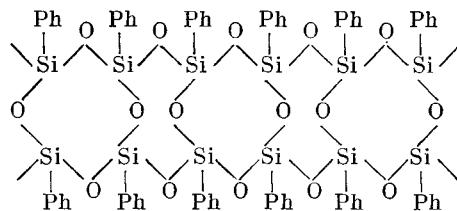


УДК 678.01 : 53+678.84

ЦИКЛОЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАН

С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова

Браун с сотр. показали [1], что при равновесной конденсации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана в соответствующем растворителе (толуол, ксиол, динил, диметиловый эфир диэтиленгликоля) образуется полифенилсилоксан стереорегулярной двойной цепной структуры



Для получения полимеров с невысоким молекулярным весом ($M_w = 26\,000$) продукт гидролиза фенилтрихлорсилана конденсируют в присутствии 0,1% KOH в равном по весу количестве толуола. Растворимый высокомолекулярный полифенилсилоксан получался конденсацией продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана в смеси KOH, бензола и динила нагреванием в течение 1 часа при 250°. Молекулярный вес полимера достигал $M_w = 4,1 \cdot 10^6$.

Представляло интерес более детально изучить влияние среды реакции на механические свойства полученного полифенилсилоксана, на степень его полимолекулярности и на однородность полимера по структуре.

В данной статье рассмотрены четыре типа полифенилсилоксанов, полученных при равновесной конденсации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана в бензole, толуоле, ксиоле и диниле.

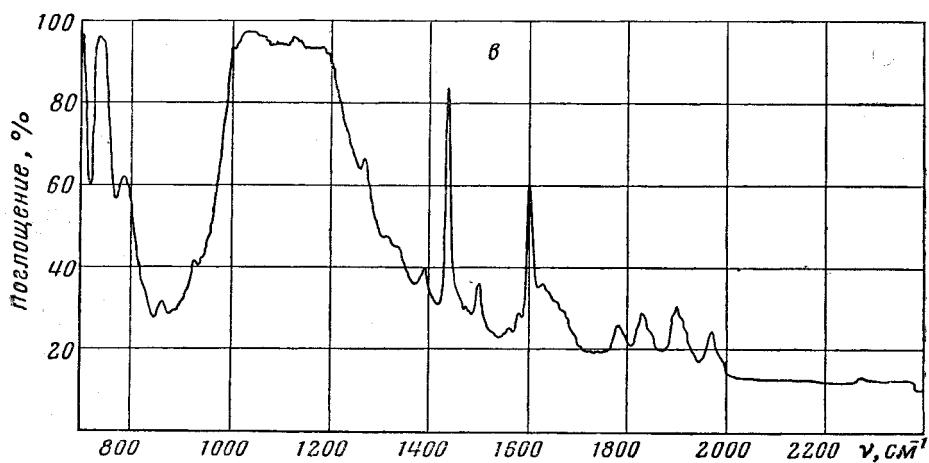
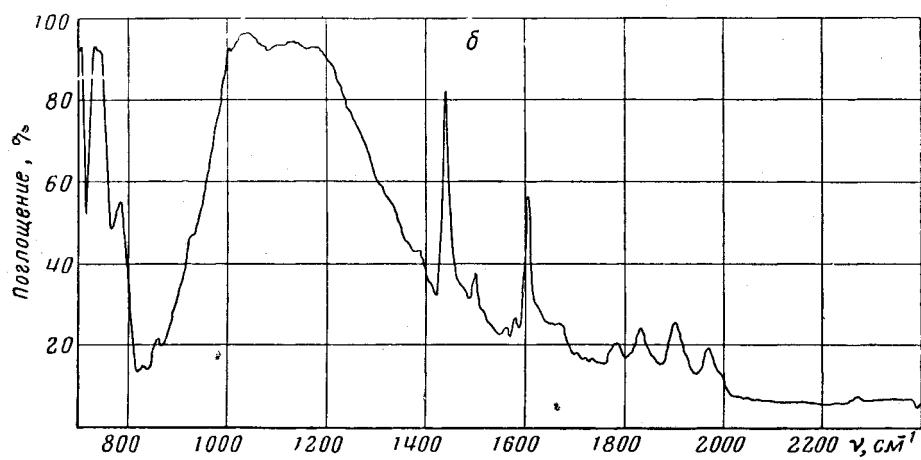
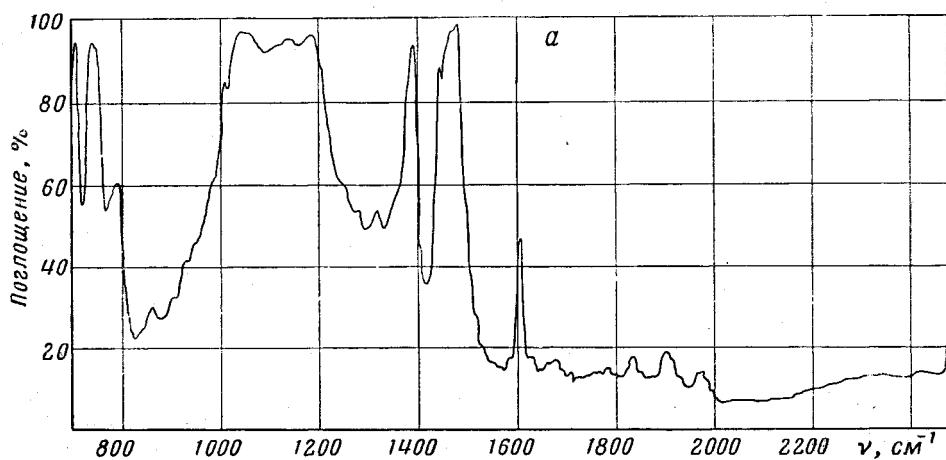
Экспериментальная часть

В круглодонную колбу с ловушкой Дина — Старка загружали 5 г сухой фенилполисилоксановой смолы, полученной гидролизом фенилтрихлорсилана в водно-эфирной среде, 5 г бензола, 5 мг KOH в виде 3%-ного водного раствора. Ловушки заливали сверху бензолом и кипятили 11 час. KOH нейтрализовали избытком уксусной кислоты, раствор фильтровали и полимер осаждали в метаноле. Аналогичным путем вели конденсацию в ксиоле (9 час.), толуоле (16 час.) и диниле (1 час при 250°).

Все четыре образца полифенилсилоксана были расфракционированы из 0,5% раствора в бензole метанолом при 20°. Был проведен элементарный анализ каждой фракции. Результаты фракционирования сведены в таблицу. Были сняты ИК-спектры всех четырех полимеров (рис. 1, а — г), изучены их термические свойства (рис. 2, а — г), определены молекулярные веса светорассеянием и вязкости в бензole, рассчитаны и построены кривые распределения по молекулярным весам (рис. 3, а — г).

Обсуждение результатов

Каждый из четырех полифенилсилоксанов был расфракционирован на 10—6 фракций и для каждой фракции был определен элементарный состав.



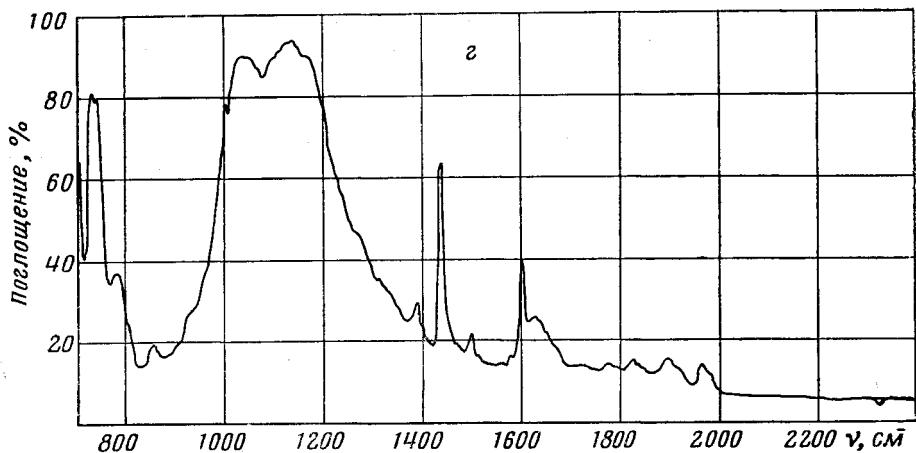


Рис. 1. ИК-спектры полифенилсилоксанов 1—4:
а — полифенилсилоксан 1, б — 2, в — 3, г — 4

Если предположить, что полученные полифенилсилоксаны имеют циклическую структуру, то теоретически рассчитанное процентное содержание Si будет равно 21,7%; С = 55,8%; Н = 2,33%. Как видно из приведенной таблицы, все четыре полимера имеют одинаковый элементарный состав, причем процентное содержание Si, С и Н практически совпадает с теоретически рассчитанным.

Полимеры достаточно устойчивы при фракционировании, это видно из того, что элементарный состав исходного образца и фракций практически совпадает. Из приведенных ИК-спектров видно (рис. 1, а—г), что все

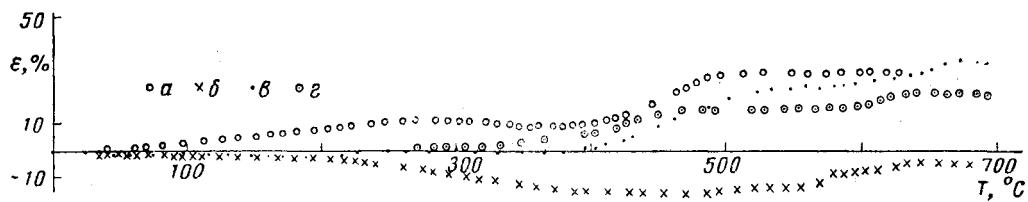


Рис. 2. Зависимость ϵ , % от T для полифенилсилоксанов:
а — полифенилсилоксан 1, б — 2, в — 3, г — 4

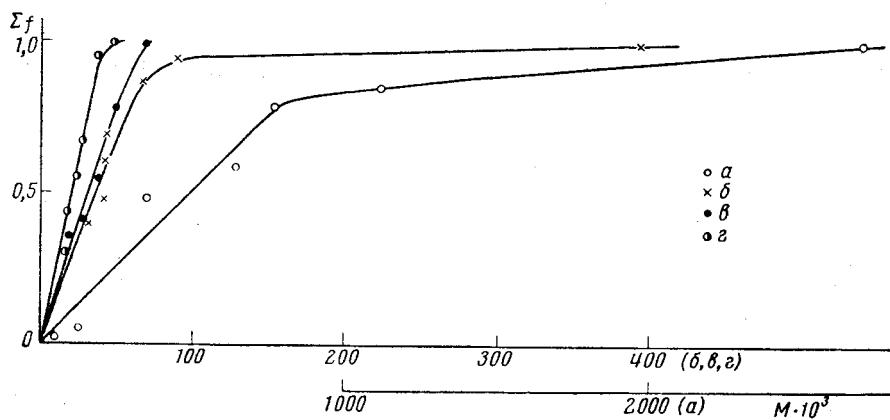


Рис. 3. Кривые распределения по молекулярным весам полифенилсилоксанов:
а — полифенилсилоксан 1, б — 2, в — 3, г — 4

Результаты фракционирования полифенилсилоанов 1—4

Фракция, №	Вес фракции, г	Суммарный вес фракции	Σf	M_w	Si, %	C, %	H, %
Получен в диниле (1)							
1	0,9928	6,6188	1,0	2700000	22,05	53,30	3,93
2	0,4263	5,6260	0,85	1111000	19,97	57,48	4,28
3	1,3246	5,1997	0,785	769000	22,12	55,95	4,05
4	0,6775	3,8751	0,585	634000	20,78	55,82	4,20
5	0,4277	3,1976	0,483	340400*	22,33	55,04	3,81
6	2,4488	2,7699	0,418	182000	22,43	54,89	3,74
7	0,2200	0,3211	0,0485	121500*	—	—	—
8	0,1011	0,1011	0,0153	47290 *	—	—	—
Нефракционированный	6,6188	Среднее			21,61	55,41	4,00
		—			22,07	55,13	3,95
Получен в толуоле (2)							
1	0,7073	12,0004	1,0	392000	21,82	55,08	3,90
2	0,8955	11,2931	0,941	88900	21,98	55,91	3,85
3	1,2658	10,3976	0,866	64900	21,37	56,18	4,28
4	0,9923	9,1318	0,761	44000	21,02	57,05	4,05
5	0,8212	8,3105	0,692	43600	22,51	55,49	3,91
6	1,3343	7,3183	0,610	43580*	21,29	57,61	4,2
7	0,9673	5,6849	0,474	40900	21,69	55,69	3,99
8	1,3709	4,7167	0,393	32100	19,33	55,74	3,77
9	0,0398	3,3458	0,279	17910*	—	—	—
10	3,3060	3,3060	0,275	—	19,92	56,87	4,52
Нефракционированный	12,0	Среднее			21,28	56,18	4,05
		—			21,82	55,09	4,18
Получен в бензоле (3)							
1	0,5332	2,050	1,0	69000	22,59	55,47	4,21
2	0,6002	1,6968	0,787	48070*	21,14	55,61	3,96
3	0,2623	1,6366	0,547	39770	21,69	55,48	3,92
4	0,0809	1,0143	0,442	—	—	—	—
5	0,1407	1,2034	0,409	28840*	22,13	55,68	3,98
6	0,8827	0,8827	0,353	18100	21,10	56,40	4,65
Нефракционированный	2,5000	Среднее			21,73	55,56	4,14
		—			21,91	55,63	4,37
Получен в ксилоле (4)							
1	0,1536	3,1213	1,0	48090*	20,94	53,85	4,53
2	0,8679	2,9677	0,951	37100	20,93	55,33	4,27
3	0,3648	2,0998	0,673	27640*	22,13	55,80	4,06
4	0,3651	1,7350	0,556	22270*	21,51	55,49	4,17
5	0,4328	1,3699	0,439	17000	22,24	55,32	4,06
6	0,9371	0,9371	0,300	17000*	20,50	55,55	4,52
Нефракционированный	—	Среднее			21,37	55,22	4,27
		—			22,5	55,36	3,93

* Молекулярные веса рассчитаны по уравнению Марка—Хаункса.

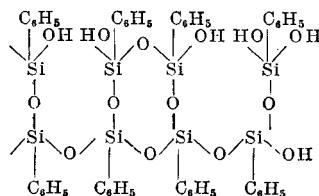
четыре полифенилсилоксана имеют практически одинаковые составные элементы. На спектре можно выделить полосу 1000—1100 cm^{-1} , которая соответствует связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, и 1400—1500 cm^{-1} , соответствующую связи

$-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$. Однако на основании данных ИК-спектров невозможно сказать, каким структурам соответствуют эти связи — циклическим или линейным.

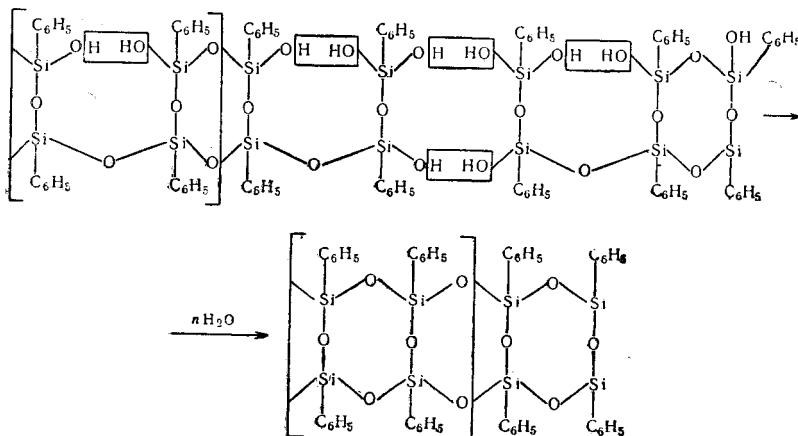
Растворитель, в котором проводится реакция, не оказывает влияния на механические свойства полимера. Все четыре полифенилсилоксана имеют очень высокую T_c ($\sim 300^\circ$) (рис. 2, а—г), что обусловлено, очевидно, структурой полимера. Линейный полидиметилсилоксан имеет $T_c \approx -100^\circ$, а линейный полифенилсилоксан имеет T_c , лежащую в области $+100^\circ$. Близкие значения T_c для всех четырех полифенилсилоксанов свидетельствуют о том, что условия получения этих полимеров не оказывают существенного влияния на структуру полимеров.

Кроме того, условия реакции не оказывают существенного влияния и на степень полидисперсности полифенилсилоксанов. Все четыре полимера имеют достаточно широкое распределение, и максимум на дифференциальной кривой сдвинут в сторону увеличения или уменьшения молекулярного веса в зависимости от применяемой среды реакции (рис. 3, а—г). M_w / M_n — степень полимолекулярности и средний молекулярный вес у полифенилсилоксанов увеличивается в зависимости от применяемого растворителя в ряду бензол — толуол — ксиол — динил. Так, M_w / M_n соответственно равна 1,82—2,15—2,50—2,70.

Образование таких полифенилсилоксанов можно представить следующим образом. Первоначально при гидролизе фенилтрихлорсилана образуются низкомолекулярные полимеры, у которых имеются свободные OH-группы [2].



Затем идет дальнейшая внутри- и межмолекулярная конденсация с образованием более или менее высокомолекулярных циклонеинных полимеров по схеме:



Вероятно, первоначально идет внутримолекулярная спивка через соседние (см. формулу) OH-группы, что обусловлено легкостью образования восьмичленного цикла, с одной стороны, и наличием у групп Si—OH фенила, ограничивающего возможность образования связи с другими молекулами, с другой стороны. Однако не исключены межмолекулярные непорядоченные спивки. Вероятно, при дальнейшей поликонденсации происходит разрыв межмолекулярных связей и дальнейшее упорядочение структуры в циклы.

Выходы

1. Изучены полифенилсилоаны, полученные конденсацией продуктов гидролиза фенилтрихлорсилина в четырех растворителях: бензоле, толуоле, ксиоле, диниле.
2. Показано, что все четыре полифенилсилоана имеют одинаковую циклическую структуру, предсказанную Брауном с сотрудниками.
3. Предложен механизм образования этих полифенилсилоанов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Brown, L. H. Vogt, I. A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Riser, K. W. Krantz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
2. К. А. Андреев, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 1033.

CYCLOCILINEAR POLYPHENYLSILOXANES

S. A. Pavlova, V. I. Pakhomov, I. I. Tverdokhlebova

Summary

The properties and structures of four polyphenylsiloxane specimens have been investigated. It has been found that all of them have a cyclolinear structure, but differ in molecular weight characteristics.