2

Вес фракций, z	Весовая доля, W_i	ΣW_i	$[\eta]$ в бензоле, 20°	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, %
0,1849	0,0385	0,0193	0,06	10,6	—
0,0707	0,147	0,0459	0,07	—	—
0,0993	0,0207	0,0634	0,08	17,7	5,3
0,3194	0,0666	0,2072	0,10	24,9	6,6
0,3763	0,0784	0,1797	0,15	78,0	4,3
0,1221	0,0254	0,2316	0,19	32,0	6,2
0,1729	0,0360	0,2623	0,20	106,0	4,9
0,2824	0,0588	0,3097	0,21	60,0	3,4
0,4801	0,1000	0,3891	0,22	130,0	6,0
0,0782	0,0163	0,4473	0,29	177,0	—
0,3904	0,0813	0,4961	0,38	180,0	8,0
0,2429	0,0506	0,5621	0,38	—	4,3
0,4671	0,0973	0,6361	0,60	205,0	—
0,2534	0,0528	0,7111	0,64	177,0	4,4
0,2260	0,0471	0,7611	0,75	167,0	—
0,1073	0,0224	0,7958	0,93	207,0	4,0
0,2814	0,0586	0,8363	1,09	269,0	2,9
0,2839	0,0592	0,8952	1,14	282,0	—
0,1930	0,0402	0,9449	1,49	339,0	6,1
0,1678	0,0350	0,9825	1,61	349,0	2,9
4,7995	0,9999	1,0000	—	—	—
			0,34	166,0*	—
			(нефракц.)	(нефракц.)	

* $M_n = 84,7 \cdot 10^{-3}$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,96$.

са» в хлороформе (инкремент показателя преломления dn/dc равен 0,11 и 0,13 для ПФССО-1 и ПФССО-2 соответственно) и вязкости в бензоле при 20°. Константы седиментации рассчитаны из градиентных седиментационных кривых, полученных на ультрацентрифуге MOM в бензоле при 20°.

Данные измерений представлены в табл. 1–3. В табл. 3 приведено содержание $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -групп по данным ЯМР.

Исследования показали, что в отличие от ПФССО, для которого были получены две прямые на графике $\lg[\eta] - \lg M$, для фракций ПФССО-1 (рис. 1) наблюдается только одна прямая со следующими параметрами в уравнении Марка – Куна – Хаувинка в бензоле при 20°: $[\eta] = (6,9 \pm 2,2) \cdot 10^{-6} M^{0,99 \pm 0,03}$ (коэффициент корреляции по данным ЭВМ БЭСМ-6 равен 0,97), $S_0 = (15,65 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} M^{0,33 \pm 0,006}$ (коэффициент корреляции 0,882) и сохраняется соотношение: $b = (1+a)/3 = 0,66$.

Полученные значения параметра $a = 0,99$ в уравнении Марка – Куна – Хаувинка свидетельствуют о сравнительно высокой жесткости макромолекул ПФССО-1. Однако значения a для ПФССО-1 меньше, чем для ПФССО ($a = 1,12 - 1,50$), полученного ранее нами без добавки в реакционную систему дифенилсилоксановых звеньев.

Следовательно, введение в основную цепь полимера дифенилсилоксановых звеньев способствует циклизации цепи и получению макромолекул только одного типа, что согласуется с литературными данными, полученными для линейных полиорганосилоксановых полимеров с $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ -звеньями [6].

Расчет конформационных параметров для рассмотренного в настоящей работе ПФССО-1 показал, что значение инварианта Флори – Манделькер-на $\Phi^{1/2}P^{-1}$ равно $\sim 1,2 \cdot 10^{-6}$, что меньше значения $\Phi^{1/2}P^{-1}$ для гауссовых непропицаемых клубков ($2,5 \cdot 10^6$) и остается практически постоянным для всех фракций (табл. 1). Объяснением отклонения значений $\Phi^{1/2}P^{-1}$ от $2,5 \cdot 10^{-6}$ мы не располагаем. Однако аналогичное явление имело место в работе [7] для производных целлюлозы. Отчасти это явление возможно

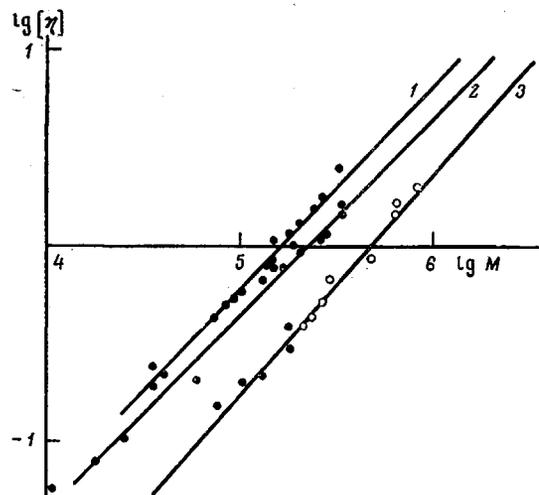


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для фракций: 1 - ПФССО-1, 2 - ПФССО-2, 3 - ПФССО-2 (светлые точки - фракции ПФССО)

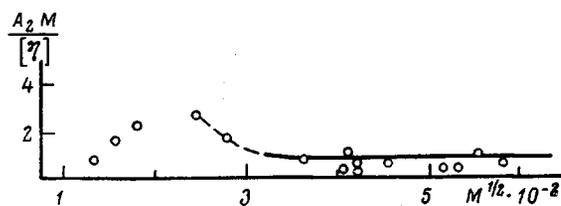


Рис. 2. Зависимость $A_2M/[\eta]$ от $M^{1/2}$ для фракций ПФССО-1

объяснить различным гидродинамическим поведением макромолекул ПФССО-1 в условиях поступательного и вращательного трения. Поскольку для гауссовых непроницаемых клубков такое различие маловероятно, для описания гидродинамического поведения макромолекул ПФССО-1 было целесообразным применить как модель гауссового непроницаемого клубка, так и персистентной цепи.

Отклонение поведения макромолекул ПФССО-1 от поведения гауссовых клубков видно из рис. 2 и 3, на которых представлены зависимости $A_2M/[\eta]$ от $M^{1/2}$ и $A_2M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для фракции ПФССО-1. Только при молекулярной массе, равной $\sim 90\,000$, эти зависимости соответствуют поведению в растворе гауссовых клубков.

Учитывая вышеприведенные экспериментальные данные, не позволяющие выбрать для описания гидродинамического поведения макромолекул ПФССО-1 одну модель, мы для расчета параметров жесткости применили различные теории (табл. 2).

Параметры жесткости по теории Штокмайера - Фиксмана [8], Курата - Штокмайера [9] и Кирквуда - Райзмана [10] рассчитаны на ЭВМ БЭСМ-6, по теории Ямакава [11] приведены на рис. 4. Результаты, полученные по теории Хирста - Штокмайера, не были учтены, так как коэффициент корреляции как для ПФССО-1, так и для ПФССО-2 оказался очень небольшим (0,16-0,29).

Из табл. 2 видно, что параметры жесткости ПФССО-1 значительно ниже аналогичных параметров для бездефектной лестничной структуры, рассчитанных Горюновым и Бирштейн [3], и ниже параметров жесткости

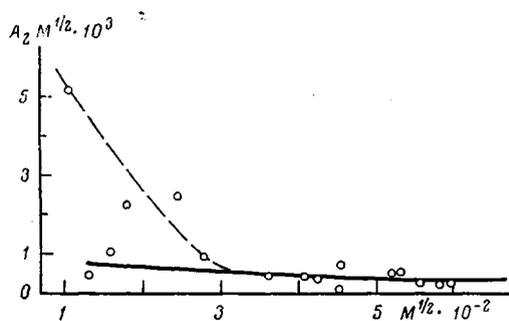


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $A_2 M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для фракций ПФССО-1

Рис. 4. Зависимость $[\eta]/M^{1/2}$ от M : 1 — ПФССО-1, 2 — ПФССО-2

Рис. 5. Интегральные кривые распределения для ПФССО-1 (а) и ПФССО-2 (б) по $[\eta]$ (1) и ММ (2)

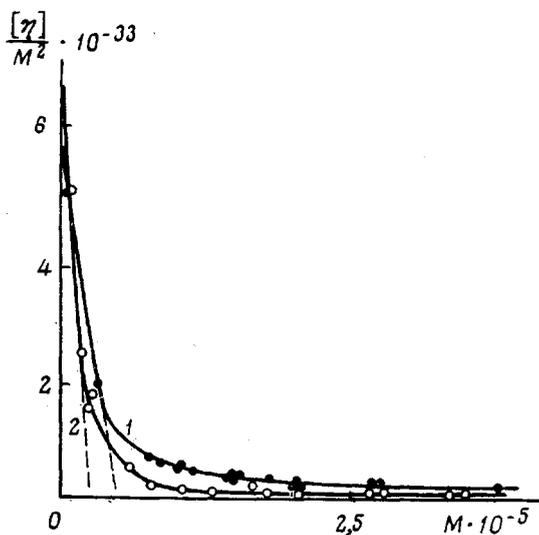


Рис. 4

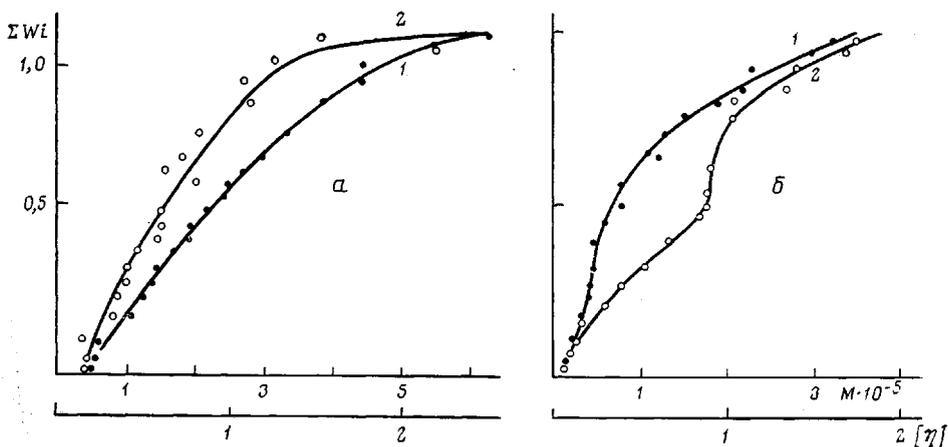


Рис. 5

ПФССО, в молекулярную цепь которого не введены дифенилсилоксановые звенья.

Исследование ПФССО-2 показали, что макромолекулы этого полимера обладают меньшей жесткостью (по теории Кирквуда — Райзмана), чем макромолекулы ПФССО-1 (табл. 2). Кроме того, ПФССО-2, вероятно, имеет в

своем составе два типа макромолекул. Такое заключение возможно сделать из рис. 1 (прямые 2 и 3), на котором нанесены значения $\lg[\eta] - \lg M$ для фракций ПФССО-2.

Значения $\lg[\eta]$ и $\lg M$ для ряда фракций практически укладываются на прямую $\lg[\eta] - \lg M$, соответствующую фракциям ПФССО, полученно-го нами ранее. Этому ПФССО отвечают два уравнения Марка — Куна — Хаувинка.

Часть фракций ПФССО-2 расположилась на прямой для фракций ПФССО со следующими параметрами: $[\eta] = 1,14 \cdot 10^{-7} M^{1,16}$. Уравнение Марка — Куна — Хаувинка для других фракций ПФССО-2 имеет вид: $[\eta] = (7,55 \pm 2,45) \cdot 10^{-6} M^{0,95 \pm 0,3}$ (коэффициент корреляции 0,994) (рис. 1, прямая 2).

Таким образом, совокупность полученных данных указывает на то, что введение гибких дпорганосилоксановых фрагментов в силесквиоксановую цепь как в случае ПФССО-1, так и в случае ПФССО-2 приводит к увеличению гибкости молекулярной цепи, а также на то, что полимер ПФССО-2 ближе по гидродинамическим свойствам (два типа макромолекул) к ПФССО, чем к ПФССО-1. Наличие бимодального распределения (рис. 5) и более высокая полидисперсность ПФССО-2 (табл. 1 и 3) указывают на возможное образование разветвленных макромолекул, что не исключено и в случае ПФССО.

Основное различие между ПФССО-1 и ПФССО-2 заключается в том, что присутствие $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -звеньев благоприятствует разветвлению, в то время как $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}$ -звенья способствуют процессу циклизации.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 11 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина, Успехи химии, 44, 367, 1975.
2. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штенникова, Г. А. Фомин, М. Г. Виговская, В. И. Пахомова, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., A12, 1892, 1970.
3. А. Н. Горюнов, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A18, 2466, 1976.
4. К. А. Андрианов, С. В. Бушин, М. Г. Виговская, П. Н. Лавренко, Н. Н. Макарова, А. М. Музафаров, В. Я. Николаев, Г. Ф. Колбина, И. Н. Штенникова, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 469, 1977.
5. F. P. Adams, I. V. Carmichel, I. R. Zeman, J. Polymer Sci., 5, A-1, 741, 1967.
6. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Высокомолек. соед., A14, 1156, 1972.
7. K. P. Shenbhag, Arkiv kemi, 29, 33, 1968.
8. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
9. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Advances Polymer Sci., 3, 196, 1963.
10. J. G. Kirkwood, J. J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948, ibid., 23, 213, 1955.
11. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.

ON EQUILIBRIUM RIGIDITY OF POLYPHENYLSILSESQUIOXANES

Andrianov K. A., **Tverdokhlebova I. I.**, **Mamaeva I. I.**,
Rabkina A. Yu., **Zavin B. G.**, **Menshov V. M.**,
Tchekalov A. K. **Pavlova S-S. A.**

Summary

The equilibrium rigidity of polyphenylsesquioxanes (PPSSO) obtained by anionic polymerization of the products of phenyltrichlorosilane hydrolysis with and without addition of bifunctional agent. Diphenylsilanediol (PPSSO-1) and octamethylcyclotetrasiloxane (PPSSO-2) were chosen as the bifunctional agents. The investigations of the PPSSO behavior in benzene and the calculation of conformation parameters with the application of a number of theories show that the equilibrium rigidity of macromolecules decreases in sequence PPSSO — PPSSO-1 — PPSSO-2 (PPSSO is the polymer without addition of bifunctional agent).