

УДК 541.64:539.199; 547.1'128

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИЭТИЛЕНЦИКЛОСИЛОКСАНА¹

© 1995 г. И. И. Твердохлебова*, Т. А. Пряхина*,
Н. В. Перцова*, В. М. Меньшов**, Т. П. Брагина*

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

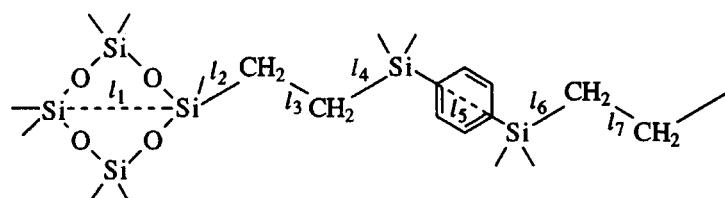
** Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 18.04.94 г.

Проведена сравнительная оценка влияния строения исходных мономеров и условий синтеза полифениленсилкарбооргансилоксана и полиэтиленциклоксилоксана на формирование макромолекул и их конформационные параметры. Показано, что макромолекулы полиэтиленциклоксилоксана являются более гибкими (сегмент Куна ~12 Å). Высказано предположение о совместном влиянии циклоксилоксановых, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и фениленовых фрагментов цепи на конформационную гибкость цепей исследованных полимеров.

В настоящее время большой интерес вызывают полимеры, в которых наряду с фрагментами Si-O, Si-C, Si-Si в цепи макромолекул содержатся группы $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Так, сочетанием кремния с группами $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ в основной цепи, получены гомо- и сополимеры поликарбосиланов с повышенной конформационной жесткостью макромолекул [1, 2]. В работе [3] осуществлен синтез органосилоксановых полимеров с группами $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ как в основной цепи, так и в заместителях. Получ-

ченые также кремнийсодержащие полимеры, в цепи которых наряду с фрагментами $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ содержатся бензольные кольца [4], характер замещения которых влияет на конформационную гибкость макромолекул. Нами в работе [5] рассмотрены особенности синтеза, молекулярные и конформационные параметры полифениленсилкарбооргансилоксана (I) с фрагментами $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{Si}-$ в цепи, для которого ниже приведена схема связей



Показано, что в выбранных условиях получения фракции полимера I имели значения M от 2.06×10^5 до 12.5×10^5 и $[\eta]$ от 0.07 до 1.25 дL/g. Молекулы в растворе принимали форму гауссовых непротекаемых клубков; размер сегмента Куна $A = 19.9$ Å, что соизмеримо с длиной элементарного звена. Неожиданным для макромолекул, содержащих различные по химической и геомет-

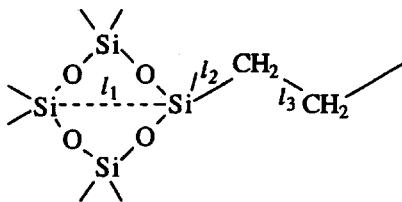
рической структуре фрагменты цепи, оказалось то, что вращение вокруг валентных связей в разбавленном растворе практически свободно: $\sigma = 1.01$, где $\sigma = A/A_{\text{св}}$ – фактор заторможенности вращения.

Сегмент Куна макромолекулы в отсутствие заместителей $A_{\text{св}}$, рассчитан в работе [5] методом математического моделирования при допущении, что вращение свободно вокруг связей l_2 , l_4 , l_5 , l_6 и заторможено вокруг l_1 , l_3 , l_7 .

Для оценки вклада фрагментов цепи в суммарную конформационную гибкость молекул поли-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09637).

мера I нами синтезирован и исследован полиэтиленциклоксилоксан (II), представляющий собой фрагмент цепи полимера I. Схема связей в полимере II приведена ниже.



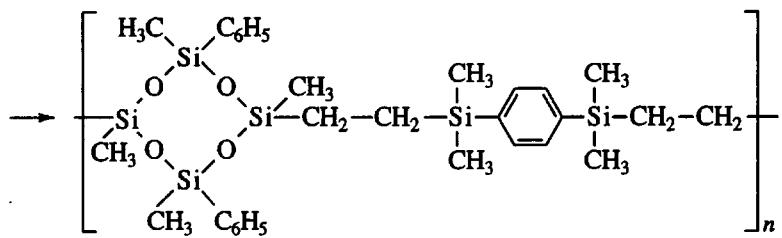
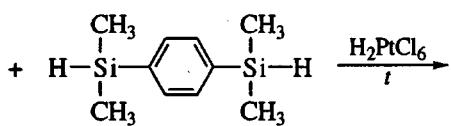
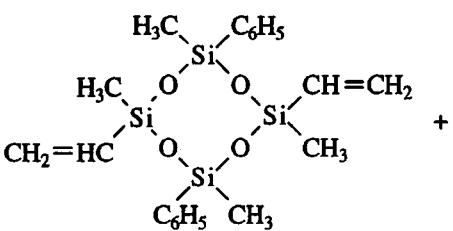
В полимере II по данным математического моделирования возможна заторможенность враще-

ния вокруг валентных связей l_1 и l_3 , как это было показано в работе [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сравнение особенностей полиприсоединения при образовании полимеров I и II в настоящей работе проведено на основании оценки их молекулярных, вязкостных параметров и ЯМР-спектров.

Полимер I, синтезированный по методике [6], полностью растворим в толуоле и в других органических растворителях:



Оценка значений $[\eta]$, проведенная в толуоле при 25°C в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем семи образцов полимера I показала,

что в первые 5, 10, 15 мин при 70°C происходит медленное нарастание $[\eta]$ от 0.12 до 0.19 дл/г. При дальнейшем полиприсоединении в течение 90 мин происходит резкое увеличение $[\eta]$ до 0.4 дл/г. Таким образом, через 2–4 ч синтеза процесс стабилизируется; аналогичные данные получены при оценке значений \bar{M}_n и \bar{M}_w (рис. 1). Анализ спектров ЯМР ^1H показал, что количество функциональных групп в полимере уменьшилось в 1.7 раза в течение 75 мин, т.е. за время между отбором исследуемых проб. ММ параметры получены на ГПХ фирмы "Bruker", растворитель толуол.

Полимер II получали по реакции полиприсоединения в присутствии катализитических количеств H_2PtCl_6 в том же температурном режиме,

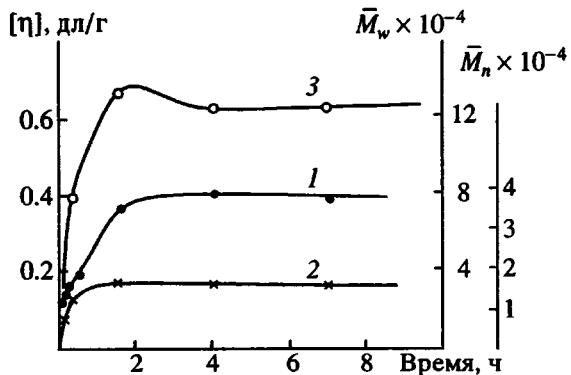
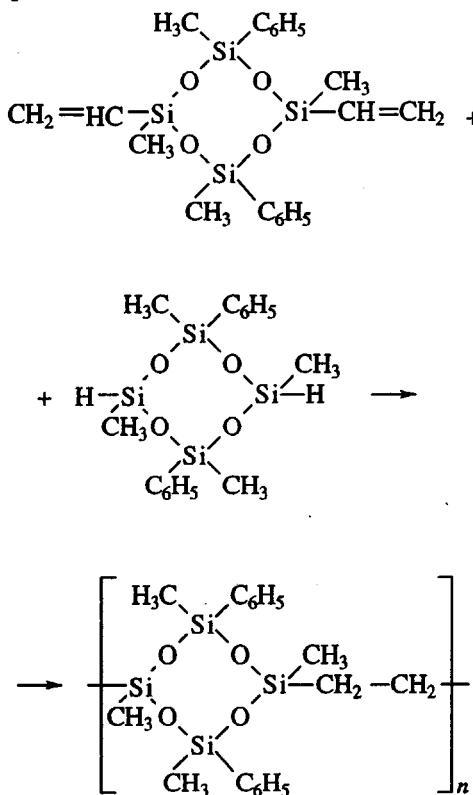
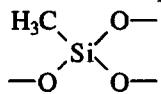


Рис. 1. Изменение $[\eta]$ (1), \bar{M}_n (2) и \bar{M}_w (3) в зависимости от времени синтеза полимера I.

что и полимер I, в течение 4 ч при 70°C по методике [7]



В выбранных условиях синтеза полимер II имеет существенно более низкие ММ и вязкостные параметры по сравнению с полимером I. Различие в этих характеристиках между полимерами I и II определяется не только структурой фрагментов цепей, но и возможностью протекания побочных реакций в процессе гидросилилирования. 1,4-Бис-(диметилсилил)бензол, не содержащий силоксановой связи, является достаточно устойчивым соединением по отношению к катализатору гидросилилирования и в условиях синтеза полимера I не наблюдается никаких изменений связи Si-H в исходном дигидросилене. Дигидрооргансилоксан, используемый при синтезе полимера II, содержит силоксановую связь, уменьшающую устойчивость связи Si-H в присутствии Pt-комплексов. Наблюдаемые побочные процессы протекают в незначительной степени и, по данным ЯМР ^{29}Si , приводят к образованию фрагментов



что при глубоких степенях конверсии может способствовать образованию разветвленных макромолекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния условий синтеза полимера II на молекулярные и конформационные параметры его молекул, полимер расфракционирован

Молекулярные и конформационные параметры полиэтиленцикlosилоксана

Фракция, №	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ (светорассеяние)	$A_{22}^2 \times 10^4$, см ² /моль ²	Число звеньев n^*	Контурная длина L , Å
1	0.140	333	0.059	858	6560
2	0.110	110	0.127	284	2170
3	0.083	51	0.107	131	1010
4	0.068	46	0.354	119	910
5	0.090	34	0.481	88	670
6	0.062	22	0.450	56	430
7	0.050	20	0.540	50	390
8	0.037	18	0.790	47	360
9	0.029	15	0.617	39	300
Нефракционированный полимер	0.042	64 (58**)			

* $n = \bar{M}_w / m_0$.

** Из данных фракционирования.

на 10 фракций из системы растворитель—бензол, осадитель—этанол (таблица). По данным фракционирования получены кривые распределения по ММ (рис. 2). Сравнительный анализ кривых распределения показал, что полимер I, синтезированный при 70°C за 4 ч, имеет мономодальное распределение с $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.35$. Полимер II, полученный в тех же условиях, имеет также мономодальное распределение и $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.99$. Полу-

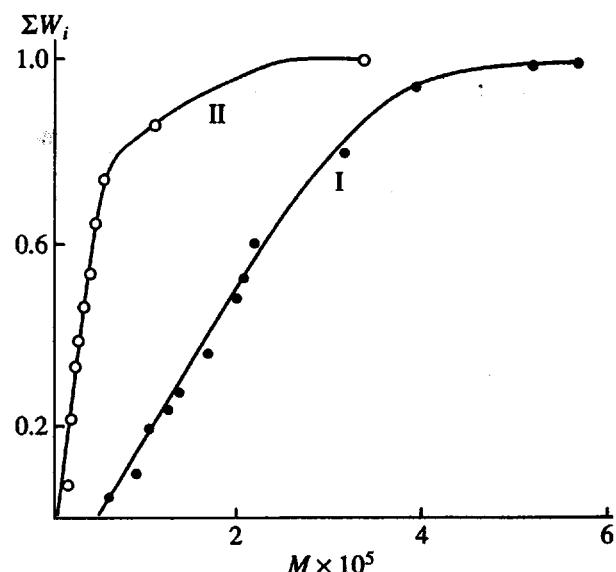


Рис. 2. Интегральные кривые распределения по ММ полимеров I и II.

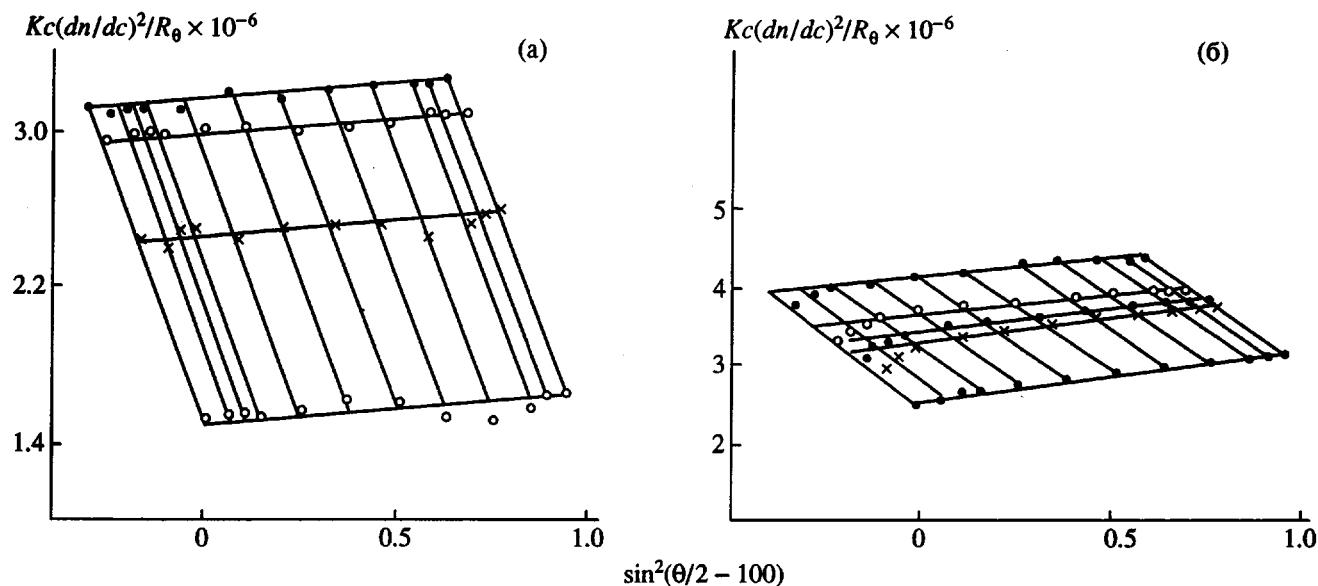


Рис. 3. Сетка Зимма исходного полиэтиленциклоксилоксана (а) и его фракции 1 (б).

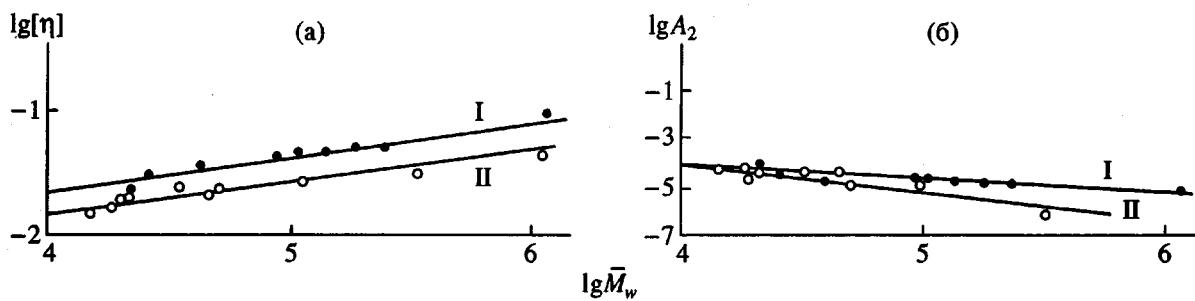


Рис. 4. Зависимости $\lg[\eta]$ (а) и $\lg A_2$ (б) от \bar{M}_w фракций полимеров I и II.

ченные значения \bar{M}_w/\bar{M}_n , могут свидетельствовать о практическом отсутствии разветвленных макромолекул в первом случае и об их небольших количествах во втором. Для оценки конформационных параметров молекул полимера II найдены значения $[\eta]$ в толуоле при 25°C. M_w и второй вариальный коэффициент A_2 получены из данных рассеяния света на фотогониодиффузометре "Fica" в хлороформе (dn/dc для соединения II равно 0.076, для I – 0.095). Для нефракционированного полимера II, его первой и второй фракций измерены \bar{M}_w под углом 90°, а также под различными углами. Для фракций 3 - 10 – под углом 90° ввиду небольшого значения ММ (таблица). Из таблицы видно, что значения \bar{M}_w , найденные по данным рассеяния света и из кривой фракционирования, практически совпадают, что указывает на селективность фракционирования полимера II в выбранной системе растворитель–осадитель и достаточной корректности измерения M_w методом рассеяния света в выбранной системе растворитель–температура. Из таблицы следует, что

\bar{M}_w фракций изменяются от 15×10^3 до 333×10^3 и число звеньев n в цепи макромолекул колеблется от 40 до 860. Это позволяет макромолекуле в растворе принимать форму клубка.

Сравнительная оценка $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций показала (таблица), что \bar{M}_w фракции 1 высока при малом значении $[\eta]$. Это наблюдается и для нефракционированного полимера II. Проведенные измерения \bar{M}_w методом рассеяния света под различными углами позволили показать, что сетка Зимма для фракции 1 полимера II слегка искривлена (рис 3б), что свидетельствует о возможном присутствии в ней небольшого количества разветвленных макромолекул. В существенно меньшей степени это имеет место для нефракционированного полимера (рис. 3а). Проведенные исследования позволили нам оценить параметры гибкости молекул полиэтиленциклоксилоксана по данным измерения $[\eta]$ и \bar{M}_w . По данным восьми фракций в толуоле при 25°C уравнение Марка–Куна–Хаувинка имеет вид $[\eta] = 0.985 \times 10^{-4} M^{0.62}$, т.е. молекулы

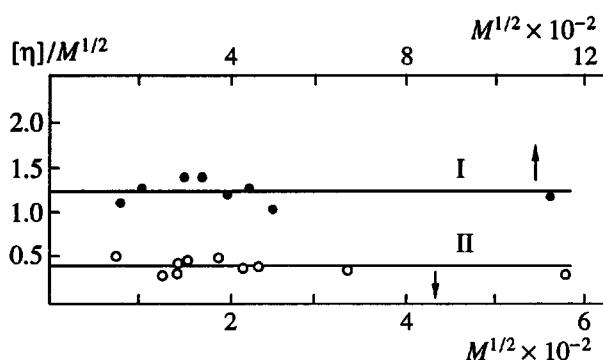


Рис. 5. Экстраполяция по Штокмайеру–Фиксману для фракций полимеров I и II.

преимущественно линейны и в растворе принимают форму частично протекаемых клубков. На это указывает и экстраполяция по данным A_2 и \bar{M}_w (рис. 4). Ниже приведены значения параметров гибкости макромолекул полимера II, найденные по уравнениям Ямакава–Фуджи, модифицированным Богданецки [8], Кирквуда–Райзмана [9] и Штокмайера–Фиксмана [10] (рис. 5).

Уравнение	Штокмайера–Фиксмана	Кирквуда–Райзмана	Богданецки
$K_0 \times 10^3$	0.362	0.362	0.337
$\langle h^2 \rangle / M \times 10^{16}$	0.251	0.251	0.240
$A, \text{\AA}$	12.7	12.7	12.2

Как видно, все три параметра, полученные по этим уравнениям, достаточно близки. Кроме того, в отличие от макромолекул полимера I, макромолекулы полимера II обладают большей гибкостью. Из полученных данных по оценке

влияния структурных особенностей на конформационные параметры макромолекул полимеров I и II, можно сделать вывод, что определенный вклад в уменьшение гибкости молекул полимера I вносят фрагменты цепи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, связанные с фениленовым звеном.

Таким образом, гибкость макромолекул полиэтиленцикlosилоксана, так же, как и поли(фениленсиликарбо)органсилоксана, это кооперативный процесс, определяемый суммарным вкладом взаимодействий фрагментов цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Твердохлебова И.И., Суткевич О.И., Поляков Ю.П., Гусельников Л.Е., Павлова С.-С.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1070.
2. Твердохлебова И.И., Суткевич О.И., Поляков Ю.П., Гусельников Л.Е., Матвеичук П.М., Башкирова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 362.
3. Najaasaki Y., Kato N., Kato M., Tsuruta T. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1990. V. 11. № 12. P. 651.
4. Theuring M., Sargeant St.J., Manuel G., Weber W.P. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 15. P. 3834.
5. Твердохлебова И.И., Кузнецова Д.В., Перцова Н.В., Котов В.М., Пряхина Т.А., Брагина Т.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1278.
6. Жданов А.А., Пряхина Т.А., Стрелкова Т.В., Афонина Р.И., Котов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 475.
7. Жданов А.А., Астапова Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 626.
8. Bohdanecky M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1483.
9. Kirkwood J.G., Riseman J. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 1. P. 213.
10. Stocmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. 1963. V. 1. № 1. P. 137.

Synthesis, Molecular and Conformational Characteristics of Poly(ethylenecyclosiloxane)

I. I. Tverdokhlebova*, T. A. Pryakhina*, N. V. Pertsova*,
V. M. Men'shov**, and T. P. Bragina*

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

** Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia

Abstract – The effect of the structure of initial monomers and conditions of synthesis of poly(phenylenesilicarbo)organocyclosiloxane and poly(ethylenecyclosiloxane) on formation of macromolecules and their conformational parameters is studied. It is shown that macromolecules of poly(ethylenecyclosiloxane) are more flexible (the Kuhn segment of approximately 12 Å). It is supposed that cyclosiloxane, dimethylene, and phenylene fragments of polymer chain have a cooperative effect on the flexibility of the polymers studied.