

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Дубяга, В. Я. Жукова, О. Г. Тараканов, Л. Н. Новокрещенова, М. В. Булгакова, В. С. Лебедев, Л. С. Лысенко, Д. А. Уклонский, Коллоидн. ж., 39, 138, 1977.
2. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A21, 1330, 1969.
3. И. А. Вахтина, В. С. Лебедев, Р. И. Хренова, Е. И. Юдичева, Н. А. Романова, В сб. «Синтез и физикохимия полимеров», вып. 19, «Наукова думка», 1976, стр. 58.
4. E. C. Steiner, R. R. Pelletier, R. O. Trucks, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4678, 1964.
5. И. А. Вахтина, Е. А. Петракова, У. Пенцель, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A22, 1671, 1980.
6. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964.
7. ОСТ 6-05-404-74.
8. Ф. Е. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, «Мир», 1965, стр. 145.
9. А. Вайсбергер, Физические методы в органической химии, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1950.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
22.II.1980

УДК 541.64:547.1'128

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Рабкина А. Ю.,
Мамаева И. И., Завин Б. Г., Павлова С.-С. А.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что свойства лестничных полиорганосилесквиоксанов (их гидродинамические характеристики, термические и механические свойства) сильно различны для разных образцов. При сравнительной оценке гидродинамических параметров образцов полифенилсилесквиоксанов (ПФССО) наблюдается значительный разброс в значениях таких величин, как, например, a и K_n в уравнении Марка — Куна — Хаувинка ($[\eta] = K_n M^a$) [1], параметры жесткости (сегмент Куна), значения анизотропии поляризуемости сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$) [2]. Исследования процесса термического разложения полиорганосилесквиоксанов показали [3], что предельное значение характеристической вязкости η продукта разложения не зависит ни от температуры, ни от режима, ни от молекулярной массы полимера, но в значительной мере зависит от предыстории получения этого полиорганосилесквиоксана, определяемой условиями синтеза.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время представления о механизме образования лестничных макромолекул ПФССО нуждаются в более тщательном рассмотрении.

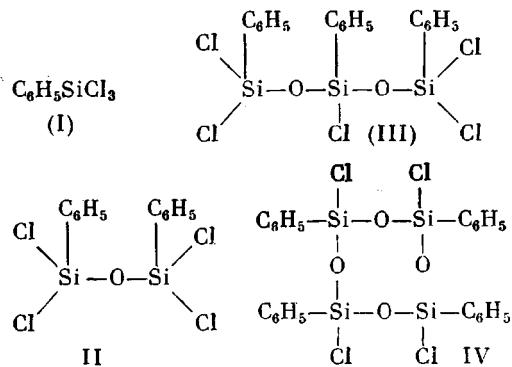
Как было нами показано ранее [1], процесс получения лестничных ПФССО высокой молекулярной массы включает несколько стадий, основными из которых являются две. Первая — гидролитическая поликонденсация трифункциональных мономеров типа $C_6H_5SiX_3$, где X — функциональные группы, отщепляющиеся в результате гидролиза. При гидролитической поликонденсации образуются полициклические фенилсилесквиоксаны сравнительно невысокой молекулярной массы (до 10 000—15 000) — полифенилсилесквиоксаны-гидролизаты (ПФССО-Г), содержащие значительное количество остаточных SiOH-групп. Вторая стадия — анионная полимеризация ПФССО-Г в присутствии щелочных инициаторов, в ходе которой одновременно протекают процессы конденсации остаточных силанольных групп с выделением воды, а также процессы частичной перестройки силоксанового скелета первоначально образующихся олигомерных ПФССО-Г. Как показали наши исследования, оба процесса — конденсацию и полимеризацию — трудно экспериментально разделить. Каждый из этих процессов вносит свой вклад в структуру образующихся ПФССО.

причем соотношение этих вкладов существенно меняется на разных этапах проведения синтеза.

Из всего сказанного можно сделать заключение, что структура молекул ПФССО существенно зависит от условий его получения.

Для выяснения механизма образования макромолекул ПФССО мы провели детальное исследование процесса формирования лестничных полифенилсилескиоксановых цепей [4, 5]. Исследования проводили по трем направлениям.

1. Синтез на основе полифункциональных «заготовок» различного строения, с использованием стандартных условий полимеризации. Полифункциональные «заготовки» – это специально синтезированные индивидуальные соединения разного строения [4]



Соединения II и III были получены парофазным гидролизом фенилтрихлорсилина (соединение I), соединение IV – парофазным гидролизом соединения II. Полимеризацию проводили в течение 2 или 3 ч. Полученные ПФССО фракционировали на 25–30 фракций каждый, определяли значения $[\eta]$ и M_w методом светорассеяния.

2. Изменяли температурный режим полимеризации. Проведение синтеза ПФССО по измененной методике (изменение температурного режима) списано в работе [4].

3. Останавливали реакцию на различных этапах синтеза, которые включали в себя гидролитическую конденсацию мономера II, конденсацию и полимеризацию продукта гидролиза в присутствии 0,1% KOH, 10% дифенилоксида при температуре 25° [5].

В настоящей статье рассмотрено влияние первого и второго факторов на формирование структур макромолекул ПФССО. Влияние 3-го фактора будет подробно рассмотрено в следующей публикации.

Проводя эксперименты, мы исходили из того, что стерические препятствия, возникающие при «сборке» двойной лестничной цепи, накладывают жесткие структурные ограничения на характер последовательного присоединения отдельных элементарных звеньев, т. е. процесс образования лестничной цепи должен характеризоваться высокой степенью селективности не только в зависимости от строения используемого мономера, но также и от строения предыдущего звена в цепях образующихся макромолекул. Исходя из строения используемых мономеров, следовало ожидать изменения величины стерического напряжения при «сборке» лестничной цепи из различных мономерных полифункциональных «заготовок». И действительно, анализ вязкиметрических данных образующихся продуктов (за ходом реакции следили по изменению характеристической вязкости) показал, что ход полимеризации в значительной мере определяется природой используемого мономера. Как видно из рис. 1, скорость увеличения значения $[\eta]$ для различных реакционных систем в идентичных по режиму условиях реакции закономерно изменяется в ряду ПФССО-I < ПФССО-II < ПФССО-III (цифры обозначают используемый при гидролизе мономер).

Таким образом, с увеличением размера и усложнением структуры используемых в синтезе «заготовок» возрастает скорость полимеризации.

Поскольку химическая природа элементарных звеньев образующихся ПФССО во всех случаях одинакова (каждый из полученных ПФССО

имеет элементный анализ фракций, соответствующий звену цепи $C_6H_5SiO_{1.5}$ [4]), наблюдаемое увеличение скорости нарастания вязкости с изменением

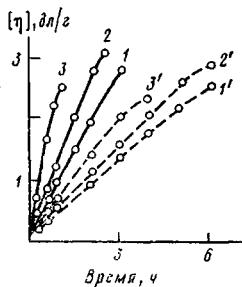


Рис. 1

Рис. 1. Изменение $[\eta]$ в ходе полимеризации продуктов гидролиза: I, I' – ПФССО-I; 2, 2' – ПФССО-II; 3, 3' – ПФССО-III; I–3 – 10, I'–3' – 20% дифенилоксида

Рис. 2. Зависимость $lg[\eta]$ от $lg M$: I – ПФССО-I; II – ПФССО-II; II' – ПФССО-III; IV – ПФССО-IV; $a = 1,16$ (I); 1,3 (2, 4, 6); 1,9 (3); 1,12 (5); 0,72 (7)

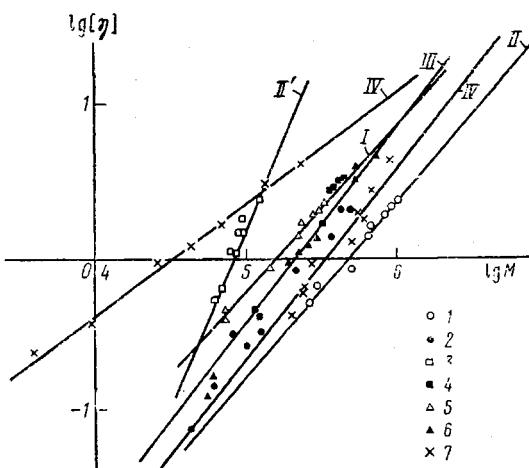


Рис. 2

строения исходного мономера не может быть связано с изменением реакционной способности активных центров. Наиболее вероятной причиной изменения скорости реакции являются различия в строении олигомерных ПФССО-Г, образующихся при гидролизе соединений I–IV, имеющих различные геометрические размеры.

По-видимому, включение более крупных «заготовок» в цепь олигомера при гидролизе происходит с большим трудом, что приводит к образованию более дефектных полициклических структур, и полимеризация таких структур происходит с большей скоростью.

Увеличение количества растворителя в реакционной системе сопровождается некоторым понижением скорости полимеризации, но при этом характер наблюдаемой картины не меняется (рис. 1).

Общим для всех изученных полифенилсилесквиоксанов является наличие нескольких типов структур макромолекул, что проявляется на графике, построенном в координатах $lg[\eta] – lg M$. Для каждого полимера можно выделить две группы фракций, отличающихся жесткостью цепи и соответственно параметрами a и K_a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка. Однако независимо от строения исходного мономера I–IV на графике $lg[\eta] – lg M$ (рис. 2), достаточно четко можно выделить группу фракций, укладывающихся на прямую I, полученную для ПФССО, при синтезе которого в качестве мономера был использован $C_6H_5SiCl_3$. Разброс точек вокруг прямой I на рис. 2 можно объяснить трудностью селективного фракционирования полимера, в котором имеются различные типы структур макромолекул.

На основании полученных гидродинамических характеристик можно с достаточной вероятностью предположить, что при синтезе полифенилсилесквиоксанов из мономеров, имеющих линейное строение (мономеры I, II и III), одна из структур образующихся макромолекул общая как для ПФССО-I, так и для ПФССО-II и ПФССО-III (рис. 2, прямая I). Однако вторая структура макромолекул отлична от первой (рис. 2, прямые II, III). Еще большее различие во второй структуре макромолекул (рис. 2, прямая II') наблюдали у ПФССО, полученного по измененной

методике с использованием переменного температурного режима, в то время как другая структура (одна из двух) практически совпадает со структурой макромолекул ПФССО, полученного из $C_6H_5SiCl_3$.

Если в качестве исходного мономера использовать в реакции циклическое соединение IV, то в результате синтеза образуются два типа резко отличных друг от друга макромолекул (рис. 2, прямая IV). Кроме того, макромолекулы такого ПФССО отличны по структуре от макромолекул, образующихся из мономеров I–III. Это четко видно из данных, представленных в таблице. Следовательно, для тех олигомеров, об-

Молекулярно-массовые характеристики фракций ПФССО

Полимер *	α	$[\eta], \text{дл/с}, 20^\circ$ (бензол)	$M_w \cdot 10^{-3}$
ПФССО-I	1,30	0,03–0,50	40–126
ПФССО-II	1,30	0,14–2,21	59–490
(2 ч)	1,16	0,07–3,80	42–904
ПФССО-II' **	1,30	0,35–2,51	69–263
(3 ч)	1,90	0,46–2,00	60–132
ПФССО-III	1,30	0,16–4,80	47–720
(3 ч)	1,12	0,40–2,35	70–315
ПФССО-IV	1,30	0,40–4,46	204–917
(3 ч)	0,72	0,22–4,00	43–214

* В скобках указано время полимеризации.

** Полимер получен по видоизмененной методике.

разование которых связано с большими стерическими затруднениями, в конечном полимере (в конечном продукте полимеризации) образуются макромолекулы, резко различные по структуре, причем одна из структур характеризуется малыми параметрами α в уравнении Марка – Куна – Хаувинка ($\alpha=0,72$ для ПФССО-IV).

Таким образом, результаты гидродинамических исследований фракций ПФССО коррелируют с данными вискозиметрических исследований процессов полимеризации. Это позволяет еще раз сделать вывод о том, что конечная структура макромолекул ПФССО в значительной мере определяется уже на начальных стадиях получения полимера, а именно при гидролизе. Усложнение структуры используемого мономера или изменение температурного режима полимеризации приводят к увеличению дефектности цепи (если за бездефектную структуру принимать *цикло-синдиготактическое* строение, для которой, вероятно, характерна прямая I рис. 2) и к изменению ее термодинамической жесткости.

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. Штеникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., A12, 1892, 1970.
3. В. С. Папков, М. Н. Ильина, Н. Н. Макарова, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A17, 2700, 1975.
4. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, В. Н. Емельянов, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина, Высокомолек. соед., A14, 2246, 1972.
5. К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С.-С. А. Павлова, И. И. Мамаева, А. Ю. Рабкина, Высокомолек. соед., B18, 430, 1976.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25.II.1980