

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган С. И., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 719.
2. Soh S. K., Sondberg D. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 1299.
3. Будгов В. П., Коган С. И., Подосенова Н. Г. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 4. С. 883.
4. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. Л., 1965. 295 с.
5. Stickler M., Panke D., Hamilec A. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 9. P. 2243.
6. Balke S. T., Hamilec A. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1973. V. 17. P. 906.
7. Voquinico J. S. T., Brooks W. // Makromolek. Chem. 1983. В. 184. № 8. S. 1623.
8. Ревнов Б. В., Барсуков И. А., Будгов В. П., Подосенова Н. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 25. № 7. С. 488.
9. Арулин В. И., Ефимов Л. И. // Тр. по химии и технологии. Горьк. гос. ун-та. 1970. Вып. 2. С. 74.
10. Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 23. № 1. С. 43.
11. Будгов В. П., Ревнов Б. В., Подосенова Н. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 263.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
07.05.90

Ленинградский институт  
машиностроения

УДК 541.64 : 547.1'128

© 1991 г. И. А. Инаридзе, О. В. Мукбаниани, В. А. Ачелашвили  
В. Ю. Левин, Л. М. Хананашвили

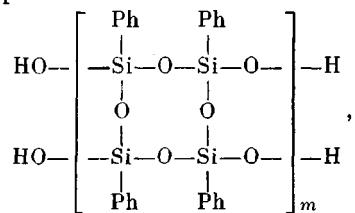
### ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ СО СПИРОАТОМАМИ КРЕМНИЯ И ТИТАНА В ЦЕПИ

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации олигофенилсилесквиоксанов с гидроксильными группами на концах (олиготетролов) с  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  и  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  синтезированы лестничные полифенилсилоксаны со спироатомами кремния и титана в цепи. Термомеханическим, рентгеноструктурным и термогравиметрическим анализами полученных полимеров установлено, что при одной и той же длине олигофенилсилесквиоксанового фрагмента замена спироатома кремния на титан существенно не влияет на физико-химические свойства спиролестничных полимеров.

В литературе имеются сведения о полимерах, содержащих моноциклические силесквиоксановые звенья между спироатомами кремния [1–3] и титана [4] в цепи. Однако отсутствуют данные о полимерах, содержащих олигоциклические силесквиоксановые фрагменты со спироатомами кремния и титана в цепи.

С целью синтеза подобных полимеров нами исследована гетерофункциональная конденсация (ГФК) олиготетролов с различной степенью полимеризации с четыреххлористым кремнием, тетраэтоксисилиланом и тетрабутоксититаном при равномольном соотношении исходных компонентов.

Исходные олиготетролы



где  $m = 5–46$  получали гомофункциональной термической поликонденсацией 1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетрафенилциклотрасилоксана в то-

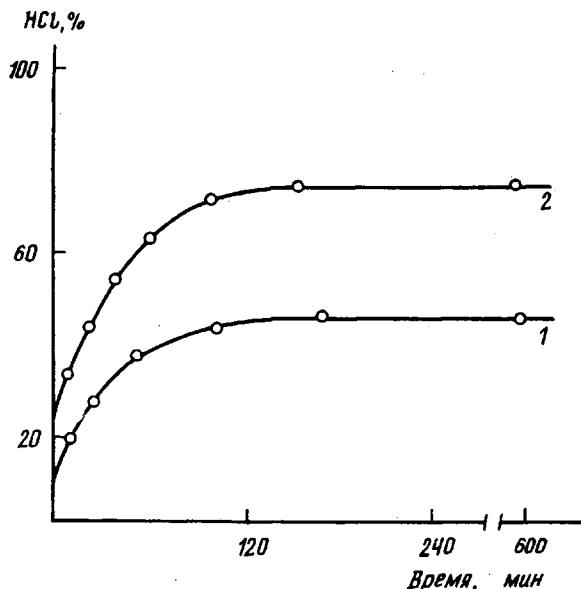


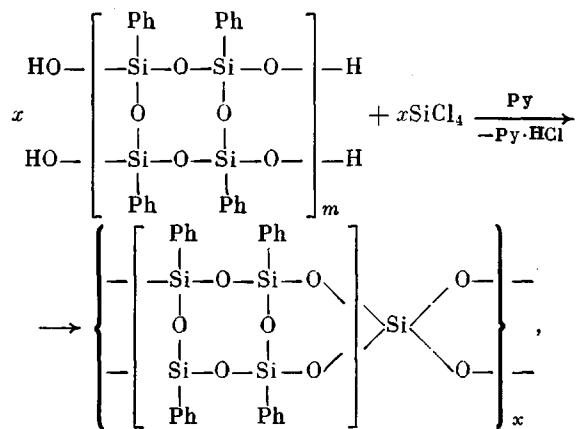
Рис. 1. Зависимость количества выделяющегося HCl от времени при взаимодействии олиготетролов II (1) I (2) с SiCl<sub>4</sub> без акцептора

луоле по методике [5]. Полученные продукты переосаждали из толуольного раствора метанолом. Известно [6], что при этом образуются олигофенилсилесквиоксаны с *цис-анти-цис*-тактической структурой молекул.

Об этом свидетельствуют и ИК-спектры, где для асимметричных валентных колебаний SiOSi-связей в области 1000–1200 см<sup>-1</sup> наблюдается широкая полоса поглощения с одним максимумом при 1145 см<sup>-1</sup>.

Реакцию ГФК олиготетролов с SiCl<sub>4</sub> без акцептора проводили при комнатной температуре. На рис. 1 представлена зависимость глубины протекания реакции поликонденсации от времени. При взаимодействии олиготетрола (*m* = 5) с SiCl<sub>4</sub> без акцептора глубина конверсии по HCl за 2 ч составляет ~71%, в то время, как при ГФК олиготетрола (*m* = 10) с SiCl<sub>4</sub> конверсия за тот же промежуток времени не превышает 43%. Значения  $\eta_{UD}$  продуктов ГФК невелики (0,07–0,09).

С целью повышения конверсии ГФК олиготетролов с SiCl<sub>4</sub> мы использовали акцептор HCl — пиридин и реакционную смесь подогревали до кипения растворителя. В этом случае глубина ГФК увеличивается и реакция протекает по схеме



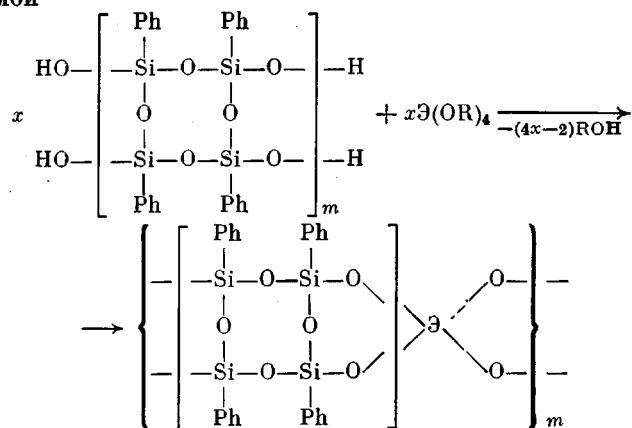
где *m* = 5 (I), 10 (II), 15 (III), 20 (IV), 46 (V).

**Выход и некоторые физико-химические характеристики спиролестничных полимеров**

Полимер	Выход, %	$\eta_{\text{уд}}$ 1%-ного раствора в толуоле	Температура 5%-ной потери в весе, °C
I	80,8	0,11	—
II	83,4	0,12	415–420
III	86,3	0,12	—
IV	86,7	0,13	445–450
V	89,6	0,14	435–440
VI	78,4	0,11	445–450
VII	80,1	0,12	—
VIII	83,6	0,12	—
IX	85,9	0,12	—
X	88,1	0,14	—

Полимеры с аналогичной спиролестничной структурой синтезировали и реакцией ГФК олиготетролов с тетраэтооксисалоном, а для получения полимеров со спироатомом титана проводили ГФК с тетрабутооксититаном. В обоих случаях реакцию осуществляли в блоке. На начальной стадии для образования гомогенной смеси в реакционную массу вводили небольшое количество безводного толуола и при перемешивании пропускали инертный газ. Реакционную смесь подогревали до 80–100°, после чего вакуумировали при 120–150° и давлении 133 Па до достижения постоянного значения вязкости. Полученные полимеры после переосаждения их из толуольного раствора метанолом являются белыми или желтыми твердыми хрупкими продуктами, хорошо растворимыми в различных органических растворителях;  $\eta_{\text{уд}} = 0,11–0,14$ .

Реакцию между олиготетролами и  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  или  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  можно представить схемой



$\mathcal{E} = \text{Ti}$ ,  $\text{R} = \text{Bu}$ ,  $m = 5$  (IV), 10 (VII), 15 (VIII), 20 (IX), 46 (X); обозначения полимеров с  $\mathcal{E} = \text{Si}$  такие же как и выше (I–V).

Выход и некоторые физико-химические характеристики полученных спиролестничных полимеров приведены в таблице.

В ИК-спектрах синтезированных полимеров в области асимметричных валентных колебаний  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связей наблюдается широкая полоса поглощения с одним максимумом при  $1145 \text{ cm}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что в полученных полимерах сохраняется *цис-анти-цис*-тактическая структура фенилсилесквиоксанов. Данные полимеры отличаются от аналогичных полимеров, содержащих олигофенилсилесквиоксановые фрагменты с *цис-синдиотактической* структурой, в ИК-спектре которых для асимметричных валентных колебаний  $\text{SiOSi}$ -связей в области  $1000–1200 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается раздвоение с максимумами при  $1045$  и  $1135 \text{ cm}^{-1}$  [7].

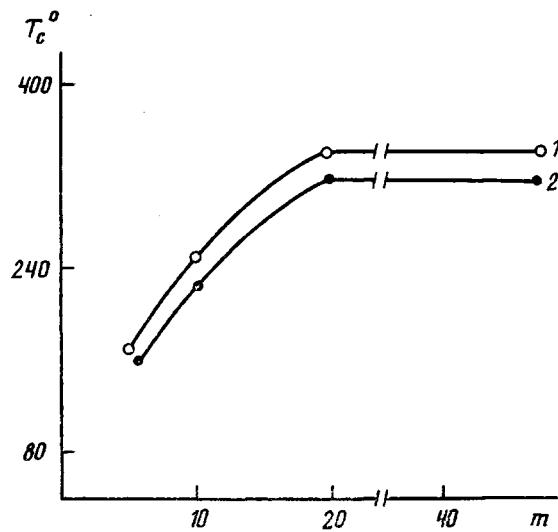


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования спиролестничных полимеров от длины фенилсилесквиоксанового фрагмента для полимеров со спироатомами кремния (1) и титана (2)

В ИК-спектрах полимеров имеются также полосы поглощения для связей Si—Ph при  $1430\text{ cm}^{-1}$ , C—C бензольного кольца при  $1610\text{ cm}^{-1}$  и C—H бензольного кольца в области  $2990$ — $3080\text{ cm}^{-1}$ . Кроме того, в полимерах со спироатомами титана наблюдается полоса поглощения для связи Si—O—Ti при  $940\text{ cm}^{-1}$ .

Проведено фракционирование спиролестничного полимера V. Молекулярные массы фракций  $M_{SD}$  найдены из измерения констант седиментации  $S_0$  и диффузии  $D_0$ .

Фракция, №	1	2	3	4	5
Весовая доля фракции, %	5,2	7,4	16,7	24,4	46,3
$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	112	79,4	58,5	46,7	25,6

Для полимеров в области молекулярных масс от  $1,9 \cdot 10^4$  до  $15 \cdot 10^4$  получены зависимости

$$[\eta] = 1,96 \cdot 10^{-4} M^{0,55}, \quad S_0 = 3,16 \cdot 10^{-15} M^{0,48}$$

$$D_0 = 2,32 \cdot 10^{-4} M^{-0,52}$$

Проведено термомеханическое исследование синтезированных полимеров. На рис. 2 приведена зависимость температуры стеклования спиролестничных полимеров со спироатомами кремния и титана в цепи от длины олигофенилсилесквиоксанового фрагмента. Как видно, в обоих случаях с увеличением расстояния между спироатомами в полимерах возрастает температура стеклования, которая «запределяется» при длине олигофенилсилесквиоксанового фрагмента  $m = 20$ . Эти данные позволяют считать, что в ходе образования спиролестничных макромолекул возможно протекание и реакции неполной циклизации, что в свою очередь приводит к образованию дефектной структуры цепи, которая увеличивает ее подвижность.

Поскольку температура стеклования полимеров со спироатомами титана меньше температуры стеклования полимеров со спироатом кремния (при одном и том же значении  $m$ ), можно полагать, что и дефектность цепи в первом случае больше, чем во втором. Таким образом, в спиролестничных полимерах увеличение длины олигофенилсилесквиоксановых фрагментов способствует значительному повышению их температуры стеклования,

В то время как в полимерах с лестничными олигофенилсилоксановыми звеньями в диметилсилоксановой цепи рост длины лестничных фрагментов при постоянной длине диметилсилоксанового фрагмента приводит к незначительному увеличению температуры стеклования [8].

На дифрактограммах полимеров наблюдаются два дифракционных максимума в областях  $d_1 = 11,90-11,95 \text{ \AA}$  и  $d_2 = 4,4-4,5 \text{ \AA}$ . Причем следует отметить, что как длина олигофенилсилесквиоксанового фрагмента, так и замена спироатома кремния на титан существенно не изменяет межцепное расстояние в полимерах. В таблице приведены значения  $d_1$  для некоторых синтезированных полимеров. Там же сопоставлены данные ТГА спиролестничных полимеров. Как видно, увеличение длины олигофенилсилесквиоксановых фрагментов вызывает незначительное возрастание термоокислительной стабильности полимеров, при этом полимеры со спироатомами кремния (II) и титана (VII) характеризуются приблизительно одинаковой термоокислительной стабильностью. Для всех полимеров 5%-ные потери в весе наблюдаются в интервале температур 415—450°. Основной процесс термораспада протекает в области 550—730°; при 730° достигаются постоянные значения массы и остатка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К. А., Макарова Н. Н. А. с. 231813 СССР // Б. И. 1968. Т. 36. С. 82.
2. Андрианов К. А., Цветков В. Н., Витовская М. Г., Макарова Н. Н., Лавренко П. Н., Гармонова Т. И., Остапенко Э. П., Бушин С. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 12. № 12. С. 2746.
3. Макарова Н. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1971. С. 10.
4. Андрианов К. А., Клементьев И. Ю., Бабкина Н. А., Тихонов В. С. // Тр. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 1973. Т. 3. Вып. 2. С. 67.
5. Меладзе С. М. Дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1980. С. 155.
6. Твердохлебова И. И., Мамаева И. И., Павлова С.-С. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 23. № 9. С. 1971.
7. Волчек З. Б., Пуркина А. В., Никитин В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 28. № 6. С. 1203.
8. Khananashvili L. M., Mukbaniani O. V. // Makromolek. Chem. Suppl. 1984. № 6. Р. 77.

Тбилисский государственный  
университет им. И. Джавахишвили

Поступила в редакцию  
17.05.90

УДК 541.64 : 539.3

© 1991 г. Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов

#### ВЫНУЖДЕННАЯ ЭЛАСТИЧНОСТЬ И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В рамках термодинамики и модели свободного объема показано, что вынужденная эластичность стеклообразных полимеров определяется решеточным параметром Грюнайзена, отражающим ангармоничность межцепных колебаний и межмолекулярное взаимодействие, и долей флюктуационного свободного объема, замороженной при температуре стеклования.

Из фононной теории вынужденно-эластической деформации стеклообразных полимеров следует, что критическая деформация  $\varepsilon_b$ , соответствующая пределу вынужденной эластичности, обратно пропорциональна параметру Грюнайзена  $\gamma$ , характеризующему ангармонизм тепловых колебаний частиц

$$\varepsilon_b = 1/2\gamma \quad (1)$$