

Из общих соображений можно полагать, что образование и рост зародышей, связанные с перемещениями макромолекул жесткоцепных полимеров, могут быть затруднены, что должно привести к понижению скоростей роста. Однако в данном случае кристаллизация с образованием сферолитов кристаллосольватов происходит из жидкокристаллического упорядоченного раствора, и именно это обстоятельство, по-видимому, способствует высоким скоростям роста сферолитов.

В целом совокупность приведенных данных показывает, что для жесткоцепного ПФТА, кристаллизующегося совместно с H_2SO_4 , зависимость скорости линейного роста сферолитов от T_{kp}/T_{pl} аналогична зависимости, известной для расплавов и растворов гибкоцепных полимеров. Максимальная скорость роста сферолитов ПФТА· nH_2SO_4 сравнима с максимальными скоростями роста сферолитов из расплавов гибкоцепных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 233.
3. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 42.
4. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Платонов В. А., Милькова Л. П., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 351.
5. Бандурян С. И., Иовлева М. М., Иванова Н. А., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2300.
6. Андреева Н. Н., Ханин З. С., Романко О. И., Волохина А. В., Иовлева М. М., Каляшник А. Т., Папков С. П., Кудрявцев Г. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 89.
7. Годовский Ю. К. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2129.
8. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
29.II.1984

УДК 541.64:539.2:547.1'128

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИДИАРИЛСИЛОКСАНОВ

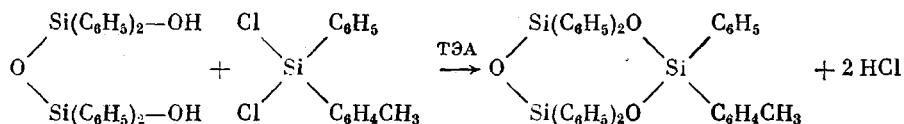
*Коршак В. В., Жданов А. А., Тартачковская Л. М.,
Василенко Н. Г., Бабчиницер Т. М., Казарян Л. Г.,
Ициксон Л. Б., Филиппов А. А.*

Введение дифенилсилоановых фрагментов в полидиметилсилоановую цепь позволяет повысить термоокислительную и радиационную стабильность, изменить жесткость макромолекул и придать им ряд других свойств [1–3]. Линейные полиорганосилюканы, содержащие дифенилсилоановые звенья, получают реакцией сополимеризации диметил- и дифенилциклосилоанов, которая может быть проведена по типу статистической или блочной сополимеризации [4, 5]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о гомополимеризации дифенилциклосилоанов и свойствах дифенилсилоановых гомополимеров. Возможно, это связано с трудностью выделения высококристаллических и не растворимых при низких температурах полимеров. Высказывали мнение и о термодинамической неустойчивости линейных полидифенилсилоанов [6].

Учитывая влияние, которое оказывает введение в макромолекулу звеньев, отличающихся от звеньев преобладающего типа, на свойства полимера, можно предположить, что замена части дифенилсилоановых звеньев на фенилтолилсилоановые позволит получить полидиарилсилоаны, сохраняющие кристалличность и обладающие растворимостью при

низких температурах. Удобным методом получения разнозвездных линейных полиорганосилоксановых полимеров является полимеризация кремнийорганических циклов с различными заместителями у атома кремния. С целью выяснения возможности получения высокомолекулярных диарилсилоксановых полимеров с указанными свойствами были синтезированы 2,2,4,4,6-пентафенил-6-*n*-толилциклотрисилоксан (II) и 2,2,4,4,6-пентафенил-6-*m*-толилциклотрисилоксан (III), незначительно отличающиеся по структуре от гексафенилциклотрисилоксана (I), и изучены полимеризация и свойства образующихся продуктов реакции.

Указанные циклы получены реакцией гетерофункциональной конденсации симметричного тетрафенилдисилоксандиола с соответствующими фенилтолидихлорсиланами в растворе в бензоле при 10–15° в присутствии в качестве акцептора HCl триэтиламина



Выход органических циклов составлял 58–60%. ИК-спектры полученных соединений, аналогично I, имеют полосу поглощения 1015 см^{–1}, соответствующую асимметричным валентным колебаниям связи —Si—O—Si—. В ПМР-спектрах полученных соединений наблюдаются сигналы протонов метильных групп толильного радикала с δ=2,32 м.д. для II и δ=2,18 м.д. для III и сигналы протонов фенильных групп в соответствующей области. Соотношение интегральных интенсивностей этих сигналов соответствует указанному строению циклов.

Исследование полимеризации полученных циклов в присутствии катализитической системы KO—[—Si(C₆H₅)₂O—]_n—K+18-краун-6 в растворе толуола при 80–90° показало, что при исходной концентрации цикла от 15 до 55 вес.% реакция проходит в гомогенных условиях. При понижении температуры реакции до 70° или повышении исходной концентрации цикла выше 55% в гомогенных условиях проходит только начальная стадия реакции, далее полимер выпадает из раствора. Полимеризация I в растворе в толуоле во всех случаях проходит таким образом, что продукты полимеризации выпадают из раствора, и провести реакцию гомогенно невозможно. Выход полимера при полимеризации I, II и III в растворе возрастает с увеличением исходной концентрации цикла (рис. 1).

В блоке при 200° в присутствии KO—[—Si(C₆H₅)₂O—]_n—K выход полимера может достигать более 90%.

Продукты полимеризации I представляли собой белый порошок, растворимый при кипячении в дифенилоксиде и выпадающий из раствора при охлаждении. Полимеры, полученные из толилзамещенных циклов растворимы в толуоле, бензole, хлороформе, CCl₄ и не растворимы в МЭК, ДМФА, гексане. Растворы в хлороформе и в CCl₄ устойчивы при комнатной температуре. При полимеризации в растворе получены полимеры с удельной вязкостью в хлороформе при 25° от 0,12 до 0,8. При блочной полимеризации полимеры имели удельную вязкость от 1,87 до 4,8.

В ИК-спектрах всех продуктов полимеризации полоса поглощения, соответствующая асимметричным валентным колебаниям связи —Si—O—Si— смещается в область 1030–1040 см^{–1}.

Полученные полидиарилсилоксаны изучены методом ГПХ на хроматографе фирмы «Дюпон» модель 8810 с ИК-детектором. Использовали набор из двух колонок с μ-сферогелем 103 и 105 Å. На этом наборе получена линейная калибровочная зависимость в диапазоне молекулярных масс 3·10²–1,5·10⁶ по полистиролу. Хроматографирование вели при 40° в хлороформе, скорость потока 1 мл/мин. Общая эффективность системы составляла 16 000 теор. тарелок. Детектирование проводили на длине волны 8,9 мкм (связь Si—C_{фенил}). Было найдено, что продукт, полученный при полимеризации II в растворе в толуоле с исходной концентрацией цикла

55% ($\eta_{ud}=0,27$) имеет весьма узкое ММР – коэффициент полидисперсности равен 1,25. Полимеры, полученные в расплаве, имеют более широкое ММР. Так, образец полидифенил-(фенил-*n*-толил) силоксана с $\eta_{ud}=4,8$ имеет коэффициент полидисперсности 2,99.

Анализ термомеханических кривых полученных полидиарилсилоксанов (рис. 2) показал, что температуры точек перегиба (их можно рассматривать как температуры плавления, поскольку, по данным рентгеноструктурного анализа, полимеры являются высококристаллическими) уменьшаются в ряду полидифенилсилоксан > полидифенил-(фенил-*n*-толил) силок-

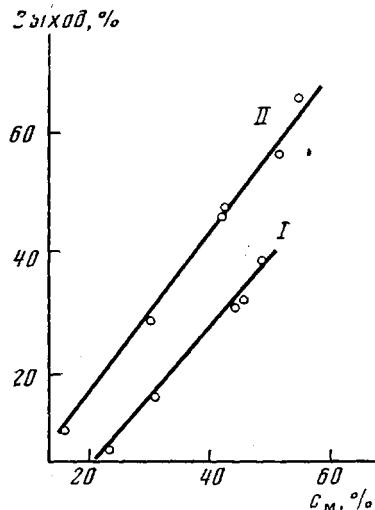


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от исходной концентрации циклов I и II

Рис. 2. Термомеханические кривые: 1 – полидифенилсилоксан; 2, 2' – полидифенил-(фенил-*n*-толил) силоксан (2 – $\eta_{ud}=0,8$; 2' – $\eta_{ud}=4,7$); 3 – полидифенил-(фенил-*m*-толил) силоксан

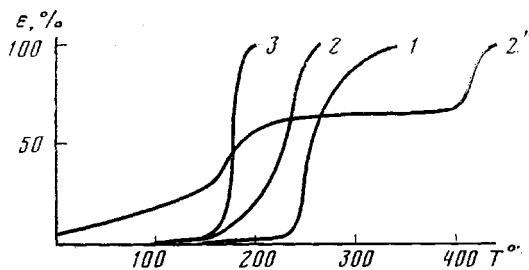


Рис. 2

сан > полидифенил-(фенил-*m*-толил) силоксан ($220^\circ > 180^\circ > 150^\circ$) соответственно. При увеличении ММ на термомеханической кривой появляется площадка высокозластичности.

Данные ТГА показывают, что разложение дезактивированных и пересажденных полидиарилсилоксанов начинается при 400° ; при 450° потери в весе составляют 3,5%.

Для изучения кристаллизации полидифенил-(фенил-*n*-толил) силоксана и полидифенил-(фенил-*m*-толил) силоксана в качестве основного метода использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ). Объекты готовили в виде тонких пленок, отлитых из 0,5%-ных растворов в хлороформе. Пленки исследовали в микроскопе БС-540 в режиме изображения и микродифракции в исходном состоянии, а также после выдержки в парах растворителей, термообработки и одноосного растяжения. Результаты ПЭМ сопоставляли с данными рентгеновской дифрактометрии порошкообразных образцов.

После синтеза все полимеры, полученные в растворе и в блоке, имеют кристаллическую структуру. Длительное кипячение в толуоле образцов с η_{ud} выше 1,5 приводит к уменьшению упорядоченности и образованию мезоморфной структуры. На электронных микрофотографиях изотропных пленок, выдержаных в парах растворителей, обнаруживаются упорядоченные надмолекулярные образования в виде снопов и сферолитов (рис. 3, а). Пленки полидифенил-(фенил-*n*-толил)- и полидифенил-(фенил-*m*-толил) силоксанов с $\eta_{ud}=1,66$ обладают достаточной эластичностью и могут быть одновременно растянуты при нагревании по ранее разработанной методике [7]. Электронные микрофотографии и электронограммы растянутых пленок обнаруживают образование ориентированной кристаллической структуры (рис. 3, б). По электронограммам поли-*n*-толилзамещенно-

то образца определено, что он имеет прямоугольную элементарную ячейку с параметрами $a=21,04$, $b=10,53$, $c=10,36$ Å. Расчетная кристаллическая плотность $\rho=1,17$ г/см³. Анализируя электронограммы можно предположить, что полимерная цепь имеет конформацию спирали, на один виток которой приходится четыре мономерных звена.

Таким образом, введение толильных групп в полидифенилсилоксан позволяет получить высокомолекулярные полидиарилсилоксаны, раствор-

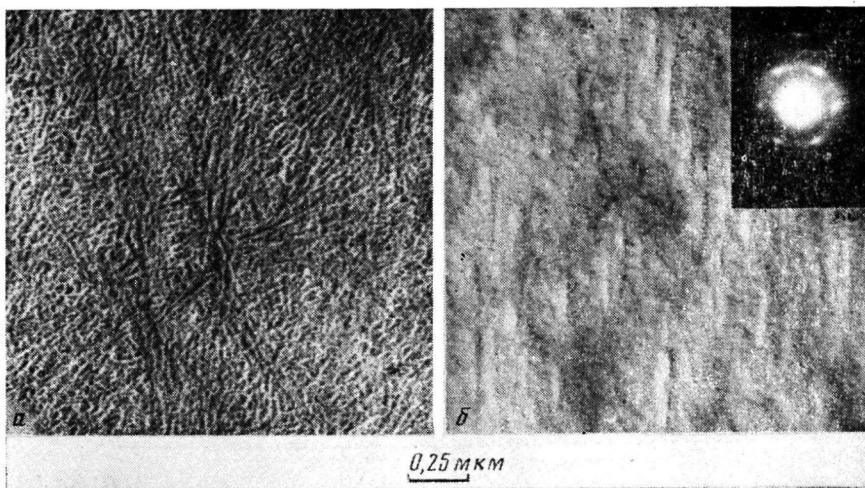


Рис. 3. Электронные микрофотографии и микродифракционные электронограммы полидифенил-(фенил-*n*-толил)силоксана: *a* — пленка из хлороформа после выдержки в парах растворителя, оттенение золотом; *б* — та же пленка после растяжения при нагревании

римые при низких температурах. При этом образующиеся полимеры сохраняют высокую степень кристалличности и способны формировать высокоориентированные кристаллические структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955.
2. Андрианов К. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Саблина Г. Ф., Кузнецова И. К. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 8, с. 615.
3. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Левин В. Ю., Годовский Ю. К., Кузнецова И. К., Цванкин Д. Я., Москоленко В. А., Кутейникова Л. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1268.
4. Андрианов К. А., Завин Б. Г., Саблина Г. Ф. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1156.
5. Bostick E. E. Polymer Preprints 1969, v. 10, № 2, p. 877.
6. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1968.
7. Korshak V. V., Babchinitser T. M., Kasaryan L. G., Vasilyev V. A., Genin Ya. V., Vygodsky Ya. S., Asrail A. Ya., Churochkina N. A., Vinogradova S. V., Tsvankin D. Ya. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 8, № 12, p. 247.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
1.III.1984