

УДК 541.64:547.1'128

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ  
ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СОКОНДЕНСАЦИИ  
(ОРГАНОХЛОРСИЛИЛ)ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНА  
И ФЕНИЛТРИХЛОРСИЛАНА**

Ларина Т. А., Твердохлебова И. И., Павлова С.-С. А.,  
Рабкина А. Ю., Стрелкова Т. В., Завин Б. Г., Жданов А. А.,  
Цыряпкин В. А., Пупынина С. О.

Исследованы продукты гидролитической соконденсации тетрафункционального олигодиметилсилооксана и фенилтрихлорсилана. В зависимости от условий синтеза блок-сополимеры имеют мультимодальное, бимодальное либо мономодальное распределение. Обнаружена неоднородность по составу фракций блок-сополимеров. Получены уравнения Марка – Куна – Хаувинка в бензole при 20°.

Предметом настоящего исследования явились блок-сополимеры, полученные гидролитической соконденсацией линейного тетрафункционального (оргanoхлорсилил)олигодиметилсилооксана с фенилтрихлорсиланом. Макромолекулы таких полимеров образованы чередованием линейных оли-

годиметилсилооксановых (ОДМС) –  $\left( -\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} \text{O} - \right)_n$  и олигофенилсилеск-

виоксановых (ОФССО) –  $\left( -\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{1,5}{\text{Si}}} \text{O} - \right)_m$  блоков. Такое сочетание разно-  
родных блоков, обладающих равновесной гибкостью [1] и высокой жест-  
костью [2], должно привести к образованию полимеров, отличающихся  
по своим конформационным характеристикам от соответствующих гомопо-  
лимеров ПДМС – ПФССО.

Свойства сополимеров должны определяться соотношением и длиной блоков, а также дефектностью структуры полициклических блоков. Для аналогичных полимеров имеются данные, подтверждающие зависимость таких свойств, как температура стеклования, от ММ и соотношения блоков [3]. Ранее было показано, что свойства рассматриваемых блок-сополимеров определяются также условиями синтеза (кислотностью среды, концентрацией, температурой и др.), влияющими на формирование структуры макромолекул [4, 5].

Цель настоящего исследования – более детальное изучение влияния условий синтеза на процесс формирования структуры блок-сополимеров. С помощью методов ГПХ и молекулярной гидродинамики были изучены три группы полимеров, полученных в разных условиях, а именно: I – при различной кислотности среды, II – при различном соотношении блоков, III – в различных растворителях (табл. 1).

Анализ кривых ММР, полученных методом ГПХ и по результатам фракционирования, показывает, что наблюдаемый характер ММР в значительной степени определяется условиями синтеза, в частности кислотностью среды и соотношением блоков (табл. 1; рис. 1). В большинстве случаев блок-сополимеры имеют бимодальный либо мультимодальный характер хроматограмм. Унимодальные хроматограммы имеют лишь полимеры, полученные в нейтральной и слабо кислой среде, а также в случае наиболее короткого силесквиоксанового блока БС-4.

Рис. 1. Кривые ГПХ для BC-1 (1), BC-2 (2), BC-3 (3) и BC-8 (4)

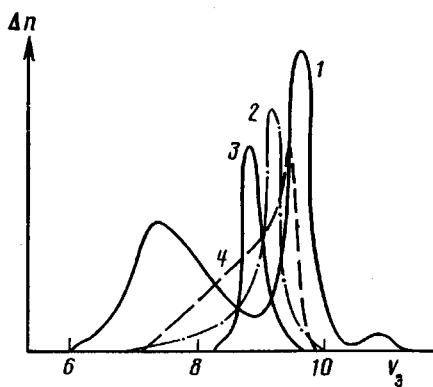


Рис. 1

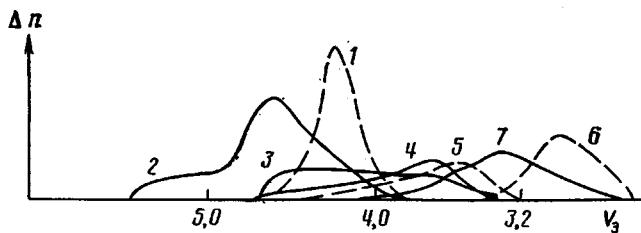


Рис. 2

К возможным причинам бимодального распределения нужно отнести «раздельный» гидролиз вследствие различия в реакционной способности использованных реагентов; «раздельную» конденсацию вследствие микрорасслоения, обусловленного термодинамической несовместимостью блоков; ограничение роста цепи вследствие блокирования функциональных групп, циклизации и т. п. Указанные процессы приводят к полидисперсности образующихся макромолекул не только по ММ, но также и по составу. В частности, в кислой среде возможно образование гомополимера ПФССО, являющегося продуктом конденсации фенилсилантриола

Таблица 1

Характеристики исследованных блок-сополимеров \*

группа	Условия синтеза				$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ (бензол, [HCl] моль/л [12])	растворитель	характер кривых ГПХ **	коэффициент [OH-группы] (HMPSi), вес. %	Примечания
	обозначение	n : m	[HCl] моль/л						
I	BC-1	20 : 10	9,0	Бензол	0,06	2,2	M	5,4	50% фракций не растворимы
	BC-2	20 : 10	4,5	»	—	3,6	У, П	7,3	То же
	BC-3	20 : 10	Нейтральная	»	—	5,8	У	—	»
II	BC-4	20 : 5	9,0	Бензол	0,18	2,0	У	—	Нерастворимы
	BC-5	20 : 20	9,0	»	0,06	3,0	Б	—	—
	BC-6	80 : 10	9,0	»	—	3,0	Б	—	—
III	BC-7	20 : 10	9,0	Толуол	0,19	24	M	1,1	Все фракции растворимы
	BC-8	20 : 10	9,0	Бензол : этилацетат 1 : 1	0,05	2,2	У, П	3,9	То же

\*  $\bar{M}_n$  блока —  $[(CH_3)_2SiO]_{n=20}$  составляет 1360,  $[\eta] = 0,024$ .

\*\* M — мультимодальное, У — унимодальное, П — плечо, Б — бимодальное.

[6]. По-видимому, ограниченная совместимость ОДМС- и ОФССО-блоков более заметно проявляется при проведении синтеза в этих условиях (т. е. в кислой среде), что и приводит в результате к изменению условий формирования структуры макромолекул вплоть до образования гомополимера ПФССО.

Это предположение подтверждается и результатами анализа фракций образца БС-7. Методами ЯМР и ГПХ (табл. 2) показано, что соотношение диметилсилоксановых (Д) и фенилсилесквиоксановых (Т) звеньев (т. е. соотношение блоков  $n:m$ ) первой фракции сильно смещено в сторону Т групп по сравнению с заданным соотношением 20 : 10. Поскольку это самая низкомолекулярная фракция, образование низкомолекулярного гомополимера является достаточно убедительным объяснением такого смещения. Бимодальное распределение на гель-хроматограмме фракции также свидетельствует в пользу этого предположения (рис. 2, кривая 2).

Кривые распределения снимали в ТГФ на гель-хроматографе с двумя последовательно соединенными колонками (340×4 мм, сорбент пористые стекла, диаметр пор 240 Å; 280×4 мм, ПС сорбент, полученный в ИНЭОС АН СССР, верхний эксклюзационный предел исключения по  $M=3 \cdot 10^4$ , нижний — 400, эффективность колонок 5000 теоретических тарелок). Детектор УФ-анализатор VD<sup>29</sup>SiAV (ЧССР),  $\lambda=254$  нм. Спектры ЯМР  $^{29}$ Si получены на спектрометре «Брукер» WPSY-200 с фурье-преобразованием на частоте 39,76 МГц. Для получения интегральных интенсивностей сняты спектры  $^{29}$ Si с импульсным подавлением, исключающим ядерный эффект Оверхаузера, с длительными задержками — 40 с. Ширина спектров 6000 Гц при количестве точек 8192, количество накоплений от 1000 до 2000. Использовали растворы в толуоле с концентрацией 30—40 г/100 мл в 8 мм вкладышах. Соотношение звеньев определяли по соотношению интегральных интенсивностей спектров ЯМР  $^{29}$ Si ( $T(OH)$   $\delta=-70$  м. д.;  $T$   $\delta=-80$  м. д.). Хим. сдвиг дан относительно тетраметилсилаана.

Другой возможной причиной мультимодального распределения может быть неоднородность по составу блок-сополимеров, возникающая, во-первых, из-за вырыгивания соотношения длин блоков вследствие полидис-

Таблица 2

Характеристики фракций образцов БС-7 и БС-8

Образец	Фракция, №	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$[\eta]$ (бензол, 293 K), дл/г	$[CH_3 : C_6H_5]$ (ЯМР $^1H$ )	$[CH_3 : C_6H_5]$ (ГПХ)	$[\text{ОН-группы}]$ (ЯМР $^{29}Si$ ), вес. %
БС-7	Исходный	14,56	0,19	20 : 17	—	1,1
	1	2,70	0,03	20 : 45	20 : 50	0,66
	2	5,67	0,05	—	—	—
	3	7,30	0,056	20 : 18	20 : 18	0,89 (0,81 *)
	4	10,90	0,09	20 : 17	20 : 19	—
	5	14,46	0,13	—	—	—
	6	20,40	0,136	20 : 17	—	1,4
	7	21,80	0,15	—	—	—
	8	19,85	0,165	20 : 12	20 : 12	—
	9	—	0,19	—	—	—
	10	31,20	0,20 **	—	—	—
	11	43,70	0,25	20 : 10	—	1,2
	12	48,50	0,30	20 : 12	—	—
	13	54,60	0,30	20 : 13	20 : 10	—
	14	111,1 **	0,56	20 : 10	20 : 16	1,8 (1,3 *)
БС-8	Исходный	2,70	0,05	20 : 8	—	3,9
	1	4,10	0,018	20 : 30	—	—
	2	2,90	0,029	20 : 32	—	—
	3	3,60	0,036	20 : 30	—	—
	4	5,30	0,050	20 : 14	—	—
	5	8,50	0,072	20 : 6	—	—
	6	11,80	0,10	20 : 3	—	—

\* Определено химическим методом (метод определения активного водорода с помощью алюминогидрида лития).

\*\* Рассчитано из уравнения Марка — Куна — Хаувинка.

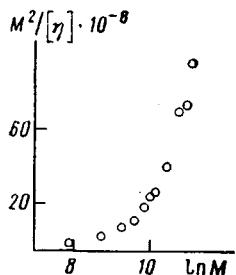


Рис. 3

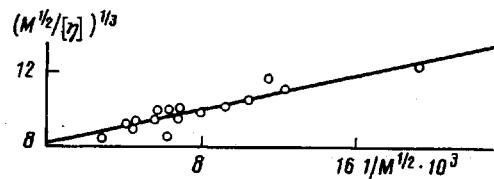


Рис. 5

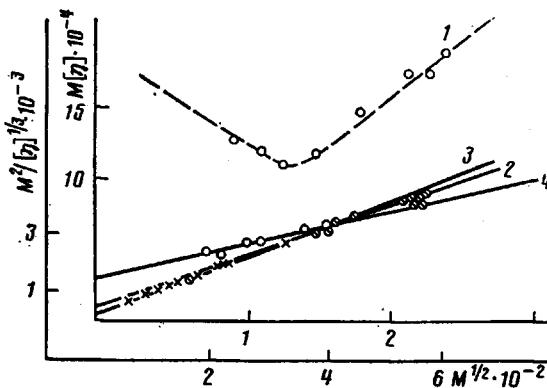


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $M^2/[\eta] - \ln M$  [8] для образца БС-7

Рис. 4. Зависимости  $M/[\eta] - M^{1/2}$  для образца БС-7 (1) и  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  для БС-7 (2), ПДМС (3) и ПФССО (4). Зависимости построены по данным работ [9], [10], [7] и [2] соответственно

Рис. 5. Зависимость  $(M^{1/2}/[\eta])^{1/3} - 1/M^{1/2}$  для образца БС-7 (по данным работы [11])

персности исходного ОДМС; во-вторых, в результате образования три-блочных макромолекул типа АВА вместо полиблочных  $(AB)_n$ . Этому также благоприятствует микрорасслоение (образование микрофаз) в процессе синтеза, обусловленное ограниченной термодинамической совместимостью ПДМС и ПФССО. Неоднородность по составу подтверждается результатами анализа состава полученных фракций методами ЯМР<sup>Н</sup> и ГПХ, приведенными в табл. 2. Расчет соотношения блоков производился из площадей под элюентными кривыми фракций, содержащих звенья Д и Т, и «стандarta», в качестве которого использован ПФССО, содержащий 100% фенилсиликсановых звеньев [6]. Для анализа брали равные объемы одинаковой концентрации. Получено достаточно хорошее совпадение результатов обоих методов (табл. 2; рис. 2). Из рис. 2 видно, что хроматограммы некоторых фракций бимодальны. Эти результаты подтверждают предположение о неоднородности по составу изучаемых образцов.

Как видно из последней графы табл. 1, большинство фракций теряли растворимость после высушивания в вакууме. Исключение составляют полимеры БС-7 и БС-8, содержащие наименьшее количество незаконденсированных групп ОН. Полимер БС-7 получен через стадию дополнительной конденсации, вследствие этого имеет более низкое содержание групп ОН (табл. 2). Поэтому вероятной причиной потери растворимости части фракций в процессе высушивания их в вакууме может быть межмолекулярная доконденсация по группам ОН. В связи с этим для более детального исследования гидродинамических и конформационных свойств были выбраны образцы БС-7 и БС-8, подчиняющиеся общей зависимости

$$[\eta] = 2,37 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,88}$$

Экспонента  $a$  в этом уравнении равна 0,88. В тех же условиях для ПДМС она составляет 0,79 [7], а для ПФССО лежит в интервале 0,9–1,46 [2]. Величина параметра  $a$ , а также значительное количество незаконденсированных групп ОН свидетельствуют о существенной дефектности полициклического блока в блок-сополимере.

Оценка среднеквадратичных размеров с использованием различных уравнений [8–10] показала (рис. 3–5), что наиболее применимы в данном случае уравнение, полученное в работе [10], и уравнение Ямакава–Фужди, модифицированное Богданецким [11],

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = \frac{K}{P_\infty A_0} \left( \frac{M_L}{A} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{KM_L}{3\pi A_0} \left( \ln \frac{A}{d} - 1,05 \right) \quad (1)$$

$$(M^{1/2}/[\eta])^{1/2} = [\Phi_0(\bar{h}_0^2/M^2)]^{1/2} [1 + b(\bar{h}_0^2/M^{1/2}) M_L/M^{1/2}] \quad (2)$$

Нелинейная зависимость  $M^2/[\eta] - \ln M$  даже в области достаточно низких ММ (рис. 3) также указывает на гибкость цепей исследованных полимеров [8]. Об этом же свидетельствует график зависимости  $M/[\eta] - M^{1/2}$  (рис. 4, кривая 1) [9]. Параметры жесткости  $\bar{h}_0^2/M$ , рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимостей, построенных по уравнению (1) [10] для БС-7, ПДМС и ПФССО равны соответственно 0,46; 0,85; 1,87. Расчет величины сегмента Куна и диаметра цепей для исследованных блок-сополимеров невозможен, так как для расчета этих величин необходимы сведения о структуре макромолекул. Сравнение величин конформационного параметра  $\bar{h}_0^2/M$  (рис. 4) и совокупность всех полученных данных согласуется с предположением о том, что блоки ПФССО представляют собой незавершенные полициклические фрагменты с различной степенью «дефектности».

Авторы выражают благодарность А. М. Щукерману, Е. А. Бондаревской, Г. М. Петровой, А. Г. Сироткиной за определение групп ОН химическим методом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1964. С. 55.
2. Твердохлебова И. И., Ларина Т. А. // Успехи химии. 1975. Т. 64. № 2. С. 367.
3. Жданов А. А., Завин Б. Г., Рабкина А. Ю., Левин В. Ю. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 328.
4. Ларина Т. А., Волкова Р. В., Рабкина А. Ю. // Тез. докл. XXII Конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 149.
5. Рабкина А. Ю., Заманский А. А. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Рига, 1986. С. 34.
6. Андрианов К. А., Жданов А. А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954. № 6. С. 1033.
7. Андрианов К. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Перцова Н. В., Темниковский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1816.
8. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1571.
9. Hearst J. E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 5. P. 1506.
10. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лавренко Е. Б., Емельянов В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
11. Bohdanetsky M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1483.
12. Завин Б. Г., Жданов А. А., Рабкина А. Ю., Левин В. Ю., Кеачев Ю. П., Мартирополов В. А. А. с. 1137099 СССР. // Б. И. 1985. № 4. С. 77.

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

Поступила в редакцию  
16.II 1987

#### HYDROLYTIC COCONDENSATION OF (ORGANOCHLORSILYL)OLIGODIMETHYL SILOXANE AND PHENYLTRICHLORSILANE

Larina T. A., Tverdokhlebova I. I., Pavlova S.-S. A.,  
Rabkina A. Yu., Strelkova T. V., Zavin B. G., Zhdanov A. A.,  
Tsyryapkin V. A., Pupynina S. O.

#### Summary

Products of hydrolytic cocondensation of tetrafunctional oligodimethyl siloxane and phenyltrichlorsilane have been studied. In various conditions of synthesis the obtained block copolymers have multimodal, bimodal or monomodal distribution. Block copolymers fractions are compositionally heterogeneous. The constants of the Mark-Kuhn-Hawkins equation have been determined for benzene solution at 20°.