

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том II

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

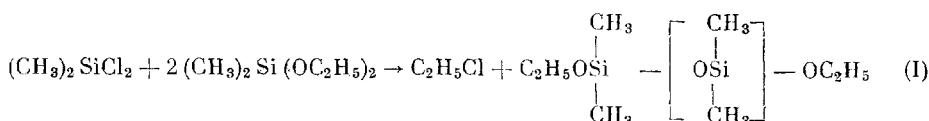
1960

ПОЛИДИМЕТИЛПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНЫ

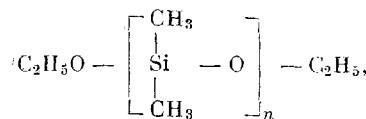
К. А. Андрианов, Сунь Шу-мэн

Термическая стабильность полиорганосилоксанов зависит как от структуры главных цепей полимерных молекул, так и от состава органических групп у атома кремния. Полимеры с линейными цепями молекул при действии высоких температур деструктируются легче, чем полимеры такого же состава со спиральной и пространственной структурой молекул. Полиорганосилоксаны, содержащие только фенильные группы у кремния, обладают большей термической стабильностью, чем полимеры, содержащие метильные и другие алкильные группы. В связи с этим большой интерес представляет изучение влияния на термическую стабильность полимеров химического состава и структуры молекул.

В данной работе была сделана попытка выяснить влияние структуры главной цепи полимерной молекулы и химического состава на термическую устойчивость получаемых полимеров. Были получены полимеры, молекулы которых отличались бы друг от друга только числом диметилсилоксановых звеньев между трифункциональными фенилсилоксановыми звеньями в цепи. Для получения полимеров с заданной структурой главных цепей молекул вначале были синтезированы методом гетерофункциональной конденсации диметилдихлорсилана с диметилдиэтоксисиланом соединения такого состава:

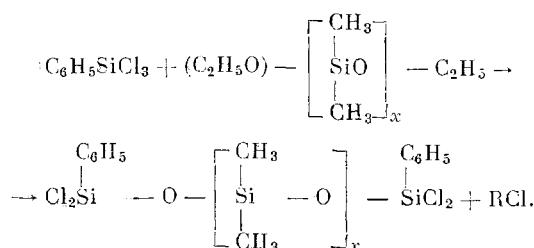


и



где $n = 3$ тример (II); $n = 4$ тетramer (III); $n = 5$ пентамер (IV).

Синтезированные соединения, содержащие функциональные группы — OC_2H_5 на концах цепи, были затем подвергнуты конденсации с фенилтрихлорсиланом по реакции

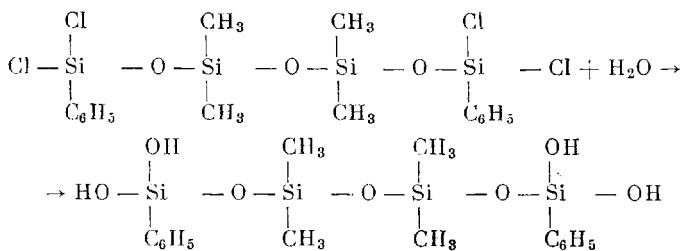


Реакцию проводили при соотношениях реагирующих компонентов, указанных в табл. 1.

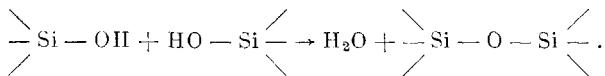
Таблица 1
Соотношение реагирующих компонентов

Исходные вещества				Функциональность реагирующих компонентов	Отношение $C_6H_5:CH_3$
Дифункциональный мономер, моли	фенилтрихлорсиликан, моли	Отношение R/Si			
$(C_2H_5O)Si - OSi - OC_2H_5; 1$	2	1,5	2,0	0,5	
$C_2H_5O - \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ SiO \\ \\ CH_3 \end{array} \right] - C_2H_5; 1$	3	1,5	2,2	0,5	
$C_2H_5O - \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ SiO \\ \\ CH_3 \end{array} \right] - C_2H_5; 1$	4	1,5	2,33	0,5	

Как показали опыты, эта реакция протекает легко с выделением хлористого этила; последний был выделен с выходом 95—96% от теории. Полученные продукты реакции затем подвергали гидролизу водой с целью замещения галоида на гидроксильные группы по реакции



Полученные продукты при нагревании превращались в полимеры за счет реакции гидроксильных групп по схеме



В результате описанных выше реакций, в зависимости от исходных реагирующих компонентов, приведенных в табл. 1, полученные полимеры содержали различное число дифункциональных групп в цепи $(CH_3)_2SiO_{0,5}$ и трифункциональных $C_6H_5SiO_{1,5}$. Если обозначить дифункциональные группы через Д, а трифункциональные — через Т, тогда общая структура изученных полидиметилполифенилсилоксанов может быть выражена такими формулами: $(-T - D - D - T -)$ (I), $(-T - D - D - D - T)$ (II), $(-T - D - D - D - D - T)$ (III).

Полученные полимеры обладали хорошей эластичностью. Термоокислительную деструкцию их определяли нагреванием образцов в виде пленок при 200° в течение 1000 час. Все образцы полимеров сохранили при этом эластические свойства. Из данных анализа образцов полимеров до и после нагревания видно, что вес всех полимеров уменьшился и у них изменился элементарный состав, причем изменение элементарного состава полимера произошло за счет уменьшения в них кремния, углерода и

водорода. Судя по данным анализа, полимер (I) более устойчив к термоокислительной деструкции, чем полимеры (II) и (III). Это показывает, что с увеличением расстояния между трифункциональными фенилсилоксановыми группами в главной цепи полимерной молекулы устойчивость полимера к длительному нагреванию в тонких слоях т. е. к термоокислительной деструкции, уменьшается.

Термостабильность полимера не находится в прямой зависимости от функциональности системы. Структура главных цепей полимерных молекул играет большее значение. Так, например, полимеры с меньшей функциональностью, но имеющие структуру — Т — Д — Д — Т, более термостабильны, чем полимеры — Т — Д — Д — Д — Т — Т —, или — Т — Т — Д — Д — Д — Т — Т — и т. д.

При взятой структуре функциональность системы растет от димера (функциональность 1,5) к тетрамеру (функциональность 2,33), а термическая стабильность выше у полимера из димера при одном и том же соотношении $R/Si = 1,5$ и $C_6H_5 : CH_3$, равном 0,5.

Экспериментальная часть

Для работы применяли диметилдихлорсилан, содержащий 54,8% хлора (вычислено 54,98%). В колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, загружали 128 г (1 моль) диметилдихлорсилана и прибавляли к нему по каплям 96 г (2,1 моля) 97%-ного этилового спирта в течение 50 мин. при 29—36°. После этого реакционную массу нагревали при 65—68° в течение трех часов. Было получено 132 г продукта, перегонкой которого были выделены следующие вещества: 1) диметилдиэтоксисилан, т. кип. 112—114°; 2) тетраметил-1,2-диэтоксидисилоксан, т. кип. 160—163°, выход 42% от теоретического.

Найдено %: C 43,10; 42,98; Si 24,91; 25,01; H 9,87; 9,94.
Мол. вес 212.

$C_8H_{22}O_3Si_2$. Вычислено %: C 43,24; Si 25,22; H 10,0.
Мол. вес 222.

Гексаметил-1,3-диэтокситрисилоксан был получен по той же методике, но спирт брали 96%-ной концентрации; выход 39,2% от теоретического. Гексаметил-1,3-диэтокситрисилоксан имел т. кип. 194—200°.

Найдено %: C 39,81; 39,68; Si 27,48; 28,21; H 9,11; 9,20.
Мол. вес. 281

$C_{10}H_{28}O_4Si_3$. Вычислено %: C 40,54; Si 28,31; H 9,45.
Мол. вес. 296.

Октаметил-1,4-диэтокситетрасилоксан имел т. кип. 225—230°.

Найдено %: C 38,41; 38,29; H 9,00; 9,21; Si 29,91; 29,80.
Мол. вес 354.

$C_{12}H_{34}O_5Si_4$ Вычислено %: C 38,91; H 8,18; Si 30,20.
Мол. вес 370.

Реакция тетрафункциональной конденсации. Для опытов брали описанные выше продукты и фенилтрихлорсилан с содержанием хлора 50% (вычислено 50,31%). В трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и мешалкой, загружали 21,15 г (0,1 моля) фенилтрихлорсилана, 11,12 г (0,05 моля) тетраметил-1,2-диэтоксидисилоксана и 0,1% хлорного железа от веса смеси. Содержимое колбы нагревали при перемешивании, постепенно повышая температуру до 120—140°. В процессе нагревания шла реакция с выделением хлористого этила с выходом 95% от теоретического. По окончании реакции, когда прекратилось выделение хлористого этила, в полученный продукт вводили 70 г толуола.

Гидролиз продуктов реакции. Полученный продукт подвергали гидролизу водой. Для этого в толуольный раствор продукта реакции при тщательном перемешивании вводили 114 г воды при 25—30°. Для полноты реакции гидролиза продукт перемешивали еще 30 мин., и затем органи-

ческий слой отделяли от водного и отгоняли толуол до тех пор, пока раствор полимера не достигал 50%-ной концентрации.

По описанной методике были получены, кроме описанного полимера (I), также полимеры (II) и (III). Во всех случаях брали 21,65 г (0,1 моля) фенилтрихлорсилана и 9,87 г (0,033 моля) гексаметил-1,3-диэтокситри-силоксана или 9,27 г (0,025 моля) октаметил-1,4-диэтокситетрасилоксана, соответственно. Это позволяло сохранить в полимере отношение органических (фенильных и метильных) групп к числу атомов кремния равным 1,5; функциональность взятых в реакцию мономеров изменялась в пределах от 2,0 до 2,33. Для изучения термостабильности из полимеров были изготовлены пленки толщиной $0,05 \pm 0,005 \text{ мм}$, которые после высушивания при 200° в течение 10 час. были подвергнуты анализу на содержание в них C, Si и H. Затем их выдерживали при 200° в течение 1000 час. в воздушной среде и вновь анализировали на содержание указанных элементов. Экспериментальные данные приведены в табл. 2 в виде средних значений из четырех определений.

Таблица 2
Термостабильность полимеров
(нагревание при 200° в течение 1000 часов)

Структура полимера	Уменьшение содержания элементов после нагревания			Уменьшение веса, %
	C, %	Si, %	H, %	
- Т - Д - Д - Т -	0,06	0,11	0,13	4,81
- Т - Д - Д - Д - Т - Т -	0,77	1,12	0,56	7,25
- Т - Т - Д - Д - Д - Т - Т -	1,34	1,40	0,69	8,94

Параллельно определяли изменение веса пленок до и после термического старения (см. табл. 2).

Выводы

1. Изучены реакции получения полидиметилполифенилсилоксанов с различным расстоянием трифункциональных групп в главной цепи молекулы и определена их термостабильность.

2. Установлено, что у полидиметилполифенилсилоксанов с увеличением расстояния между трифункциональными фенилсилоксановыми группами в главной цепи молекулы термостабильность уменьшается.

Всесоюзный электротехнический
институт

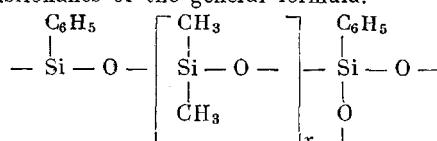
Поступила в редакцию
9 I 1960

POLYDIMETHYL POLYPHENYLSILOXANES

K. A. Andrianov, Sun Chu-men

Summary

On condensation of polydimethylmethoxysilanes with phenyltrichlorosilane polydimethylpolyphenylsiloxanes of the general formula:



with varying distances between the trifunctional groups in the principal chain of the molecule have been obtained.

The properties of the polymers have been investigated and it has been found that with increasing distance between the trifunctional phenylsiloane groups in the principal chain the thermal stability of the molecules diminishes.