

что при подкислении наряду с ускорением процесса образования метиленовых мостиков ускоряется и реакция оксиметилирования первичных аминогрупп. Очевидно, что введение кислоты приводит к смене преобладающей реакции. Таким образом, данный случай является примером селективного кислотного катализа, причем это является необходимым условием получения ПМК.

Одновременно наблюдается быстрое падение концентрации параформа, а также фрагментов $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OC}$ и $\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (рис. 2, кривая 3). Если полагать, что последние реагируют с образованием метиленовых мостиков у третичного атома азота, то разветвления будут встречаться в линейных молекулах ПМК у каждого 13-го звена, что близко к оценке, сделанной в работе [5]. Таким образом, наиболее вероятное строение ПМК, образовавшегося к этому времени, соответствует молекулам, состоящим из пяти-шести мочевинных остатков с терминальными метилольными группами. Разветвления будут встречаться в каждой второй или третьей молекуле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 3850868 США // РЖХим. 1975. 18T44П.
2. Заявка 62-280212 Япония // РЖХим. 1989. 2Ф188П.
3. Staudinger H., Wagner H. // Makromolek. Chem. 1954. B. 12. S. 168.
4. Becher H. // J. Chem. Ber. 1956. B. 89. S. 1593.
5. Слоним И. Я., Яшина В. З., Горбунов В. Н., Алексеева С. Г., Урман Я. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 528.
6. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР – спектроскопия гетероцепенных полимеров. М., 1982. 240 с.
7. Виршпа З., Бжезинский Я. Аминопласти. М., 1973. 344 с.

Рубежанский филиал Днепропетровского химико-технологического института

Поступила в редакцию
25.12.90

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР

УДК 541.64:539.2:547.1'128

© 1991 г. Е. Г. Эренбург, С. Б. Долгоплоск, Л. М. Терентьева,
В. М. Савченко, А. Н. Генкин, Н. А. Петрова

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАН-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Исследована молекулярная и доменная структура полифенилсилесквиоксан-полисилоксановых блок-сополимеров, синтезированных методами гетерофункциональной конденсации олигофенилсилесквиоксана и диорганилполисилоксана с взаимореакционноспособными функциональными группами и гидролитической сополиконденсации фенилтрихлорилана с силоксановым олигомером. Макромолекулы исследованных сополимеров представляют собой высокомолекулярные полифункциональные структуры, в которых жесткие блоки с функциональностью, близкой к четырем, случайным образом соединены гибкими цепями. Макромолекулы сополимеров, полученные обоими способами, при одинаковых ММ имеют близкие как молекулярные, так и доменные структуры.

Полифенилсилесквиоксан-полисилоксановые блок-сополимеры (ПФПС) являются основой прочных эластичных термоморозостойких пленочных покрытий, обладающих высокой адгезией к металлическим и дру-

тим поверхностям, высокой газопроницаемостью и высокими диэлектрическими характеристиками.

Очевидно, что своеобразные свойства этих сополимеров различным образом связаны со сложной молекулярной структурой их макромолекул, в которых жесткие полифункциональные блоки лестничного строения (ПФССО) соединены гибкими полисилоксановыми цепями (ПДМС).

Между тем структура их практически не изучена. Нам известна лишь одна работа [1], посвященная исследованию молекулярной структуры подобных сополимеров, в которой, в частности, определены параметры жесткости макромолекул и сделан вывод о дефектности блоков ПФССО. Однако подход к исследованию ПФПС на основе теорий, справедливых для линейных макромолекул, не представляется оправданным. Даже идеальные (бездефектные) блоки ПФССО тетрафункциональны, и соответственно одной из важнейших характеристик структуры сополимеров (наряду с их молекулярной массой, составом, длиной блоков) является характер соединения этих блоков линейными цепями, определяющий разветвленность (полифункциональность) конечных структур, и трудно ожидать, что характер присоединений будет существенно отличаться от случайного.

В настоящей работе с этих позиций исследована молекулярная структура ПФССО – ПДМС сополимеров, синтезированных двумя методами: I – гетерофункциональной конденсацией соответствующих олигомеров, содержащих взаимоакционноспособные группы и II – гидролитической сополиконденсацией фенилтрихлорсилана с олигомером ПДМС.

С целью изучения молекулярной структуры образцов, синтезированных различными способами, для выделенных методом дробного осаждения фракций были получены гель-хроматограммы, определено содержание ОН-групп, среднечисленные молекулярные массы M_n и показатели преломления, что позволило оценить их функциональность и состав. Кроме того, в работе с помощью метода обращенной газовой хроматографии (ОГХ) получены некоторые характеристики доменной структуры изученных сополимеров.

Фракционирование проводили методом двукратного дробного осаждения этиловым спиртом из 2%-ного толуольного раствора; M_n измеряли на мембраниом осмометре «Wescan-230» в толуоле или (для фракций с $M_n < 5 \cdot 10^3$) на эбулиометре типа Рейя с 12-биспайной медно-константановой термошарой; гель-хроматографическую характеристику фракций получали на хроматографе фирмы «Du Pont» с двумя силикагелевыми колонками 60 и 1000 Å в ТГФ при концентрации 3 г/л, скорости элюирования 1 мл/мин и рефрактометрическом детектировании; показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-22, используя тонкие пленки, полученные из растворов, составы рассчитывали исходя из предположения об аддитивности показателей преломления¹ [2] и показателей исходных олигомеров $n_D^{ПДМС} = 1,406$, $n_D^{ПФССО} = 1,58$; содержание ОН-групп определяли по методу Чугаева – Церевитинова и функциональность f рассчитывали по соотношению

$$f = \frac{M_n \cdot \% \text{ OH}}{17 \cdot 100}.$$

Исследовали сополимеры, синтезированные методом I при соотношении звеньев $\text{PhSiO}_{1.5}$ и $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 8 : 25 (образцы 1 и 2), 1 : 5 (3) и образец, синтезированный методом II при соотношении звеньев 8 : 25 (4). Мольное соотношение олигомеров для образцов 1 и 2 составляет 4 : 1, для образца 3–2 : 1.

Полученные результаты представлены на рис. 1 и в табл. 1, где приведены также молекулярные характеристики исходных олигомеров.

¹ Результаты хорошо согласуются с данными УФ-спектроскопии. Важно, что значения долей фенилсодержащих звеньев являются самосогласованными, и величины, полученные для исходных образцов, разумными.

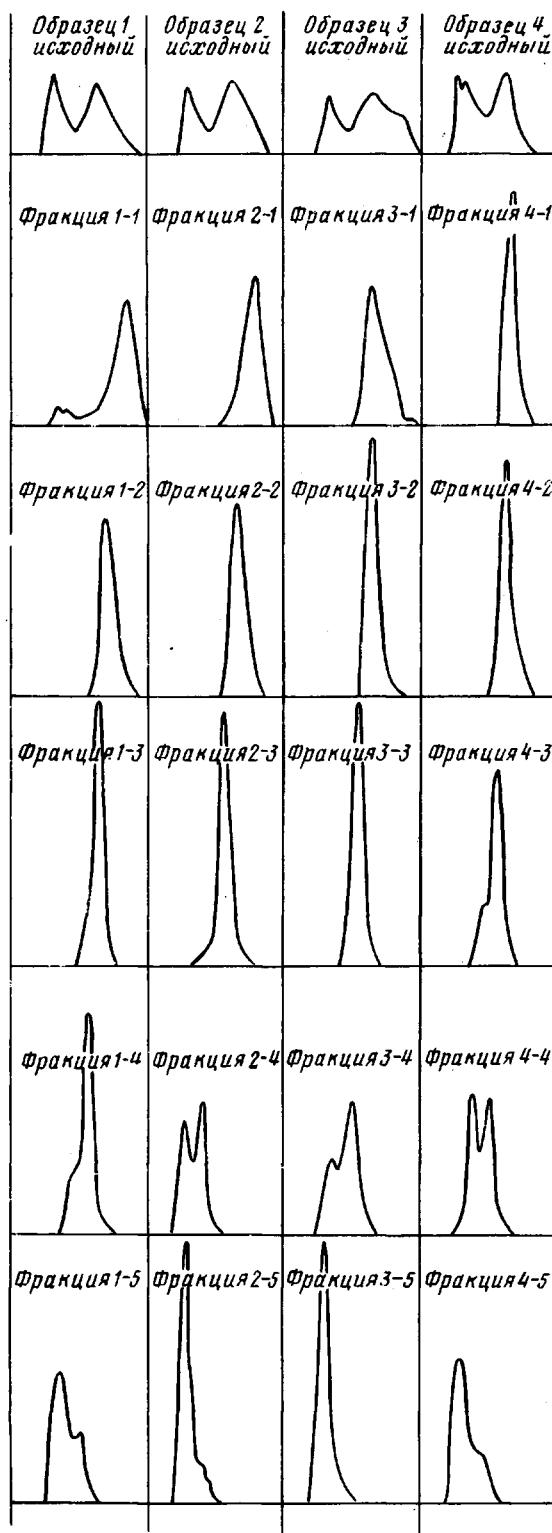


Рис. 1. Нормированные по площади хроматограммы образцов и их фракций. Время элюирования увеличивается справа налево

Таблица 1

Характеристики образцов и их фракций

| Образцы и фракции | Весовая доля | $M_n \cdot 10^{-3}$ | Содержание OH-групп, % | Функциональность | Показатель преломления | Доля фенолсодержащих звеньев |
|-------------------|--------------|---------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------------|
| ПФССО 1 | | 2,2 | 3,15 | 4,07 | 1,58 | 1 |
| ПФССО 2 | | 2,8 | 2,70 | 4,45 | 1,58 | 1 |
| ПФССО 3 | | 2,3 | 3,20 | 4,32 | 1,58 | 1 |
| ПДМС-1 и ПДМС-2 | | 15 | | | 1,406 | |
| ПДМС-3 | | 6 | | | 1,406 | |
| Образец 1 | 1 | 35 | | | | |
| Фракции: 1-1 | 0,174 | 170 | 0,096 | 10 | 1,459 | 0,36 |
| 1-2 | 0,328 | 76,4 | 0,16 | 7,2 | 1,440 | 0,23 |
| 1-3 | 0,163 | 36 | 0,23 | 4,9 | 1,455 | 0,34 |
| 1-4 | 0,056 | | | | 1,473 | 0,46 |
| 1-5 | 0,209 | 2,9 | 0,48 | 0,8 | | |
| Образец 2 | 1 | | | | 1,456 | 0,34 |
| Фракции: 2-1 | 0,208 | 160 | 0,08 | 7,6 | 1,438 | 0,21 |
| 2-2 | 0,312 | 50 | 0,18 | 5,5 | 1,441 | 0,24 |
| 2-3 | 0,130 | 39 | | | 1,457 | 0,35 |
| 2-4 | 0,208 | 16 | 0,18 | 1,8 | 1,489 | 0,57 |
| 2-5 | 0,142 | | | | | |
| Образец 3 | 1 | | | | 1,463 | 0,39 |
| Фракции: 3-1 | 0,505 | 170 | | | 1,451 | 0,31 |
| 3-2 | 0,152 | 46 | 0,26 | 7 | 1,456 | 0,34 |
| 3-3 | 0,061 | 31 | 0,35 | 6,3 | 1,463 | 0,39 |
| 3-4 | 0,182 | 18 | 0,41 | 4,3 | 1,483 | 0,53 |
| 3-5 | 0,100 | 2,1 | 0,82 | 1 | 1,543 | 0,94 |
| Образец 4 | 1 | 25 | 0,17 | 2,5 | 1,460 | 0,37 |
| Фракции: 4-1 | 0,08 | 72 | 0,15 | 6,4 | 1,428 | 0,15 |
| 4-2 | 0,11 | 64 | 0,17 | 6,4 | 1,434 | 0,18 |
| 4-3 | 0,22 | 39 | 0,19 | 4,6 | 1,453 | 0,32 |
| 4-4 | 0,39 | 17 | 0,23 | 2,3 | 1,474 | 0,47 |
| 4-5 | 0,21 | 4 | 0,39 | 0,9 | 1,480 | 0,51 |

Как следует из рис. 1, на хроматограммах исходных образцов помимо основного максимума присутствует дополнительный максимум в низкомолекулярной области, положение которого примерно соответствует положению максимума исходного ПФССО. Доля полимера, входящего в этот максимум, определенная по площадям под максимумами с учетом показателей преломления ПФССО и ПДМС, составила 10–15 мас. %. Справедливость оценки подтверждается количеством и составом низкомолекулярных фракций. Интересно отметить, что аналогичный максимум имеется и на хроматограмме образца, полученного методом II. Из представленных хроматограмм также следует, что в первых трех фракциях, составляющих 60–70% полимера, для образцов, полученных по способу I, и 40% для образца 4 низкомолекулярные макромолекулы, образующие дополнительный максимум на исходной хроматограмме, отсутствуют.

Сопоставление значений M_n и рассчитанных для этих фракций величин функциональности позволяет заключить, что они представляют собой разветвленные структуры со значительной степенью внутрицепной циклизации. Так, для наиболее высокомолекулярных фракций образцов 1 и 2 значения M_n достигают $1,6\text{--}1,7 \cdot 10^5$ при функциональности 8–10, что соответствует структуре, включающей $\sim 8\text{--}9$ силоксановых блоков (M_n исходного ПДМС $\sim 1,5 \cdot 10^4$) при ~ 3 внутренних циклах на молекулу в предположении о тетрафункциональности исходных ПФССО. Данное предположение

хорошо согласуется с результатами эксперимента. При этом содержание фенильных звеньев несколько превышает значение, соответствующее последовательному альтернативному присоединению блоков (M_n исходного ПФССО $\sim 2 \cdot 10^3$), т. е., по-видимому, в рассматриваемом процессе в какой-то степени имеет место реакция гомоконденсации по гидроксильным группам. Следует также иметь в виду, что фактически в исследованных образцах содержится заметное количество и более высокомолекулярных фракций (так как все определенные параметры являются среднечисленными). Вторые фракции этих образцов содержат в среднем три для более низкомолекулярного образца 2 и четыре для образца 1 силоксановых блока в молекуле при среднем количестве блоков ПФССО на молекулу, соответственно 6 и 9.

Для таких сравнительно простых структур легко рассмотреть возможные варианты соединения блоков бифункциональными цепями, приводящие к различным значениям функциональности. Учитывая, что исходный ПФССО имеет функциональность 4, и предполагая, что гомоконденсация блоков ПФССО не нарушает его лестничной структуры, получим для четырехблочных сополимерных макромолекул $f=4$ для правильной лестничной структуры, $f=12$ для линейной или крестообразной структур и $f=8$ для структур с одним внутренним циклом. Сравнение этих величин с экспериментально определенными показывает, что ни лестничная, ни линейная (или крестообразная) структуры не имеют преимущества. Экспериментальное значение f для второй фракции образца 1 близко к среднему по разным вариантам присоединения, как и следовало ожидать при случайному соединении блоков.

В образце, полученном по способу II, наиболее высокомолекулярная фракция имеет $M_n=7 \cdot 10^4$, что соответствует структуре, включающей ~ 4 силоксановых блока, и функциональность $f=6,4$, близкую к функциональности соответствующих фракций в образцах первого типа. Максимумы кривых распределения приходятся на область среднечисленных $M_n \approx (3-5) \cdot 10^4$ для образцов 1-3 и $(1,0-1,5) \cdot 10^4$ для образца 4, однако это различие связано, по-видимому, не с разницей в способах синтеза, а с разной глубиной реакции. Существенно, что, как видно из рис. 2, зависимость функциональности от ММ является общей для образцов, синтезированных обоими способами при одинаковом соотношении звеньев. Легко рассчитать, что отличие зависимости $f=F(M_n)$ для образца 3 связано с меньшей ММ используемого силоксанового блока. Близки и составы соответствующих фракций.

Таким образом, полученные данные показывают, что макромолекулы образцов, синтезированных разными методами, при одинаковых ММ имеют близкую структуру. В связи с этим следует предположить, что и при втором методе синтеза образуются блоки ПФССО структуры, близкой к лестничной. В согласии с этими данными находятся и результаты исследования доменной структуры.

Что касается низкомолекулярных фракций, обращает на себя внимание заметное увеличение в них содержания фенильных групп при одновременном уменьшении функциональности. При этом выделенные фракции, как правило, содержали макромолекулы, относящиеся к обоим максимумам исходных хроматограмм. В единственном случае, когда удалось выделить практически в чистом виде фракцию, относящуюся к низкомолекулярному максимуму (пятая фракция образца 3 не содержит высокомолекулярного плеча), доля фенилсодержащих звеньев в ней оказалась равной 94% при $f=1$. Доля этой фракции (10%) приблизительно равна доле низкомолекулярного максимума, определенной по площади пиков на исходной хроматограмме с учетом разности показателей преломления ПФССО и ПДМС. Низкомолекулярный пик на хроматограммах, следовательно, обусловлен наличием в образцах низкомолекулярных структур, обогащенных ПФССО, с большой степенью исчерпания ОН-групп. Они могут возникать, вероятно, как по реакции гомофункциональной конденсации, приводящей к образо-

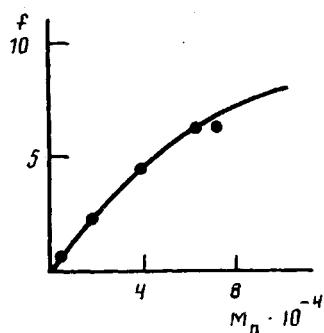


Рис. 2

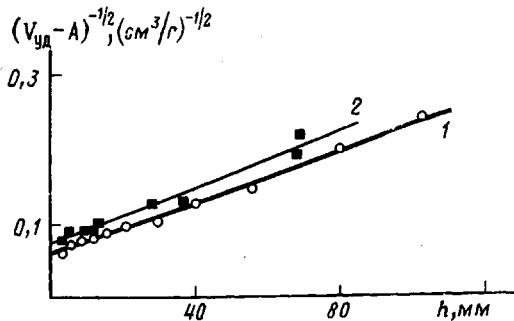


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость функциональности от M_n . Сплошная линия обобщает данные фракций образцов 1 и 2. Точки соответствуют фракциям образца 4

Рис. 3. Линеализированная форма зависимости удерживаемого объема n -гексана от высоты максимума пика для образцов 4 (1) и 2 (2)

ванию циклических сесквиоксановых структур, так и в результате внутримолекулярных реакций с низкомолекулярными фракциями полисилоксана [3].

Таким образом, сополимеры, синтезированные обоими методами, представляют собой смесь двух фракций. Основная фракция (~90% всего полимера), имеющая широкое распределение по ММ и составам, состоит из разветвленных полифункциональных макромолекул, в которых жесткие блоки структуры, близкой к лестничной, случайным образом соединены гибкими цепями. Вторая фракция представляет собой сравнительно низкомолекулярные образования ($M \sim 5 \cdot 10^3$) с высокой степенью истерпания OH-групп.

Определенная информация о морфологии синтезированных сополимеров была получена с помощью метода ОГХ. Применимость этого метода для изучения микрогетерогенной доменной структуры сополимеров основана на том, что удерживаемые объемы $V_{уд}$ сорбатов на колонках, содержащих в качестве неподвижной фазы сополимер, наряду с другими механизмами удерживания определяются также и адсорбцией на поверхности доменов.

Если изотерма адсорбции оказывается нелинейной, то это приводит к несимметричным пикам сорбатов, причем $V_{уд}$ максимумов таких пиков зависит от величины пробы. Ранее [4] был предложен метод оценки площади поверхности доменов из зависимости величин $V_{уд}$ от высот пиков h . Показано, что площадь поверхности доменов, приходящаяся на 1 см³ междоменной среды S_A , равна

$$S_A = \frac{k' \sigma N_A}{ABD},$$

где k' – чувствительность детектора для данного сорбата, например, для n -гексана $k' = 1,5 \cdot 10^{-10}$ моль/см³·мм (в настоящей работе использован в качестве детектора катарометр); σ – эффективная площадь сечения молекулы сорбата (для n -гексана $\sigma = 0,55 \cdot 10^{-14}$ см² [5]); N_A – число Авогадро; A, B, D – параметры линейной зависимости

$$(V_{уд} - A)^{-1/2} = B + Dh, \quad (1)$$

причем $A = \lim_{n \rightarrow \infty} V_{уд}$ характеризует растворимость сорбата в междоменной среде.

При изучении методом ОГХ сополимеров ПФССО и ПДМС оказалось, что пики даже таких инертных сорбатов, как насыщенные угле-

Таблица 2

Сравнение поверхностей доменов в 1 см³ для образцов сополимеров, синтезированных двумя способами

| Способ приготовления сополимера | Параметры уравнения (2) | | | $S_A, \frac{\text{см}^2}{\text{см}^3}$ |
|---------------------------------|-----------------------------------|---|--|--|
| | $A, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ | $B, \left(\frac{\text{см}^3}{\text{г}}\right)^{-\frac{1}{2}}$ | $D \cdot 10^3, \left(\frac{\text{см}^3}{\text{г}}\right) \text{мм}^{-1}$ | |
| I | 200 | 0,074 | 1,69 | 18 |
| | 200 | 0,057 | 1,70 | 24 |

водороды, имеют асимметричный вид с крутым передним и размытым задним фронтом. Аналогичная картина наблюдается и для случая использования в качестве неподвижных фаз ряда блок-сополимеров полиарилат — полисилоксанов, поликарбонат — полисилоксанов.

Все измерения проводили на ранее описанной хроматографической установке [4]. В качестве твердого носителя был применен инертон AW-DMCS, количество полимера в колонке составило 5% от веса твердого носителя. На рис. 3 представлены зависимости $V_{уд}(h)$ для *n*-гексана при использовании двух колонок, содержащих в качестве неподвижной фазы сополимеры, синтезированные двумя способами.

Как следует из данных табл. 2, параметры уравнения (1) для этих сополимеров весьма близки и соответственно близки величины площадей поверхности доменов.

Исходя из этого, по-видимому, можно говорить о близкой доменной структуре сополимеров, синтезированных гетерофункциональной конденсацией олигомеров и соконденсацией олигосилоксанов с фенилтрихлорсиланом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1476.
2. Voigt L. // Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J. N. Y., 1974. P. 111.
3. Щербакова Т. К., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П., Хачатуров А. С., Абраменко Е. Л. // Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1983. С. 41.
4. Генкин А. Н., Петрова Н. А., Евстигнеева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 23. № 2. С. 329.
5. Грег С., Синг К. // Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970. С. 82.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
02.01.91