

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

№ 9

1966

УДК 541.64+678.84

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
1,4-бис-(диметилгидроксисилил)ФЕНИЛЕНА
С ДИФЕНИЛДИГИДРОКСИСИЛАНОМ
И ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕРРАСИЛОКСАНОМ

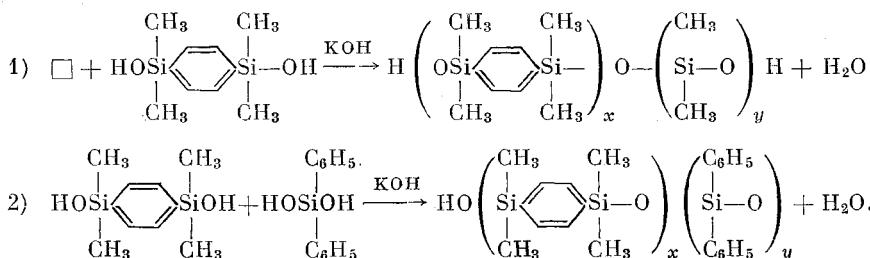
*К. А. Андрианов, В. И. Нахомов, В. М. Гельперина,
Д. Н. Мухина*

В литературе описаны полидиметилфениленсилооксаны, полученные конденсацией *n*-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена в щелочной среде [1] и взаимодействием 1,4-бис-диметилгидроксисилил)фенилена с 1,4-бис-(диметилгидридисилил)фениленом [2].

В одной из работ [3] сообщалось о конденсации 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена с диметилдихлорсиланом, тетраметилдихлордисилюксаном и гексаметилдихлортрисилюксаном с последующей конденсацией полученных смесей в щелочной среде.

Сополимеры регулярной структуры получены при взаимодействии 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена с диметилполисилюксановыми олигомерами, содержащими концевые OH-группы, в присутствии неуравновешивающих катализаторов [4].

В данной работе изучалась реакция октаметилциклотетрасилюксана или дифенилдигидроксисилены с 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фениленом в присутствии щелочных катализаторов. При исследовании взаимодействия октаметилциклотетрасилюксана с бис-(диметилгидроксисилил)фениленом установлено, что в присутствии катализитических количеств KOH наряду с реакцией поликонденсации 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена идет также реакция полимеризации с раскрытием октаметилциклотетрасилюксана. При этом процесс протекает по схеме (1) с образованием сополимеров, а не смесей полимеров, как можно было ожидать:



Для подтверждения указанной схемы реакции, т. е. образования сополимеров, была изучена поликонденсация октаметилциклотетрасилюксана и дифенилдигидроксисилены с 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фениленом при различных соотношениях компонентов. Состав полимеров указан в табл. 1.

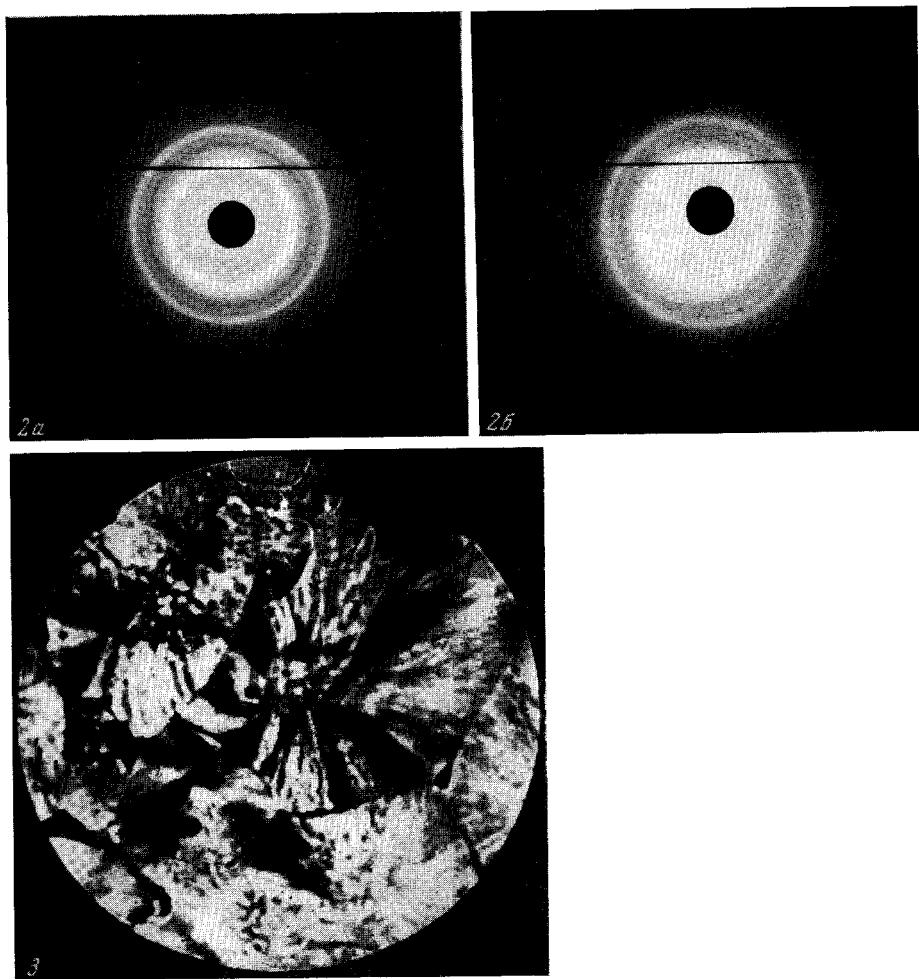


Рис. 2. Рентгенограммы: *a* — полимера I, *б* — сополимера V
Рис. 3. Микроструктура пленки полимера I при увеличении в 600 раз

Фракционирование полученных полимеров метанолом из бензольного раствора (табл. 2) показало, что все фракции имеют состав, близкий к составу сополимера, указанного в приведенном выше уравнении. Элементарный состав всех фракций обладает достаточной однородностью, что указывает на образование сополимера (отношение С / Si получено в пределах

Таблица 1

Сополи-мер, №	Исходные мономеры	Молярное соотноше-ние компонентов	Состав полимера
I	$n\text{-HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	—	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$
II	$n\text{-HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	1 : 1	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$
III	$n\text{-HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4$	4 : 1	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{0,8n}$ $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{0,2n}$
IV	$n\text{-HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	1 : 1	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n$
V	$n\text{-HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	10 : 1	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_{0,n}$

3,99—4,36, расчетное отношение для сополимера III равно 4). В случае образования смеси полимеров, отношение С / Si для октаметилциклотетрасилоксанового полимера равно 2,0 и для 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена равно 5.

При сополимеризации 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена с дифенилдигидроксисиланом образуются полимеры с более высокой вязкостью,

Таблица 2

Фракционирование сополимера $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ и $n\text{-HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ в соотношении 1 : 4

Фракция, №	Количество осадителя, мл	Вес фракции, г	$\eta_{уд}$	Элементарный состав, %			C/Si
				C	H	Si	
I	96,0	0,32	1,48	52,88	7,88	28,35	4,35
				53,01	7,92	28,75	4,30
II	2,8	0,42	1,16	52,29	7,74	28,04	4,35
				53,09	8,24	27,92	4,44
III	2,9	0,51	1,01	52,93	8,08	28,62	4,30
				53,09	7,78	27,67	4,46
IV	2,3	0,72	0,84	52,04	7,65	28,12	4,34
				51,79	8,05	30,92	3,92
V	12,0	0,56	0,60	52,49	7,83	28,25	4,33
				50,72	7,12	27,81	4,25
VI	5,3	0,15	0,50	48,08	7,93	27,72	4,05
				51,01	7,73	27,91	4,26
VII	7,5	0,40	0,50	54,05	7,84	30,31	3,99
				52,19	7,63	29,78	4,10
IX	16,5	0,18	0,38	48,70	7,85	27,18	4,19
				50,01	—	26,04	4,48
X	7,0	0,19	0,38				
X	35,0	0,31	0,19				

чем при сополимеризации 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена с октаметилциклотетрасилоксаном (рис. 1, а и б). Исследование полимеров методом рентгеноскопии показало, что они имеют кристаллическую структуру, что согласуется с литературными данными [4, 5]. Это хорошо видно из рис. 2, а и б, где показаны рентгенограммы полимеров I и V, и также из рис. 3 (см. вклейку к стр. 1615), на котором показан снимок под микр-

скопом пленки, полученной медленным охлаждением расплава гомополимера I; сополимер III является аморфным. Интересно отметить, что, как показывают термомеханические кривые полученных сополимеров (рис. 4), температуры плавления их изменяются в пределах от 0° (сополимер, по-

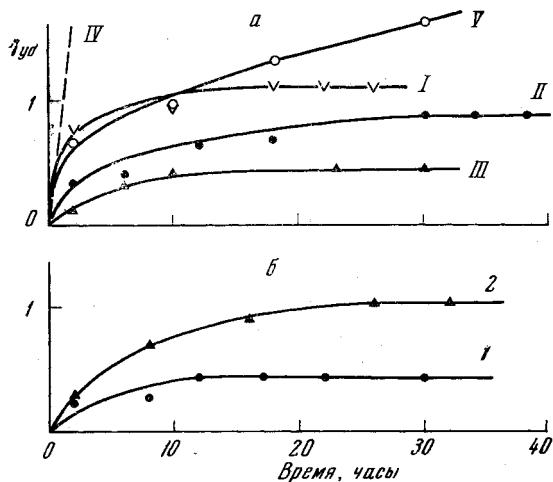


Рис. 1. Изменение вязкости: а — полимеров I — V при 200°. Катализатор KOH; б — полимера I при 150°. Катализаторы KOH (1) и CsOH (2)

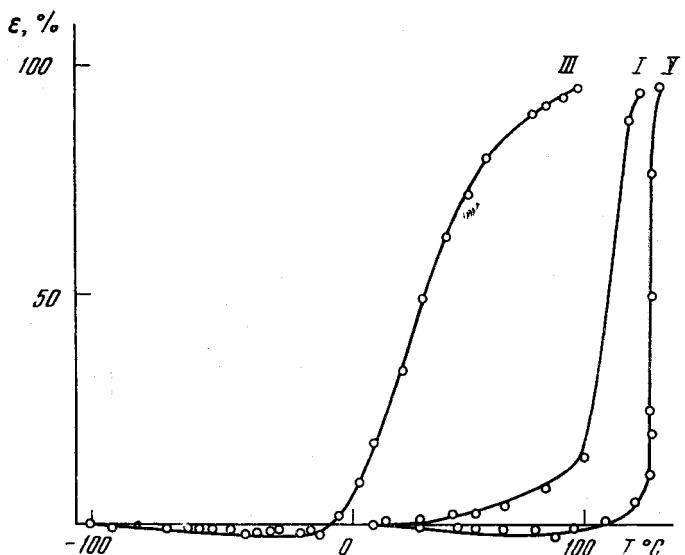


Рис. 4. Термомеханические кривые полимеров I, III, V

лученный при соотношении $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4 : n\text{-HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, равном 1 : 4) до 129° (гомополимер из $n\text{-HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$). Удельная вязкость полимеров относительно высокая.

Все полимеры после высаживания из бензольного раствора метанолом представляют собой порошки белого цвета. Они растворимы в ароматических углеводородах, бутилацетате, серном эфире, CCl_4 , нерастворимы в этиловом и метиловом спиртах, петролейном эфире, диоксане. Из расплава и бензольного раствора полимеров получены хрупкие пленки.

Исследование термостабильности полимера I термогравиметрическим методом при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-1}$ мм показало, что деструкция полимера с заметной скоростью начинается только при 490° (рис. 5).

Экспериментальная часть

1,4-бис-(диметилхлорсилил)фенилен получали одностадийным магний-органическим синтезом по методике [1], с заменой серного эфира тетрагидрофuranом. Подачу смеси производили в течение 4 час. при $65-75^\circ$, после чего продукт реакции нагревали 12 час при той же температуре. После обычной процедуры конечный остаток подвергали вакуумной разгонке. 1,4-бис-(диметилхлорсилил)фенилен выделяли в виде фракции с т. кип. $101-102^\circ/4$ мм, т. пл. $85-86^\circ$, содержание Cl 26,5%, Si 21,1%; выход 25—30% от теоретич.

1,4-бис-(диметилэтоксисилил)фенилен получали по методике [6], из n -дибромбензола и $\text{Cl}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ одностадийным магнийорганическим синтезом в тетрагидрофuranе; т. кип. $118-120^\circ/4$ мм, $n_{D^{20}} 1,4778$; $d_4^{20} 0,9312$; выход 35—40% от теоретич.

1,4 - бис - (диметилгидроксисилил) - фенилен получали: а) из 1,4-бис-(диметилхлорсилил)фенилена. Раствор 13,15 г 1,4-бис-(диметилхлорсилил)фенилена в 65 мл серного эфира вводили при перемешивании в смесь 65 мл серного эфира и 15 г концентрированного раствора NH_4OH при $0-5^\circ$. Реакционную смесь перемешивали еще 15 мин, сливали в делительную воронку и отделяли водный слой, который экстрагировали 20 мл серного эфира. Эфирный слой промывали водой до нейтральной реакции и сушили безводным Na_2SO_4 . После выпаривания эфира при комнатной температуре в вакууме получали кристаллический продукт, который перекристаллизовывали из горячего бензола; т. пл. 135° ; выход 75% от теоретич.; б) из 1,4-бис-(диметилэтоксисилил)фенилена. К раствору 28,3 г 1,4-бис-(диметилэтоксисилил)фенилена в 50 мл серного эфира при перемешивании добавляли 20 мл 5%-ного водного раствора CH_3COOH . Через 10 мин. продукт реакции сливали в делительную воронку, отделяли водный слой и промывали водой до нейтральной реакции. Далее обрабатывали, как указано в а). Выход 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена — 68% от теоретич., т. пл. 135° .

Поликонденсация $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$. В пробирку помещали 3 г $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, добавляли 3 мл бензола и 0,06% KOH в виде 1%-ного водного раствора, тщательно перемешивали, продували сухим очищенным от кислорода азотом и помещали в термостат при 200° . Течение реакции контролировали по изменению удельной вязкости 1%-ного раствора полимера в бензоле. После прекращения изменения вязкости полимер растворяли в 20 мл бензола, нейтрализовали уксусной кислотой, отфильтровывали и высаживали метанолом. Выпавший полимер сушили при 70° и остаточном давлении 3—5 мм до постоянного веса, выход полимера — 96% от теоретич.; $[\eta] = 1,1$; т. пл. 130° (в капилляре).

Получение сополимеров II—V (табл. 1). Для реакции брали 2,26 г (0,01 моля) 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена и соответствующие количества других компонентов. Поликонденсацию проводили, как указано выше. Выход полимеров — 94—97% от теоретич. Поликонденсацию при 150° проводили без продувки азотом.

Фракционирование сополимера $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ и $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ в соотношении 4:1. Фракционирование проводили дробным осаждением метанолом из бензольного раствора при постоянной температуре ($20 \pm 0,5^\circ$). Для фракционирования было взято 4 г высущенного до постоянного веса сополимера с $[\eta] = 0,82$. Фракции переосаждали и сушили при 70° и остаточном давлении 3—5 мм до постоянного веса. Вычисленный элементарный состав сополимера, %: C 51,06; H 7,8; Si 29,76; C/Si ≈ 4 . Результаты фракционирования представлены в табл. 2.

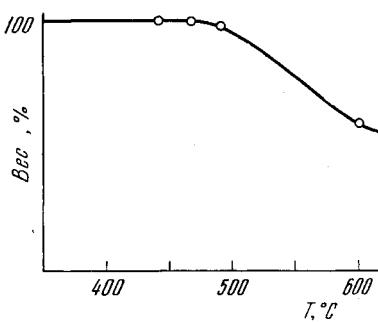


Рис. 5. Кинетика деструкции полимера I в вакууме (0,1 мм)

Выводы

1. Исследована реакция поликонденсации 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена с дифенилдигидроксисиланом и октаметилциклотетрасилоксаном и показано, что образуются сополимеры с линейными цепями молекул. Сополимеры 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)фенилена с октаме-

тилциклотетрасилоксаном образуются как в результате реакции поликонденсации, так и полимеризации с раскрытием октаметилциклотетрасилоксана.

2. Деструкция *n*-бис-(диметилсилил)фениленсилоксана с заметной скоростью начинается выше 490°.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
23 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

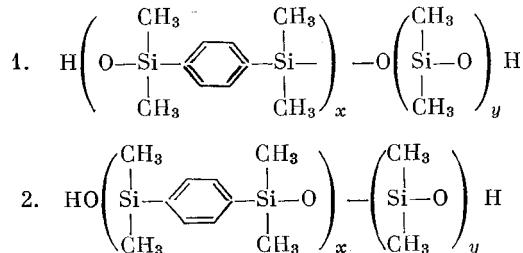
1. N. Sveda, Пат. США 2561429; 1951; Chem. Abstrs., **46**, 1814, 1952; пат. США 2562000, 1951.
2. А. Л. Клебанский, Л. П. Фомина, С. Б. Долгоплоск, ЖВХО им. Менделеева, **5**, 594, 1962.
3. T. Wada, M. Ishisaka, I. Iwamatsu, K. Kawazumi, J. Chem. Soc. Japan, **66**, 631, 1963.
4. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., **A2**, 15, 1964; R. L. Merker, M. J. Scott, Y. Y. Haberland, J. Polymer. Sci., **A2**, 31, 1964.
5. P. Price, J. Polymer Sci., **37**, 131, 1959.
6. L. W. Breed, W. J. Haggerty, F. Baiocchi, J. Organ. Chem., **25**, 1933, 1960.

ABOUT CATALYTIC POLYCONDENSATION OF 1,4-*bis*-(DIMETHYLHYDROXYSILYL)PHENYLENE WITH DIPHENYLDIHYDROXYSILANE AND OCTAMETHYLCYCLOTETRAKOSILOXANE

*K. A. Andrianov, V. I. Pakhomov, V. M. Gel'perina,
D. N. Mukhina*

S u m m a r y

At interaction of octamethylcyclotetrasiloxane and diphenyldihydroxysilane with 1,4-*bis*-(dimethylhydroxysilyl)phenylene in presence of alkali catalysts it were obtained copolymers corresponding to the formula



Polycondensation was studied at different ratios of the components.