

УДК 541.64.547.1'128.539.2

МЕЗОМОРФНЫЕ АЛКИЛФЕНИЛСИЛОКСАННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ¹

© 1995 г. С. В. Божко*, Л. М. Тартаковская*, Н. Н. Макарова*,
Ю. К. Годовский**, Е. В. Матухина*

* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

** Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 26.12.94 г.

Исследована анионная полимеризация фенил(алкил)циклотрисилоксанов, а также сополимеризация их с гексафенилциклотрисилоксаном в присутствии α,ω -ди(калийокси)полифенил(н-толил)силооксана при различных температурах. При 125°C и выше равновесие смещено в сторону процесса деполимеризации. Введение алкильных заместителей приводит к снижению $T_{\text{пл}}$ сополимеров по сравнению с полидифенилсилооксаном и расширяет температурную область их мезоморфного состояния. Изменение длины алкильного заместителя или содержания его в сополимере позволяет получить пленки с различными физико-химическими свойствами.

Линейные полиорганосилоксаны являются достаточно хорошо изученным классом полимеров, свойства которых зависят от природы органических заместителей у атома кремния. С увеличением длины алкильных заместителей у атома кремния при возрастании межмолекулярных взаимодействий имеет место возникновение мезоморфного состояния, область существования которого возрастает с увеличением длины алкильного заместителя [1 - 5]. Появление одно- или двумерного порядка в полидиалкилсилооксанах (ПДАЛС) не ведет к резкому увеличению прочностных свойств. С другой стороны, полидиарилсилооксаны (ПДАРС), в частности полидифенилсилооксан (ПДФС) обладает рядом свойств, свидетельствующих о резком увеличении внутри- и межмолекулярных взаимодействий, следствием чего являются высокие температуры плавления и изотропизации ($T_{\text{пл}} = 255^{\circ}\text{C}$), плохая растворимость в большинстве растворителей. Работ, посвященных синтезу и изучению свойств линейных ПДАРС, крайне мало. К настоящему времени различными авторами установлено, что ПДФС и ПДАРС с симметричным положением заместителей способны образовывать термотропную мезофазу [6, 7].

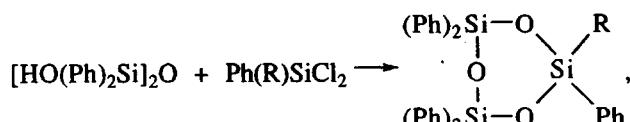
Ранее одним из авторов было показано, что модификация ПДФС различными гетерозвеньями [$n,m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}-$] приводит к существенному изменению свойств ПДФС [7, 8]; в частности, от числа толильных групп в обрамлении силоксановой цепи зависят пленкообразующие и

деформационные свойства полимера [7]. Проблему снижения жесткости и появления эластичности у ПДФС пытались решить путем введения заместителей в *пара*-положение фенильного кольца или заменой части заместителей на алкильные, однако, как показали результаты исследований, введение заместителей в фенильное кольцо не приводит к улучшению механических свойств. В противоположность этому введение алкильных заместителей в полимерную цепь увеличивает сегментальную подвижность ПДАРС, что вызывает снижение температур фазовых переходов [9].

Появление и существование упорядоченных образований после плавления при более низких температурах ПДАРС при сохранении достаточно сильных внутримолекулярных взаимодействий может открыть новые возможности для использования и переработки таких полимеров.

В данной статье представлены результаты модификации ПДАРС гетерозвеньями с алифатическими заместителями у атома кремния от этильного до гептильного.

Для синтеза полиалкилфенил(дифенил)силооксанов были получены циклотрисилоксаны со смешанными звеньями по методике, описанной ранее [10], в соответствии со схемой



где R = Et, n-Bu, n-Hex.

Выход неочищенных циклотрисилоксанов составлял 80 - 95%. Использование различных ме-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-04687) и Международного научного фонда (грант M71000).

тодов очистки органоциклоисилоксанов от примесей (перегонка, перекристаллизация, колоночная хроматография) показало, что наиболее эффективным методом является колоночная хроматография на силикагеле. Для каждого цикла подбраны условия элюирования по ТСХ. В качестве элюента использовали смесь растворителей хлороформ: гексан в соотношении 1 : 1. Выход циклов после очистки составлял 60 - 70%. В ИК-спектрах алкил-фенилциклотрисилоксанов после очистки отсутствует полоса поглощения в области 3400 - 3600 cm^{-1} , характерная для связи Si-OH. Строение и чистота полученных соединений подтверждены методами ПМР-, ЯМР ^{29}Si -, ИК-спектроскопии и ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД, колонка 1 × 0.002 м, твердая фаза инертон AW-HMD, жидкую фазу SE-30 (5%), температура термостата 300°C, скорость газа 2700 мл/ч.

В табл. 1 суммированы физико-химические константы n -алкилпентафенилциклотрисилоксанов.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Анионной полимеризацией алкилпентафенилциклотрисилоксанов (АФЦС) были получены соответствующие полип- n -алкилфенил(дифенил)силоксаны. В качестве катализатора использовали α,ω -дикалийоксиполифенил(*n*-толил)силиксан в растворе толуола. Концентрация катализатора составляла от 0.045 до 0.074% в пересчете на K^+ . Полимеризацию проводили в атмосфере очищенного аргона в массе. При изучении анионной полимеризации гексафенилциклотрисилоксана (ГФЦС) и фенил(толил)циклотрисилоксанов в присутствии силоксанолятов калия ранее было показано [11], что с самого начала в продуктах реакции присутствуют восьмичленные циклы, количество которых во времени увеличивается. Аналогичный характер протекания реакции наблюдается и в случае анионной полимеризации АФЦС.

С целью нахождения оптимальных условий получения ПАФС реакцией анионной полимеризации АФЦС с различной длиной n -алкильного заместителя было проведено изучение влияния температуры реакции. Температура реакции для каждого АФЦС подбиралась с учетом возможности влияния агрегатного состояния исходного мономера и фазового состояния образующегося полимера. На рис. 1 приведены зависимости изменения расхода мономера и образования полимера во времени для полиэтилфенил(дифенил)силиксана (ПЭФС). Как видно из данных рис. 1а, независимо от температуры реакции в интервале 115 - 140°C через 5 - 10 мин исходный мономер практически полностью вступал в реакцию; при 140°C равновесие резко сдвигается в сторону реакций деполимеризации.

Таблица 1. Физико-химические константы алкилпентафенилциклотрисилоксанов

| <i>R</i> | <i>T_{пл}</i> , °C | ν_{SiOSi} , cm^{-1} | Соотношение интегральных интенсивностей в ПМР-спектре $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_5} : \text{H}_R$ | |
|---------------------------------------|----------------------------|---|--|---------|
| | | | вычислено | найдено |
| C_2H_5- | 106 - 108 | 1030 | 5.0 | 5.08 |
| <i>n</i> - C_4H_9- | 89 - 92 | 1030 | 2.78 | 2.87 |
| <i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{13}-$ | 77 - 79 | 1030 | 1.92 | 2.03 |

На рис. 1б представлена зависимость изменения вязкости ПЭФС от температуры. На рис. 2 приведены зависимости изменения вязкости при полимеризации *n*-бутилпентафенилциклотрисилоксана при различных температурах. Из сопос-

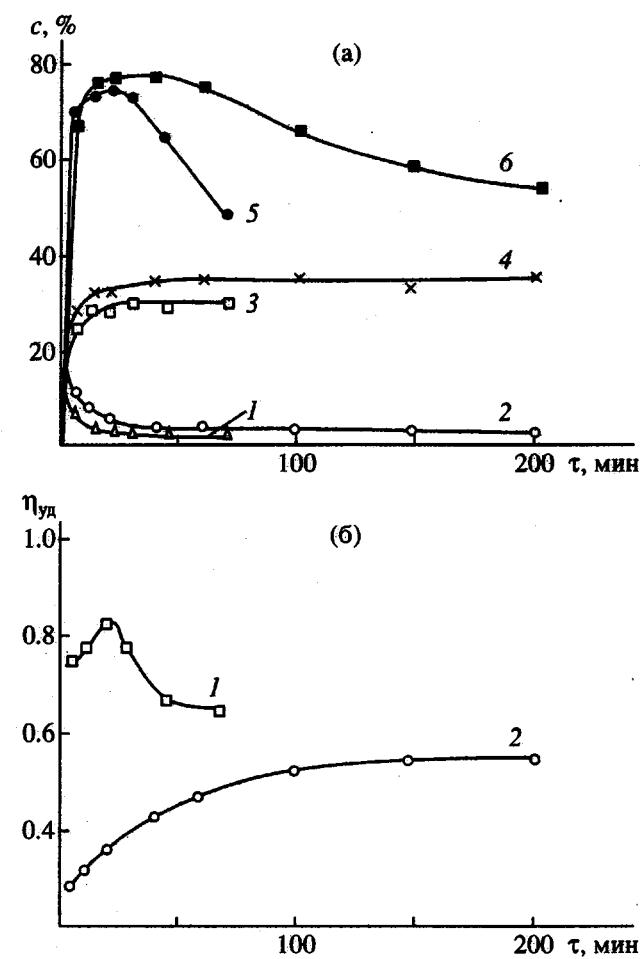


Рис. 1. а – изменение содержания *c* этилпентафенилциклотрисилоксана (1, 2), органоциклотетрасилоксанов (3, 4) и ПЭФС (5, 6) в процессе полимеризации при 140 (1, 3, 5) и 115°C (2, 4, 6); б – изменение удельной вязкости ПЭФС при 140 (1) и 115°C (2) в процессе полимеризации этилпентафенилциклотрисилоксана.

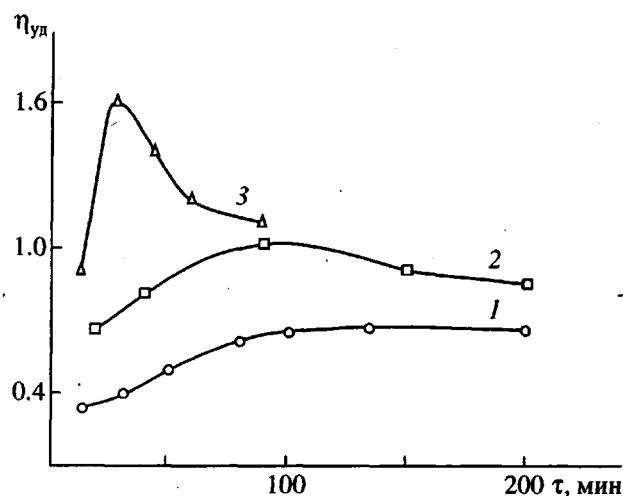


Рис. 2. Изменение удельной вязкости ПБФС при 115 (1), 125 (2) и 149°C (3) при полимеризации *n*-бутилпентафенилциклотрисилоксана.

тавления данных рис. 1 и 2 видно, что независимо от алкильного заместителя в сополимерах и фазового состояния сополимера равновесие мономер–полимер при 140°C быстро сдвигается в сторону мономера.

Методом ГПХ установлено, что независимо от температуры реакции полимеризации все сополимеры алкилфенилцикlosилоксанов имеют одинаковую полидисперсность, т.е. несмотря на проведение полимеризации в разных фазовых состояниях сополимеров реакция проходит так же как при проведении реакции в блоке [12].

На рис. 3 представлены зависимости вязкости сополимеров от времени реакции при 115°C для различных алкильных заместителей. В зависимости от длины *n*-алкильного заместителя наблюдается приблизительно одинаковая скорость реакции полимеризации для ПЭФС и поли-*n*-бутилфенилсиликсана (ПБФС), в то время как для полигексилфенил(дифенил)силиксана (ПГФС) на ранней стадии реакции наблюдается смещение равновесия в сторону процесса деполимеризации (кривая 3).

Дезактивацию катализатора в полученных сополимерах после окончания реакции проводили добавлением уксусной кислоты. Полимеры выде-

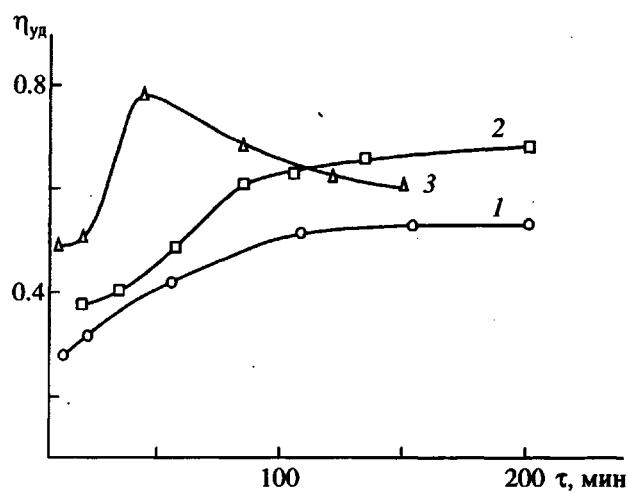


Рис. 3. Изменение удельной вязкости ПЭФС (1), ПБФС (2), ПГФС (3) при полимеризации алкилпентафенилциклотрисилоксанов при 115°C.

ляли, осаждая 5 - 10%-ные растворы полимера в толуоле в четырех-пятикратном избытке этилового спирта. В табл. 2 приведены характеристики синтезированных сополимеров. Все сополимеры АФС представляют собой белые порошки или асбестоподобные вещества, хорошо растворимые в обычных органических растворителях (толуол, бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод), не растворимые в спиртах, алканах и образующие из растворов прозрачные или мутные пленки.

Температуру стеклования T_c , плавления $T_{пл}$, изотропизации $T_{из}$ определяли методом ДСК по обычной методике на калориметре ДСК-7 "Perkin-Elmer". Рентгенографические измерения в температурном интервале -120 ... +250°C проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($CuK\alpha$ -излучение; монохроматор – изогнутый кристалл кварца), оборудованном охлаждающей и нагревательной камерами с автоматическим регулированием температуры (точность $\pm 1^\circ C$).

На рис. 4 приведены кривые ДСК для ПЭФС, ПБФС, ПГФС для насcentных образцов, полученных при переосаждении и для образцов с различной термической предысторией.

Независимо от длины *n*-алкильного заместителя в ПАФС (этильного, бутильного) при одна-

Таблица 2. Физико-механические характеристики гомополимеров с формулой звена $-(C_6H_5)_2SiO\{R(C_6H_5)SiO\}_n-$

| R | Выход, % | $\eta_{уд}$, дЛ/г | $M_w \times 10^{-5}$ | $\frac{M_w}{M_n}$ | T_c , °C | $T_{пл}$, °C | $T_{из}$, °C | σ_p , МПа | $\varepsilon_{отн}$, % |
|----------------|----------|--------------------|----------------------|-------------------|------------|---------------|---------------|------------------|-------------------------|
| C_2H_5- | 83 | 0.92 | 3.25 | 2.06 | 7.6 | 76 | >260 | 16 | 85 |
| $n-C_4H_9-$ | 65 | 1.94 | 6.65 | 1.93 | 3.6 | 90.5 | >260 | 15 | 100 |
| $n-C_6H_{13}-$ | 62 | 1.95 | 6.28 | 1.98 | -6.0 | - | >260 | 1.5 | 2000 |

ковом содержании в цепи 16.6 мол. % на ДСК-кривых 1, 2 наблюдается три или четыре тепловых перехода. Первый релаксационный переход на кривых 1, 2 отвечает T_c и составляет 12 и 4°C для ПЭФС и ПБФС соответственно. Выше T_c в областях 60 - 90°C для ПБФС и 90 - 130°C для ПЭФС наблюдается один экзо- и два эндотермических перехода. Соотношения между значениями теплот всех пиков меняются в зависимости от скорости охлаждения и температуры отжига. ПГФС имеет один высокотемпературный переход при 130 - 240°C. Для ПГФС $T_c = -12°C$.

Рентгеноструктурный анализ ПЭФС, ПБФС, ПГФС проведен в широком температурном интервале (-120 ... +250°C). Обнаружено, что при комнатной температуре ПЭФС и ПБФС содержат две упорядоченных фазы: кристалл (фаза III) и мезофаза II. Появление экзоэффекта при 46°C для ПЭФС и 92°C для ПБФС связано с процессом высокотемпературной кристаллизации, т.е. с переходом мезофазы II в кристалл III. При дальнейшем повышении температуры до 70 - 75°C и 100 - 110°C для ПЭФС и ПБФС соответственно наблюдается переход мезофаза II-мезофаза I, а следующий эндотермический переход соответствует переходу кристалл III-мезофаза I. Изотропизации образцов методом РСА для ПЭФС и ПБФС не наблюдали до 260°C. ПГФС в температурной области -14 ... +263°C находится в мезоморфном состоянии – как мезофаза I. Зафиксированная методом РСА температура начала изотропизации 263°C.

Таким образом, на основании ДСК, рентгенографических данных следует, что все синтезированные поли(алкилфенил)-(дифенил)силоксаны относятся к термотропным полимерам.

Детальный анализ структуры и температурных переходов в исследованных полимерах будет предметом отдельной публикации.

Синтезированный на основе *n*-гексилпентафенилциклотрисилоксана полимер обладает способностью к многократной вытяжке с одновременно малой механической прочностью.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Для получения полимеров с лучшими прочностными характеристиками были синтезированы полидиарилсилоксаны с различным соотношением фенильных и *n*-гексильных групп реакцией сополимеризации гексафенилциклотрисилоксана с *n*-гексилпентафенилциклотрисилоксаном. Изменение доли фенильных групп в сополимере во всех случаях привело к резкому возрастанию прочностных характеристик и падению удлинения. Физико-механические характеристики синтезированных сополимеров представлены в табл. 3. Видно, что введение 17% *n*-гексилфенилсилоксановых звеньев в сополимер снижает на 160°C температуру плавления сополимера, дальнейшее увеличение содержания этих звеньев на 10% снижает $T_{пл}$ только на 40°C.

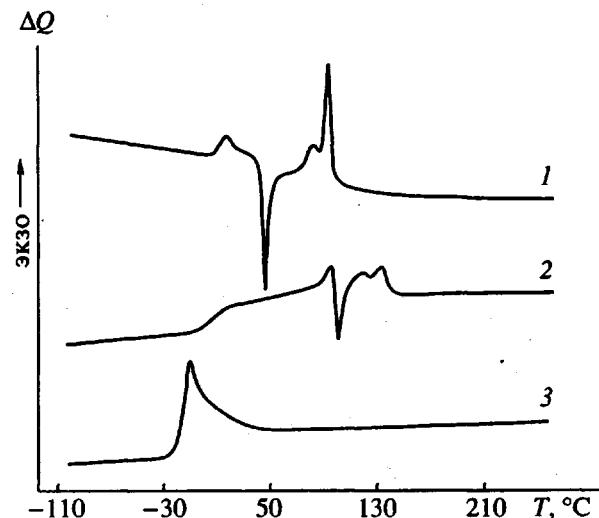


Рис. 4. ДСК-термограммы ПЭФС (1), ПБФС (2) и ПГФС (3).

По данным РСА температура изотропизации в сополимерах ПАФС с различным содержанием *n*-гексилфенилсилоксановых звеньев снижается до 263°C (33% *n*-гексилфенилсилоксановых звеньев) по сравнению с T_i ПГФС, дальнейшее уменьшение содержания *n*-гексилфенилсилоксановых звеньев в сополимере приводит к смещению T_i в область температур начала разложения сополимера.

Таким образом, изменение температур фазовых переходов в поли-*n*-алкилфенилсилоксане (ПАФС) может быть достигнуто как за счет изменения содержания *n*-алкилфенилсилоксановых звеньев, так и вследствие изменения длины *n*-алкильного заместителя в алкилфенилсилоксановом звене ПАФС сополимера, что приводит в результате к различной температурной области су-

Таблица 3. Физико-механические характеристики сополимеров

| Формула звена | Выход, % | $\eta_{уд}$, дин/г | T_c , °C | $T_{пл}$, °C | T_i , °C | σ_p , МПа | $\varepsilon_{отн}$, % |
|---|----------|---------------------|------------|---------------|------------|------------------|-------------------------|
| C_6H_5 C_6H_5 +---SiO---+ 0.2 0.8 nC_6H_{13} C_6H_5 | 80 | 1.32 | 14.0 | 93 | 300 | 14.5 | 30 |
| C_6H_5 C_6H_5 +---SiO---+ 0.3 0.7 nC_6H_{13} C_6H_5 | 59 | 1.10 | -3.0 | 54 | 260 | 1.4 | 400 |

ществования мезоморфного состояния в таких сополимерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beatty C.L., Karasz F.E. // Bull. Am. Phys. Soc. 1973. V. 18. № 3. P. 461.
2. Beatty C.L., Pochan J.M., Froix M.F., Hinman D.D. // Macromolecules 1975. V. 8. P. 547.
3. Papkov V.S., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Litvinov V.M., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
4. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 6. P. 443.
5. Moller M., Siffrin S., Out R., Boileau S. // Am. Chem. Soc., Polym. Prep. 1992. V. 33. № 1. P. 176.
6. Бузин М.И., Квачев Ю.П., Свистунов В.С., Папков В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 66.
7. Василенко Н.Г., Тартаковская Л.М., Бабчиничер Т.М., Ермилова Н.В., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1585.
8. Жданов А.А., Тартаковская Л.М., Копылов В.М., Василенко Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2090.
9. Тартаковская Л.М., Исаев Ю.В., Божко С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 4. С. 191.
10. Южелевский Ю.А., Курлова Т.В., Каган Е.Г., Суворова М.В. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 9. С. 2006.
11. Василенко Н.Г., Тартаковская Л.М., Лаврухин Б.Д., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2026.
12. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971.

Mesomorphic Alkyl Phenylsiloxane Copolymers

S. V. Bozhko*, L. M. Tartakovskaya*, N. N. Makarova*, Yu. K. Godovskii**, and E. V. Matukhina**

* Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

** Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Anionic polymerization of phenyl(alkyl)cyclotrisiloxanes and copolymerization of phenyl(alkyl)-cyclotrisiloxanes with hexaphenylcyclotrisiloxane in the presence of α,ω -[dipotassiumoxy polyphenyl(*n*-tolyl)siloxane] were studied at different temperatures. At 125°C and higher temperatures, equilibrium was shown to be shifted toward depolymerization reaction. Introduction of alkyl substituents into copolymers was accompanied by a decrease in their melting temperature T_m , as compared with poly(diphenyl siloxane), and a widening of temperature region corresponding to their mesomorphic state. Varying the length of alkyl substituent or its content in copolymer allowed preparation of polymer films with different physicochemical properties.