

УДК 541.64:547.1'128

Н. Г. Василенко, Л. М. Тартаковская, Т. М. Бабчиницер,
Н. В. Ермилова, А. А. Жданов

О СВОЙСТВАХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИФЕНИЛТОЛИЛСИЛОКСАНОВ

Полимеризацией фенилтолилциклотрисилоксанов получены полимеры с различным соотношением дифенил-, фенилтолил- и дитолилсилоксаповых звеньев в макромолекуле. Показано, что при увеличении числа толильных заместителей улучшается растворимость, уменьшается температура размягчения полимера. Рост прочности пленок в сочетании с повышением способности к переходу из аморфного изотропного в ориентированное кристаллическое состояние достигает максимума у средних членов ряда с последующим ее снижением при переходе к однородному обрамлению силоксанового скелета макромолекулы. Полимеры *m*-толильного ряда превосходят *n*-толильные аналоги по растворимости и способности к аморфизации.

Ранее [1] было показано, что замена одной фенильной группы в молекуле гексафенилциклотрисилоксана (**ГФЦС**) на *n*- или *m*-толильную позволяет получить линейные полидиарилсилоксаны, имеющие как и полидифенилсилоксан (**ПДФС**) высокую степень кристалличности, но обладающие в отличие от **ПДФС** рядом новых свойств: способностью растворяться при низких температурах в таких растворителях как толуол, хлороформ, CCl_4 и образовывать ориентирующиеся пленки. Интересно было проследить за изменением свойств полидиарилсилоксанов по мере накопления в макромолекулах толильных групп.

Полимеры с различным числом фенильных и толильных групп были получены полимеризацией или сополимеризацией соответствующих фенилтолилциклотрисилоксанов по методике, описанной ранее [1, 2]. В качестве катализатора использовали α, ω -[ди(калийокси)](фенил) (*n*-толил) силоксан в виде 0,25 н. раствора в толуоле. Исходные мономеры и свойства полученных полимеров представлены в таблице.

Синтезированные полимеры представляют собой порошки или асбесто-видные вещества, хорошо растворимые (иногда при кипячении) в органических растворителях (толуол, хлороформ). Увеличение числа толильных групп приводит к улучшению растворимости, при этом полимеры с *m*-толильными заместителями растворяются лучше, чем с *n*-толильными. Интересно отметить, что растворимость полимеров с *n*-толильными заместителями сохраняется вплоть до соотношения фенильных и *n*-толильных групп в исходных мономерах, равного 13 : 1 (таблица, полимер V). Полимеры II, V и VII в растворах толуола в широком диапазоне концентраций (0,5–12%) при комнатной температуре образуют студни. Полимеры II–V и VII–XI образуют пленки из растворов толуола или хлороформа; полиди(*n*-толил) силоксан, аналогично **ПДФС**, пленок не образует.

Термомеханический анализ пленок синтезированных полимеров (рис. 1, 2), отлитых из 5%-ных растворов толуола или хлороформа и высушенных при комнатной температуре при атмосферном давлении, а затем в вакууме до постоянного веса, проведенный методом постоянного нагружения при нагрузке $8 \cdot 10^2$ МПа, со скоростью нагревания 5 град/мин, выявляет довольно сложную картину изменения деформации с ростом температуры, которая не может быть однозначно интерпретирована без дополнительных исследований. Тем не менее сравнение термомеханических криевых показывает, что полимеры с *m*-толильными группами (рис. 1) имеют

Свойства поли(фенил)(толил)силоксанов

Исходные мономеры	Соотн. групп Ph : Tol в мономерах	Полимеры	Структура полимера	$\eta_{уд}$	Прочность на разрыв
<chem>Ph2SiOPh2SiOPh2SiO</chem>	6 : 0	I	Кристаллическая	—	Не образует пленки
<chem>Ph2SiOPh2SiOPhn-TolSiO</chem>	5 : 1	II	»	0,80	Хрупкое разрушение при $\sigma < 0,2$ МПа
<chem>Ph2SiOPh2SiOn-Tol2SiO</chem>	2 : 1	III	»	—	То же
<chem>Phn-TolSiOPhn-TolSiOPhn-TolSiO</chem>	1 : 1	IV	»	0,95	»
<chem>Ph2SiOPh2SiOPh2SiO</chem> <chem>Ph2SiOPh2SiOPhn-TolSiO</chem>	13 : 1	V	»	—	—
<chem>n-Tol2SiOn-Tol2SiOn-Tol2SiO</chem>	0 : 6	VI	»	—	Не образует пленки
<chem>Ph2SiOPh2SiOPhn-TolSiO</chem>	5 : 1	VII	»	0,89	Хрупкое разрушение при $\sigma < 0,2$ МПа
<chem>Ph2SiOPh2SiOm-Tol2SiO</chem>	2 : 1	VIII	»	1,0	То же
<chem>Ph2SiOm-Tol2SiOm-Tol2SiO</chem>	1 : 2	IX	Мезоморфная	1,25	$\sigma = 2,5$ МПа, $\varepsilon = 130\%$
<chem>Ph2SiOPh2SiOPh2SiO</chem> <chem>m-Tol2SiOm-Tol2SiOm-Tol2SiO</chem>	1 : 2	X	»	1,21	$\sigma = 3,5$ МПа, $\varepsilon = 13\%$
<chem>m-Tio2SiOm-Tio2SiOm-Tol2SiO</chem>	0 : 6	XI	Кристаллическая	1,01	Хрупкое разрушение при $\sigma < 0,2$ МПа

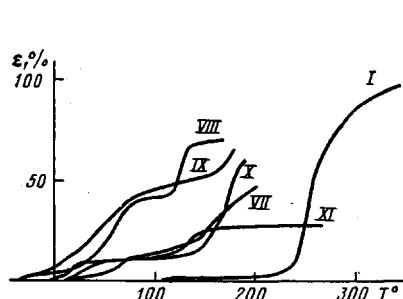


Рис. 1

Рис. 1. Термомеханические кривые поли(фенил(*m*-толил) силоксанов. Здесь и на рис. 2, 5 цифры у кривых соответствуют обозначению полимеров в таблице; для полимера I термомеханическая кривая получена при давлении 0,08 МПа

Рис. 2. Термомеханические кривые поли(фенил) (*n*-толил) силоксанов

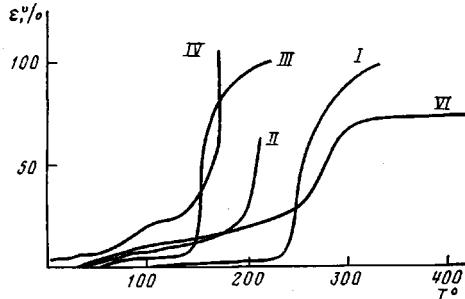


Рис. 2

более низкие температуры размягчения и более высокий уровень деформации, чем полимеры с *n*-толильными группами (рис. 2). При этом для полимеров *n*-толильного ряда наблюдается вначале снижение температур размягчения с увеличением числа толильных групп, а при переходе к однородному ди(*n*-толильному) обрамлению у атомов кремния температура размягчения вновь повышается и становится выше, чем у ПДФС. Аналогичная картина наблюдается для полимеров *m*-толильного ряда с той разницей, что при переходе к ди(*m*-толильному) обрамлению не наблюдается роста температуры размягчения.

Изучение прочностных свойств полимеров проводилось на разрывной универсальной машине (РУМ), разработанной в МГГИ им. В. И. Ленина, при скоростях 10–100 мм/мин на микрообразцах размером 2×10 мм. Было найдено, что наиболее прочным и эластичным является полимер IX. Так, для полимеров II–IV, VII, VIII и XI вне зависимости от скорости деформирования наблюдается хрупкое разрушение при нагрузке менее 0,2 МПа, а образец полимера IX разрушается при нагрузке 2,5 МПа при скорости деформирования 10 мм/мин и деформация разрушения составляет 130% (рис. 3). Интересно отметить, что полимер аналогичного состава (таблица, полимер X), полученный сополимеризацией двух циклов гексафенил- и гекса(*m*-толил) циклотрисилоксанов в соотношении 1:2, обладает другими свойствами, а именно более низкой деформируемостью и меньшей эластичностью. Разрушение образца полимера X происходит при нагрузке 3,5 МПа при скорости деформирования 10 мм/мин и деформация разрушения составляет 13% (рис. 3). Кроме того, полимер X характеризуется большей упорядоченностью структуры, образующейся в процессе синтеза по сравнению с полимером IX (таблица).

Характер зависимости напряжение – удлинение для образцов полимера IX (рис. 3) при разных скоростях деформирования и разных температурах свидетельствует о том, что деформация носит не упругий, а высокоэластический характер и обусловлена также и вынужденной высокоэластической деформацией. При растяжении этого образца при деформации 20% начинается образование шейки и на кривой деформация – напряжение наблюдается образование горизонтального участка, что свидетельствует об ориентационном упорядочении. Очевидно, для этого участка характерна высокая степень упорядоченности структуры. Как будет показано ниже, это подтверждается структурными исследованиями.

Полученные данные показывают, что наблюдается определенная закономерность изменения физико-химических свойств при увеличении числа толильных групп в макромолекуле: вначале происходит нарастание таких характеристик, как растворимость, эластичность пленок, аморфизуемость, а затем при переходе к однородному обрамлению у атома кремния эти свойства исчезают у *n*-толильных производных или проявляются в меньшей степени у *m*-толильных.

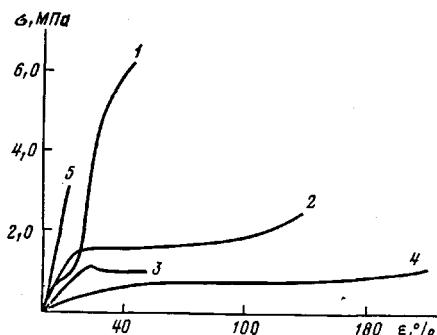


Рис. 3

Рис. 3. Кривые напряжение – деформация полимеров IX (1–4) и X (5) при $T=20$ (1, 2, 5), 60 (3) и 150° (4) и $v=100$ (1, 3) и 10 мм/мин (2, 4, 5)

Рис. 4. Электронная микрофотография кристаллов поли[ди(*n*-толил)]силооксана



Рис. 4

Найденные закономерности могут быть связаны как с особенностями химического строения макромолекул, так и с различием физической структуры. Поскольку ранее было показано [3], что для ряда *n*-толильных производных изменение физико-химических свойств во многом определяется влиянием химического строения на способность к кристаллизации, целесообразно было провести структурное исследование также и в ряду полимеров с *m*-толильными заместителями. Кристаллизация изучалась методами рентгеновской и электронной дифракции и электронной микроскопии. Рентгеновские исследования проводили на порошках и пленках на приборе «Дрон-1» ($\text{Cu}K\alpha$ -излучение). Для электронной микроскопии использовали просвечивающий микроскоп «Тесла-540». В этом случае образцы готовили в виде тонких изотропных и ориентированных пленок и монокристаллов из раствора.

Результаты изучения структуры полимеров, полученных с замещением одной или трех фенильных групп на *n*-толильные в исходном ГФЦС, подробно представленные в работе [3], показали, что в отличие от незамещенного ПДФС *n*-толилпроизводные могут быть получены как в частично кристаллическом, так и в аморфованном состоянии, причем замещенные в процессе реакции полимеры можно аморфизовать путем осаждения из раствора в толуоле, а затем снова закристаллизовать путем отжига или при медленном испарении растворителя при отливе пленок. Способность к аморфизации возрастает с накоплением *n*-толильных заместителей.

В настоящей работе выявлено, что при полном замещении всех фенильных групп на *n*-толильные полимер вновь, как и ПДФС теряет способность к аморфизации. При этом из разбавленного (~2%) раствора в толуоле в условиях очень медленного охлаждения от температуры кипения до комнатной (в течение 5 ч) удается получить кристаллы слоистого строения, микрофотография которых представлена на рис. 4.

Закономерности кристаллизации *m*-толильных производных в целом аналогичны таковым для *n*-толилзамещенных полимеров. На рис. 5 приведены дифрактограммы серии полимеров (таблица, полимеры VII, VIII, IX, XI), полученных полимеризацией фенилтолилциклотрисилооксанов с одной, двумя, четырьмя и шестью *m*-толильными группами. Анализ этих данных показывает, что характер дифракционной картины не изменяется при замене *n*-заместителей на *m*-заместители: на всех графиках наблюдаются две группы рефлексов – в области $2\theta=8-9^\circ$ и $2\theta=18-24^\circ$. В первой области в кристаллических образцах имеется два-три рефлекса, которые сливаются в один интенсивный и узкий рефлекс при аморфизации образцов путем осаждения из раствора. Вторая группа рефлексов у кристаллических образцов содержит несколько максимумов, а при аморфизации в этой области наблюдается гало с центром $2\theta=21^\circ$.

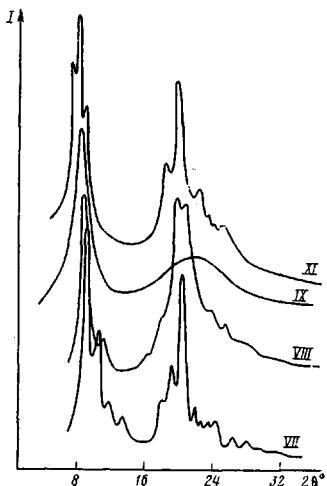


Рис. 5

Рис. 5. Дифрактограммы поли(фенил) (*m*-толил) силоксанов VII, VIII, IX, XI

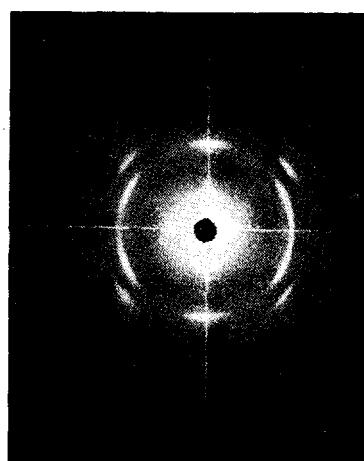


Рис. 6

Рис. 6. Рентгенограмма ориентированной кристаллической пленки полимера IX

При сопоставлении кривых обнаруживается, что при увеличении числа *m*-толильных групп от одной до четырех в исходных циклотрисилоксанах упорядоченность полученных полимеров падает до мезоморфной структуры (рис. 5, полимеры VII–IX). Затем в полимере, содержащем только *m*-толильные группы, вновь появляется высокая способность к кристаллизации в процессе синтеза (рис. 5, полимер XI), причем в первой области наблюдается максимальное число рефлексов. Исследованные полимеры отличаются по способности к взаимным переходам от упорядоченного к аморфованному состоянию. Так, при наличии в исходном мономере одной *m*-толильной группы образующийся кристаллический полимер VII может быть аморфован при переосаждении из растворителя после кипячения, а затем вновь закристаллизован при отжиге или в процессе отлива пленки.

Следующий менее упорядоченный после синтеза полимер VIII, полученный из циклосилоксана, содержащего две *m*-толильные группы, еще легче аморфизуется, однако его труднее закристаллизовать. Пленки этих полимеров обладают низкой эластичностью. Полимер IX, полученный из циклосилоксана, содержащего четыре *m*-толильные группы, представляет собой после синтеза асбестоподобное вещество и образует из растворов в толуоле или хлороформе прочную пленку, для которой характерно трехчетырехкратное одноосное растяжение. Отжиг ее в растянутом состоянии приводит к получению высокоориентированной кристаллической структуры, что демонстрируется на текстуррентгенограмме (рис. 6). Последний член этого ряда высококристаллический порошкообразный поли[ди(*m*-толил)] силоксан вообще не удается аморфовать указанным способом, а полученная из него пленка не обладает эластичностью. Таким образом, при *m*-толильном обрамлении, как и в случае *n*-толильного, регулярность химического строения цепи способствует образованию высококристаллической структуры.

В целом при большом сходстве закономерностей кристаллизации в изученных рядах *m*-толилзамещенные полимеры более легко аморфизуются, чем *n*-толильные аналоги, а с точки зрения физико-химических характеристик они обладают повышенной растворимостью, более низкой температурой размягчения и образуют более эластичные пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Жданов А. А., Тартаковская Л. М., Василенко Н. Г., Бабчиницер Т. М., Казарян Л. Г., Ициксон Л. Б., Филиппов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 300.
2. Жданов А. А., Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Василенко Н. Г. // Высокомолек. соед. 1985. Т. 27. № 10. С. 2090.
3. Babchinitzer T. M., Kazaryan L. G., Tartakovskaya L. M., Vasilenko N. G., Zhdanov A. A., Korshak V. V. // Polymer. 1985. V. 26. P. 1527.

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

Поступила в редакцию
26.01.1988

N. G. Vasilenko, L. M. Tartakovskaya, T. M. Babchinitser,
N. V. Yermilova, A. A. Zhdanov

ON PROPERTIES OF LINEAR POLYPHENYLTOLYLSILOXANES

Summary

Polymers having various ratios of diphenyl-, phenyltolyl- and ditolylsiloxane units in the chain have been obtained by polymerization of phenyltolylcyclotrisiloxanes. An increase of the number of tolyl substituents results in improving of solubility, decrease of the softening temperature of a polymer. An increase of the films strength in combination with enhancing of the capacity to the transition from the amorphous isotropic state into the oriented crystalline one attains a maximum for the mean members of a set with subsequent decrease for transition to homogeneous bordering of the siloxane backbone. Polymers of the *m*-tolyl range have the higher solubility and capacity to amorphization than their *p*-tolyl isomers.