

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

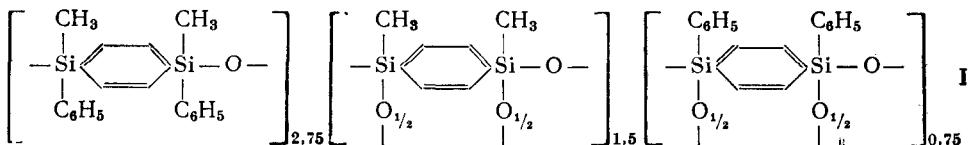
1960

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ
С ПОЛИСИЛОКСАННЫМИ И ФЕНИЛЕНСИЛОКСАННЫМИ
ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ**

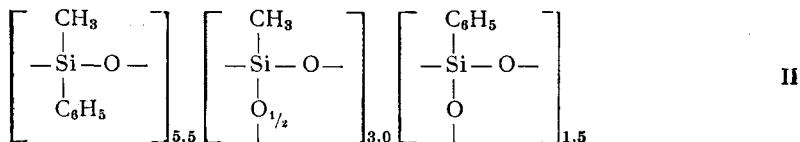
К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Н. Н. Соколов

В предыдущем сообщении [1] нами были описаны некоторые кремнийорганические соединения с атомами кремния, находящимися в *n*-положении в бензольном ядре. В настоящей работе описываются кремнийорганические полимеры с фениленсилоксанными цепями молекул.

Как известно, полиорганосилоксаны нашли широкое применение в технике. Представляет большой интерес сравнить некоторые физико-механические свойства полиорганосилоксанов и полиорганофениленсилоксанов. С этой целью был синтезирован полимер следующего примерного состава (I) с фениленсилоксанными цепями молекул:



Для сравнения был синтезирован полиорганосилоксан (II)



Как видно, разница заключается в том, что в полимере I половина атомов кислорода силоксанной цепи заменена фениленовыми радикалами. Включение значительного количества трифункциональных мономеров обусловливает в обоих случаях пространственное строение полимеров, с отношением дифункционального компонента к трифункциональному как 55 : 45 (не считая фениленового радикала, приравниваемого к кислороду).

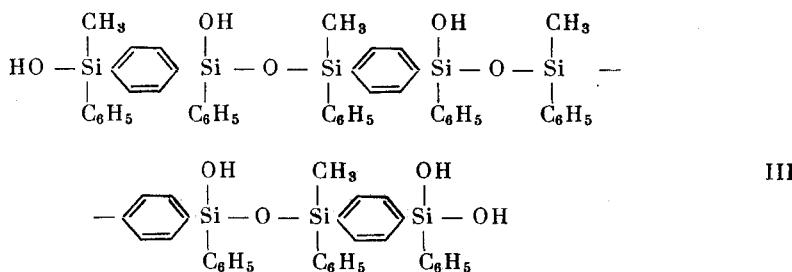
Свойства полимеров, определенные на пленках толщиной 0,05 мм, приведены в таблице.

Свойства полимеров

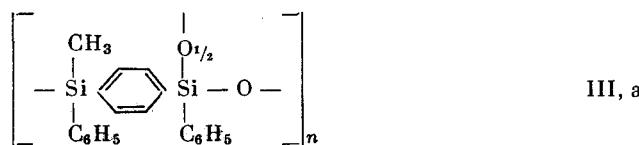
Полимер	Время высыхания при 200°	Термоэластичность при 300°, часы	Механическая прочность на изтирание	Потеря в весе при 300° за 72 часа, %
I	15 мин.	6	259	10,0
II	>10 час.	125	16	28,3
III, ^a	15 сек.	0	1	3,6
IV	10 мин.	0,5	29	8,2

Из данных таблицы следует, что частичная замена кислорода в силоксанной цепи на фенилен (в сравнимых полимерах) приводит к повышению механической прочности (на износ) в 16 раз, к снижению потери в весе при термоокислительном воздействии почти в 3 раза и к одновременному значительному снижению термоэластичности.

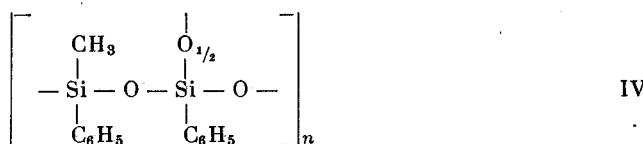
Нами был синтезирован также линейный кристаллический фениленсилоксан (III), содержащий шесть гидроксильных групп и имеющий отношение дифункционального компонента к трифункциональному 1 : 1.



Белые блестящие кристаллы этого вещества плавятся при 84—85°, хорошо растворяются в ацетоне, бензоле, хлорбензоле, четыреххлористом углероде и серном эфире. Не растворяются в метиловом и этиловом спиртах, петролейном эфире и воде. При нагревании этот фениленсилоксан, теряя воду, легко конденсируется в пространственный полимер:



Аналогом полифениленсилоксана (IIIa) был взят полифенилметилфенилсилоксан состава:



Сравнительные свойства полимеров IIIa и IV приведены в таблице. Полимеры IIIa и IV отличаются от I и II уменьшением количества метильных радикалов и увеличенным содержанием фенильных (замена звена $\text{CH}_3\text{SiO}_{1/2}$ на $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1/2}$, и увеличение отношения дифункционального компонента к трифункциональному до 1 : 1). Это сравнительно небольшое изменение состава полимеров приводит, как видно из данных таблицы, к существенным изменениям свойств полимеров. Именно, потеря в весе резко сокращается, причем для полифениленсилоксана она меньше в 2,3 раза, чем для полисилоксана. Однако термоэластичность и прочность на износ полимера IIIa имеют минимальные значения, очевидно, из-за большой концентрации фенильных радикалов и фениленовых связей, приводящей к хрупкости полимера.

Рассмотренные примеры позволяют сделать общее заключение, что частичная замена кислорода в главной цепи полиорганосилоксанов на фениленовые радикалы обусловливает повышение термостабильности

в условиях окисления кислородом воздуха, при одновременном уменьшении термоэластичности в тех же условиях. Механическая прочность зависит от регулирования состава полимеров.

Экспериментальная часть

П о л и м е р I. Был получен по методике, описанной ранее [1], из метилфенилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана и метилтрихлорсилана, взятых в молярном отношении 5,5 : 1,5 : 3,0. Растворитель был отогнан и продукт конденсирован при 200°.

Найдено %: Si 18,50; 18,19; C 63,94; 63,80; H 5,87; 5,89.
 $[C_{80}H_{87}Si_{11}O_7]_n$. Вычислено %: Si 18,68; C 64,31; H 5,83.

П о л и м е р II получен гидролизом толуольного раствора метилфенилдихлорсилана, метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана, взятых в молярном отношении 5,5 : 3,0 : 1,5. После отгонки толуола продукт гидролиза конденсировали при 200°.

П о л и м е р III был получен по описанной ранее методике [1] из метилфенилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана, взятых в молярном отношении 1 : 1. После удаления растворителя образовались белые блестящие кристаллы вещества с т. пл. 84—85°. Очистку полимера проводили двухкратным осаждением петролейным эфиром из раствора в четыреххлористом углероде (2,5 г полимера растворяли в 4 мл четыреххлористого углерода и осаждали 10 мл петролейного эфира).

Найдено %: C 67,34; 67,41; H 5,38; 5,35; Si 16,37; 16,20;
 OH 7,52; 7,60; мол. вес 1305; 1353.
 $C_{76}H_{74}Si_8O_9$. Вычислено %: C 67,31; H 5,55; Si 16,57; OH 7,52; мол. вес 1356.

П о л и м е р IV получен гидролизом толуольного раствора метилфенилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана, взятых в молярном отношении 1 : 1, с последующей обработкой, как и в случае синтеза полимера II.

Методы испытаний. Полимеры растворяли в толуоле и наносили из раствора на алюминиевые пластинки размером 100 × 15 × 0,15 мм пленки полимера толщиной 0,05 мм. Высушенные при 200° пленки подвергали испытаниям. Термоэластичность определяли в процессе нагревания пленок при 300° до момента появления трещин в пленке при изгибе пластиинки на стержне диаметром 3 мм. Механическую прочность на истирание характеризовали количеством реверсов (двойных ходов) шарика с грузом 256 г на реверсивном приборе; разрушение пленки шариком фиксировали замыканием тока через пленку.

Потеря в весе определена за 3 суток при 300°, считая от веса пленки, высушеннной в течение 1 часа при 300°.

Выводы

1. Синтезированы полиорганосилоксаны, в главной цепи которых 50% кислорода заменены фениленовыми радикалами, в том числе и индивидуальный низкомолекулярный фениленсилоксан, содержащий 8 атомов Si и 6 групп OH.

2. Показано, что полиорганофениленсилоксаны имеют большую термостабильность и меньшую термоэластичность, чем соответствующие полиорганосилоксаны.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, В. Е. Н и к и т е н к о в, Л. А. К у х а р ч у к,
Н. Н. С о к о л о в, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1004.

**COMPARISON OF THE PROPERTIES OF POLYMERS WITH POLYSILOXANE
AND PHENYLENESILOXANE CHAINS IN THE MOLECULES**

K. A. Andrianov, V. E. Nikitenkov, N. N. Sokolov

S u m m a r y

Polyorganosiloxanes have been synthesized, in the primary chain of which 50% of the oxygen has been substituted by phenylene radicals. Among such polymers a low molecular phenylsiloxane with 8 Si atoms and 6 OH groups has been obtained.]

Polyorganophenylenesiloxanes have been shown to possess a higher thermal stability and a lower thermal elasticity than the corresponding polyorganosiloxanes.