

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1962

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ И ИХ СВОЙСТВАМИ

К. А. Андрианов, С. Е. Якушина

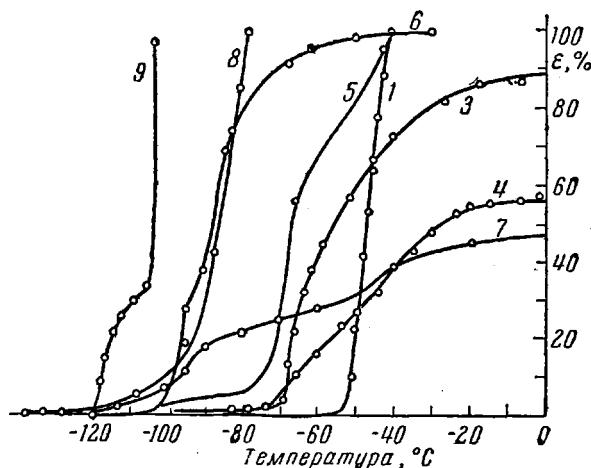
В предыдущих сообщениях [12], было показано, что полимеризация органоциклических силоксанов в присутствии H_2SO_4 и KOH проходит с различной скоростью в зависимости от величины обрамляющих групп у атома кремния. Полимеризация циклических соединений, в которых наряду с диметилсилоксанными звеньями содержатся и другие, позволяет модифицировать свойства полученных полимеров в желаемом направлении. Например, изменение полярности отдельных звеньев в полиорганосилоксанах приводит к увеличению сил межмолекулярного взаимодействия и, таким образом, к увеличению механической прочности полимера. Введение в цепь полимера объемных заместителей оказывает значительное влияние на компактность упаковки молекул полимера. Полимеры с более рыхлой упаковкой цепей обладают более низкими температурами стеклования (T_c). Для полиорганосилоксанов это показано при сравнении температуры замерзания линейных полидиметил- и полидиэтилсилоксанов с числом атомов кремния в молекуле от 3 до 8 [3]. Полидиэтилсилоксаны с числом атомов кремния 3 имеют температуру замерзания — 143°, а с шестью атомами кремния — 126°; у аналогичных полидиметилсилоксанов температура замерзания — 80 и — 100°.

Авторы предполагают, что если силы взаимодействия в полидиалкилсилоксанах проявляются в основном между положительно заряженными атомами кремния и отрицательно заряженными атомами кислорода, то этильные радикалы, имеющие больший размер, чем метильные, в большей степени затрудняют ориентацию молекул полидиалкилсилоксанов, что и сказывается на значениях температур замерзания. Для карбоцепных и гетероцепных органических высокомолекулярных соединений имеется значительное количество исследований о влиянии химического состава полимеров на T_c . Для полиорганосилоксанов подобные исследования не проводились и имеются только отрывочные сведения о значениях температур кристаллизации и стеклования для ряда технических жидкостей и полимеров. Из этих работ следует, что полиорганосилоксаны, в которых главные цепи молекул состоят из чередующихся атомов кислорода и кремния, обрамленного различными радикалами, имеют T_c значительно более низкие, чем их органические аналоги.

В данной работе были синтезированы и изучены свойства линейных полиорганосилоксанов, имеющих различные по величине и характеру радикалы у атома кремния, и рассмотрена взаимная связь между структурой больших молекул и T_c .

Были синтезированы тетрациклические силоксаны, имеющие, кроме диметилсилоксанных групп, еще фенилэтил(метил)силоксанные, хлорфенилэтил(метил)силоксанные и толилэтил(метил)силоксанные группы. Синтезированные циклические соединения подвергали полимеризации в присутствии серной кислоты, как катализатора. Одновременно полимеризации подвергали синтезированные ранее октаметилциклотрасилоксан, гептаметилфенилциклотрасилоксан и гептаметилтриметилсилоксициклотет-

расилоксан (табл. 1). Сравнение скоростей полимеризации органоциклических силикоксанов этого ряда показывает, что способность к полимеризации находится в зависимости от величин обрамляющих групп у атома кремния и



Зависимость температуры стеклования в полимерах погидометилсилоксана от величины радикалов, находящихся у атома кремния.

Цифры на кривых указывают порядковый номер в табл. 2

в первую очередь связана с экранирующим эффектом объемного радикала. По силе влияния на скорость полимеризации эти группы можно расположить в следующий ряд:

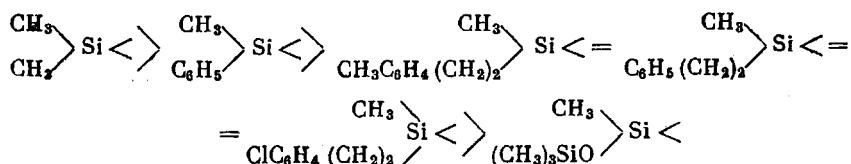


Таблица 1

Полимеризация органоциклических силикоксанов

(Температура полимеризации 96°, количество H_2SO_4 0,66%, продолжительность реакции 30 мин.)

| Название цикла | Формула цикла | Выход полимера, % |
|---|---|-------------------|
| Октаметилциклотетрасилоксан | $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ | 63,0 |
| Гептаметилфенилциклотетрасилоксан | $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ | 52,2 |
| Гептаметилфенилэтилциклотетрасилоксан | $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ | 19,0 |
| Гептаметилхлорфенилэтилциклотетрасилоксан | $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})$ | 18,5 |
| Гептаметилтолилэтилциклотетрасилоксан | $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ | 20,5 |
| Гептаметилтриметилсилоксициклотетрасилоксан | $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$ | 16,6 |

Влияние обрамляющих групп оказывается не только на реакционной способности циклических соединений, но, как нам удалось установить, оказывает большое влияние на свойства получаемых полимеров.

Такое важное свойство, как T_c , которое в органических полимерах в значительной степени определяется жесткостью главных цепей молекул полимера, в полимерах полидиметилсилоксанового ряда зависит главным образом от размера групп, обрамляющих цепь.

Нами были синтезированы полимеры, в которых метильная группа заменилась на фенильную, хлорметильную, фенилэтильную, хлорфенилэтильную, толилэтильную, trimetilsiloksi-группу в количестве одной на каждые четыре звена $-\text{Si}-\text{O}-$. Введение указанных групп, более сложных чем метильные, должно было бы повысить жесткость молекулярных цепей полимера.

В связи с этим можно было ожидать смещения T_c в область положительных температур. Однако экспериментальные данные показали другой результат. С введением более сложных групп наблюдалось смещение T_c в область более низких температур, причем чем больше был размер вводимой группы, тем на большую величину происходило смещение T_c . Последняя смещалась с 52° для полидиметилсилоксана до -125° для полимера гентаметилtrimetilsiloksitetracykliscilosiloksan (см. табл. 2 и рисунок).

Таблица 2
Температуры стеклования смешанных полиорганосилоксанов

| № пп | Состав полимера | η_{UD}/c (c —в г/100 мл толуола) | T_c , °C |
|---------|---|--|------------|
| 1 | $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ | 0,75 | -52 |
| 2 | $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ | 0,52 | -52 |
| 3 | $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ | — | -72 |
| 4 | $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})-$ | 0,45 | -78 |
| 5 | $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})-$ | 0,28 | -100 |
| 6 | $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)-$ | 0,32 | -102 |
| 7 | $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)-$ | 0,29 | -120 |
| 8 | $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]-$ | Жидкий полимер | -125 |
| 9 | $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]-$ | Структуриро- ванный полимер | -115 |

Из табл. 2 видно, что значения T_c для полимеров полидиметилсилоксанового ряда с различными группами у атома кремния определяются только размерами групп, а не их полярностью. Это объясняется тем, что влияние введенных групп на увеличение жесткости цепей молекул полимера перекрывается нарушением плотности упаковки цепей. Следовательно, введение больших по размеру групп приводит к значительному ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия; в результате увеличивается расстояние между главными цепями молекул, что в свою очередь, оказывается на абсолютных значениях T_c . Такое влияние замещающих групп наблюдалось на семи различных полимерах полидиметилсилоксанового ряда и, вероятно, является общим для этой группы полимеров.

Экспериментальная часть

Согидролиз диметилхлорсилана с фенилэтил (метил)-дихлорсиланом. К смеси 60 мл воды и 100 мл эфира постепенно в течение 1 часа при перемешивании вводили смесь 1 моля диметилдихлорсилана и 0,33 моля фенилэтил (метил)дихлорсилана. Температуру поддерживали около 30° . Перемешивание продолжалось 2 часа. Отслоившиеся продукты согидролиза отделяли, промывали водой и сушили над прокаленным CaCl_2 .

В результате фракционированной разгонки был выделен гентаметилфенилэтилциклотетрасилоксан с выходом 23,9% от теоретического, т. кип. $142-146^\circ/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4485, d_4^{20} 1,0071; найдено MR_D 103,8, вычислено MR_D 104,9.

Найдено, %: С 45,63; 45,47; Н 7,83; 7,93; Si 29,58; 29,40
 $C_{15}Si_4O_9H_{30}$. Вычислено, %: С 46,03; Н 7,77; Si 29,01

Аналогичным образом при согидролизе диметилдихлорсилана (1 моль) и хлорфенилэтил (метил) дихлорсилана (0,38 моля) был выделен гентаметилхлорфенилэтилциклотетрасилоксан с выходом 10,2% от теоретического, т. кип. 156—158°/1 мм, n_D^{20} 1,4580, d_4^{20} 1,0807; найдено MR_D 108,15, вычислено MR_D 108,05.

Найдено, %: С 42,22; 42,28; Н 6,87; 6,97; Si 26,54; 26,45; Cl 7,85; 7,97
 $C_{15}Si_4ClO_4H_{20}$. Вычислено %: С 42,8; Н 6,89; Si 26,6; Cl 8,4

При согидролизе диметилхлорсилана (1 моля) и толилэтил (метил) дихлорсилана (0,33 моля) был выделен гентаметилтолилэтилциклотетрасилоксан с выходом 12,9% от теоретического, т. кип. 176—180°/2 мм, n_D^{20} 14523, d_4^{20} 1,0172; найдено MR_D 106,86, вычислено MR_D 108,41.

Найдено, %: С 46,54; 46,85; Н 7,61; 7,72; Si 28,08; 27,91
 $C_{16}Si_4O_4H_{32}$. Вычислено, %: С 48,00; Н 8,00; Si 28,00

Синтезированный гентаметилтриметилсилоxсициклотетрасилоксан имел т. кип. 115—120°/20 мм, n_D^{20} 1,4005, d_4^{20} 0,9824; гентаметилфенилциклотетрасилоксан имел т. кип. 111—111°/8 мм, n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 1,0163; октаметилциклотетрасилоксан имел т. кип. 174—175°, n_D^{20} 1,3965. Температуру стеклования определяли по методике [5].

Полимеризацию в присутствии H_2SO_4 проводили в условиях, описанных ранее [1]. У всех полученных полимеров низкомолекулярные примеси были удалены вакуумированием полимера до 250° при остаточном давлении 1 мм. Для выяснения влияния молекулярного веса на T_g были поставлены опыты с полидиметилсилоxнами различного молекулярного веса. Было найдено, что образцы с различными значениями приведенной вязкости (0,75 и 0,52) имеют одинаковую T_g .

Выводы

Синтезированы гентаметилфенилэтилциклотетрасилоксан, гентаметилхлорфенилэтилциклотетрасилоксан и гентаметилтолилэтилциклотетрасилоксан и показана их способность к полимеризации в присутствии H_2SO_4 . Исследована связь между структурой полимеров полидиметилсилоxанового ряда и их свойствами и установлено, что замена одной метильной группы в звене полимера, содержащего 7 метильных групп, на фенильную, хлорметильную, фенилэтильную, хлорфенилэтильную, толилэтильную и триметилсилоxсигруппу приводит к резкому смещению температуры стеклования в область более низких температур.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

- К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 1, 613, 1959.
- К. А. Андрианов, Л. М. Ханашвили, Ю. Ф. Конопченко, Высокомолек. соед., 2, 719, 1960.
- М. Л. Алошкевич, Н. С. Левин, А. Е. Ермаков, К. А. Андрианов, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, вып. 2, 1958, стр. 20.
- К. А. Андрианов и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 457.
- Г. Л. Слонимский, Заводск. лабор., 22, 1247, 1956.

INTERRELATION BETWEEN STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYORGANOSILOXANES

K. A. Andrianov, S. E. Yakushkina

Summary

The structure—properties relation of polydimethylsiloxane polymers has been investigated and it has been found that the replacement of one methyl group in the polymer unit containing eight such groups by a phenyl, chloromethyl, phenylethyl, chlorophenylethyl, tolylethyl or trimethylsiloxy group sharply shifts the glass temperature T_g in the region of lower temperatures. The shift is to —52° for polydimethylsiloxane to —125° for polyheptamethyltrimethylsiloxycyclotetrasiloxane. The shift is the greater, the larger the size of the incorporated group.