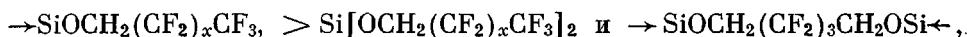


УДК 541.64:678.84

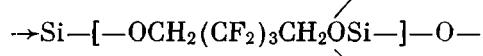
**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛ-  
И ПОЛИДИФЕНИЛГЕКСАФТОРАМИЛЕНДИОКСИСИЛАНОВ**

*E. L. Зайцева, A. Я. Якубович, T. B. Розанцева,  
Ю. А. Александрова, A. H. Праведников*

Ранее нами были описаны полифторалкоксисиланы типа

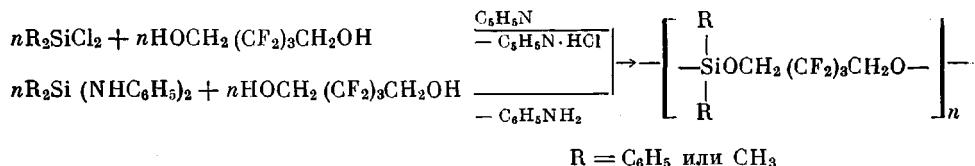


полученные взаимодействием триалкил- или триарилхлорсиланов и диалкил- или диарилдихлорсиланов с фторированными спиртами и гексафторпентандиолом [1]. Эти фторалкоксисиланы обладают достаточно высокой термической устойчивостью и удовлетворительной гидролитической стабильностью при повышенных температурах. В этой связи представлялось интересным изучить синтез и свойства неизвестных до сих пор поли(алкилендиокси) силанов, содержащих фторметиленовые мостики в цепи



Следует указать, что в литературе описаны не фторированные низкомолекулярные поли(алкилендиокси)- [2—4] и поли(арилендиокси) силаны [5, 6], а также отличающиеся значительной термостойкостью высокомолекулярные поли(арилендиокси) силаны [7, 8].

Мы нашли, что при низкотемпературной поликонденсации (0—80°) дефенил- или диметилдихлорсиланов с гексафторпентандиолом в диметилапетамиде или пиридине, а также при нагревании дифенил- или диметилдианилиносиленов с диолом при 200—250° можно получить с выходами 25—80% поли(диметилгексафторарамилендиоксисилан) I или поли(дифенилгексафторарамилендиоксисилан) II, представляющие собой вязкие



масла с  $\eta_{\text{пл}}$  0,03—0,18. Более высокомолекулярные полимеры синтезировать этими методами в различных условиях (варьирование температуры, соотношения реагентов и их концентраций) нам не удалось. Строение синтезированных полиалкилендиоксисиланов подтверждено данными элементарного анализа и ИК-спектрами (рис. 1), в которых наблюдаются интенсив-

ные полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп Si—O—C ( $1020$ — $1080\text{ cm}^{-1}$ ), Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ( $1125$  и  $1430\text{ cm}^{-1}$ ), Si—CH<sub>3</sub> ( $760$ ,  $850$  и  $1255\text{ cm}^{-1}$ ) и связи C—F ( $1200$ — $1400\text{ cm}^{-1}$ ), и отсутствуют полосы поглощения, характерные для групп OH и Si—O—Si [9]. Для сравнения на рис. 1 приведены ИК-спектры 1,5-бис(триметилсилокси) и 1,5-бис(трифенилсилокси)-2,2,3,3,4,4-гексафторпентанов.

Поскольку в описываемых поли(алкилендиокси)силахах отсутствуют концевые группы OH и NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, как это следует из данных элементарного анализа (содержание N=O) и ИК-спектров, можно полагать, что они имеют циклическую структуру и, вероятно, представляют собой смеси макроциклов с различным числом звеньев.

Штаудингер и Хан [3] также приписывают циклическое строение поли[дициклогексокси-(алкилендиокси)силанам] (коэффициент полимеризации 4—8), синтезированным ими аналогичным путем.

При синтезе полидифенил-(2, 2, 3, 3, 4, 4-гексафторамилен-1,5-диокси)сиана], наряду с основным продуктом реакции, образуется циклический дифенил(гексафторамилендиокси)силан III, причем выход последнего в значительной степени зависит от температуры процесса и продолжительности нагревания полимера II в вакууме (таблица). Так, при  $300$ — $350^\circ$ , а также при длительном нагревании полимера в вакууме ( $\sim 300$  час.,  $160^\circ/0,05\text{ mm}$ ) выход эфира III возрастает до  $60$ — $80\%$ . Мы полагаем, что образование последнего происходит вследствие термораспада получающегося полимера. Об этом свидетельствует также и то, что поли(алкилендиокси)силан II, синтезированный при  $80^\circ$  и не содержащий по данным хроматографии эфира III, при

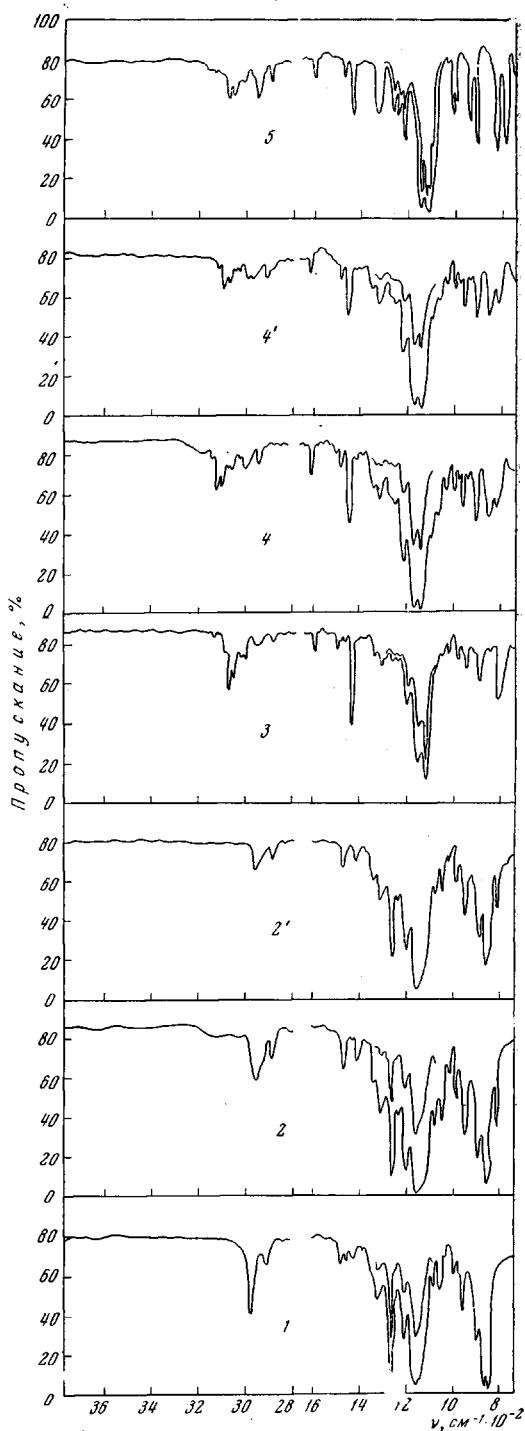
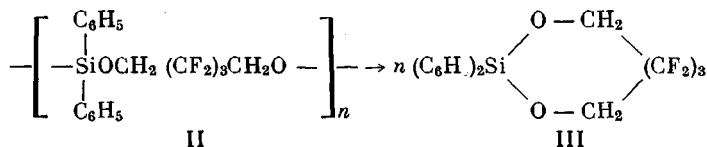


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — 1,5-бис-(триметилсилокси)-2,2,3,3,4,4-гексафторпентан; 2 — поли(алкилендиокси)силан, полученный из диметилидианининосилана; 2' — то же, полученный из диметилдихлорсилана; 3 — 1,5-бис-(трифенилсилокси)-2,2,3,3,4,4-гексафторпентан; 4 — поли(алкилендиокси)силан, полученный из дифенилдианининосилана; 4' — то же, полученный из дифенилдихлорсилана; 5 — дифенил(гексафторамилендиокси)силан

нагревании в течение 30 час. при  $160^{\circ}/0,04$  мм превращается ~ на 25% в этот эфир



Строение эфира III подтверждено аналитическими и другими данными, а также ИК-спектром, в котором обнаружены полосы поглощения групп  $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  и связи  $\text{C}-\text{F}$  (рис. 1).

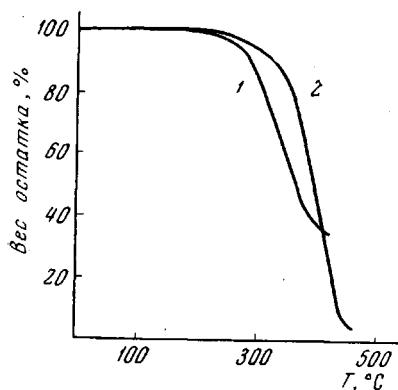


Рис. 2. Термогравиметрический анализ поли(алкилендиокси)силанов в токе аргона:

1 — полимер I; 2 — полимер II. Скорость подъема температуры 5°/мин

ампулах при давлении  $10^{-1}$  мм) для определения температуры начала разложения в течение 1 часа при  $340^\circ$  не меняется их внешнего вида. При дополнительном нагревании образцов еще 1 час при  $380^\circ$  появляются некоторые признаки начала разложения — потемнение, образование небольшого количества твердых продуктов деструкции на стенках ампулы. При  $415^\circ$  за 1 час происходит полное разложение полимеров, причем летучие твердые продукты деструкции также разлагаются; остаток представляет собой черное

Продолжительное нагревание поли-(алкилендиокси) силана II в вакууме, наряду с деполимеризацией, сопровождается увеличением вязкости остающегося полимера: последняя возрастает с 0,07 до 0,18.

Термогравиметрический анализ показал, что при нагревании в атмосфере аргона наблюдается медленное изменение веса образцов, связанное, по-видимому, с отгонкой низкомолекулярных фракций. Полное испарение полимера I происходит в интервале 250—300°, а полимера II — в интервале 300—400°, как это следует из характера кривых, приведенных на рис. 2.

Нагревание полимеров I и II (по 100 мг в запаянных эвакуированных

## Зависимость выходов цюли (дифенилгексафторамилендиоксисилана) и дифенила (гексафторамилендиокси) силана от температуры процесса и продолжительности нагревания в вакууме

Опыт, №	Количество каждого вещества, ммоли	Темпера-тура проце-са, °С *	Продолжи-тельность нагревания смеси в ваку-уме, часы	Температура бани, °С/давле-ние, мм	Выход поли-мера, %	$\eta_{\text{пог}}$ (20°)	Выход эфира III, %
1	3,82	200 <sup>a</sup>	3,5 34	200/0,4 110/0,04	53,5	0,059	27,4
2	3,82	200 <sup>c</sup>	0,75 15	200/1 160/0,04	46,7	0,055	—
3	3,82	250 <sup>a</sup>	39	160/0,04	29	0,143	18
4	11,5	250 <sup>b</sup>	148	160/0,05	45,3	0,107	49,3
5	11,5	250 <sup>b</sup>	295	160/0,05	27,4	0,183	67
6	7,7	300 <sup>f</sup>	69	200/0,03	18,2	0,047**	77,5
7	2,56	310 <sup>d</sup>	2,5	250/0,04	35	0,041**	—
8	7,7	350 <sup>g</sup>	28	230/0,03	21	0,00**	64,3

\* Скорость подъема температуры, °С/мин:  
а — 0,45; б — реакцию проводят в вакууме ( $70^{\circ}/115$  мм,  $175^{\circ}/14$  мм и  $200^{\circ}/1$  мм) 0,6; в — 5;  
г — 0,7; д — 2,5; е — 0,5 г вещества в 100 мл  $\text{CCl}_4$ , ж — 0,5 г вещества в 100 мл диметилформамида.

хрупкое вещество. Выход летучих продуктов разложения в опытах после деструкции при 415° составляет около 6 мл/г для I и 13 мл/г для II. Эфир III в процессе нагревания при 380° в течение 2 час. постепенно темнеет, полностью разлагаясь при 400°. Нагревание полимеров I и II (по 100—200 мг) с водой (0,02 мл) в запаянных эвакуированных ампулах в течение 4 часов при 360° приводит к потемнению образцов, визуально вязкость полимеров при этом не изменяется, но появляется некоторое количество (~ 18%) жидких продуктов реакции.

Таким образом, полидиметил- и полидифенилгексафторамилендиокси- силаны по своей термической устойчивости значительно уступают как ранее синтезированным нами низкомолекулярным фтораллоксисиланам этого ряда, так и недавно описанным в литературе поли(арилендиокси)си- ланам [7, 8].

### Экспериментальная часть

**Дифенилдихлорсилан**, т. кип. 172—175°/20 мм,  $n_{D}^{20}$  1,5818 (лит. данные [10]; т. кип. 170—171°/19 мм,  $n_{D}^{20}$  1,5819).

**Диметилдихлорсилан**, т. кип. 70° (лит. данные [10]; т. кип. 70,1°).

**Гексафторпентандиол**, т. пл. 76—78° (лит. данные [11]; т. пл. 77,5°).

**Дифенилдианилиносилан** получен из дифенилдихлорсилана и анилина, т. пл. 157—161° (лит. данные [8]; т. пл. 156—161°).

**Диметилдианилиносилан** получен из диметилдихлорсилана и анилина [12], т. кип. 136—137°/0,16 мм, т. пл. 54—58° (лит. данные: т. кип. 174°/4—5 мм, т. пл. 56°).

1. Поли[дифенил-(2,2,3,3,4,4-гексафторамилен-1,5-диокси)си-лан] II и дифенил-(2,2,3,3,4,4-гексафторамилен-1,5-диокси)си-лан III. а) Из дифенилдихлорсилана. 3,24 г гексафторпентандиола и 2,42 г пиридина в 50 мл абсолютного хлороформа перемешивают несколько минут при 40°, затем прибавляют по каплям за 10 мин. 3,87 г дифенилдихлорсилана в 20 мл абсолютного хлороформа, кипятят 10,5 часа и оставляют на ночь. Хлоридрат пиридина выделяют путем упаривания реакционной смеси на  $\frac{3}{4}$  объема и добавления 30 мл абсолютного бензола; выход 3,4 г (96%). После испарения фильтрата получают 6,54 г масла; последнее нагревают 40 час. при 120°/05 мм (температура бани), при этом к концу нагревания начинает возгоняться III. Получено 3,6 г масла с  $\eta_{\text{пл}}^{\text{ог}}$  \* 0,074 (25%).

Найдено, %: С 52,64; 52,57; Н 3,79; 3,74; F 28,72, 28,60.  
 $C_{17}H_{14}F_6O_2Si$ . Вычислено, %: С 52,04; Н 3,57; F 29,08.

0,6 г полиалкилендиоксисилана, не прогретого в вакууме, хроматографируют на колонке с водной кремневой кислотой в системе бензол — эфир (1 : 1). Растворитель испаряют, остаток выдерживают 16 час. при 60°/11 мм и получают 0,55 г масла с  $\eta_{\text{пл}}^{\text{ог}}$  0,055 (20°), не содержащего эфира III. 0,25 г масла нагревают еще 30 час. при 160°/0,04 мм, при этом возгоняется 0,06 г III. В остатке получают 0,18 г полимера с  $\eta_{\text{пл}}^{\text{ог}}$  0,07 (20°).

Найдено, %: С 52,30; 52,14; Н 3,57; 3,61.

б) Из дифенилдианилиносилана. 4,23 г дифенилдианилиносилана и 2,44 г гексафторпентандиола тщательно смешивают, затем медленно нагревают при перемешивании в токе аргона до 250° и выдерживают при этой температуре 1 час. За это время в приемнике собирается 2,08 г (97,7%) анилина. По окончании реакции полимер выдерживают 148 час. при 160°/0,05 мм, при этом возгоняется 2,23 г (49,3%) эфира III с т. пл. 68—72°; в остатке получают 2,05 г (45,3%) масла с  $\eta_{\text{пл}}^{\text{ог}}$  0,107 (20°).

Найдено, %: С 53,20; 53,12; Н 3,76; 3,78; Н 0.

При увеличении времени нагревания количество эфира III возрастает, а выход полиалкилендиоксисилана уменьшается (таблица, опыты №№ 4, 5).

В последующих опытах варьировали соотношение исходных веществ, температуру процесса, а также продолжительность нагревания полимеров в вакууме. Результаты этих опытов сведены в таблицу.

в) Очистка дифенил-(2,2,3,3,4,4-гексафторамилен-1,5-диокси)-силана III. 1 г неочищенного дифенил(амилендиокси)силана, полученного при синтезе поли(дифенилгексафторамилендиоксисилана) и собранного из разных опы-

\* 0,5 г вещества в 100 мл  $CCl_4$ .

тов, перекристаллизовывают один раз из петролейного эфира и получают 0,5 г III в виде белого кристаллического вещества, т. кип. 178–180°/7 мм, т. пл. 69–70°.

Найдено, %: С 52,12; 52,19; Н 3,74; 3,71; F 29,40; 29,31;  
М 393, 392,3 (определен криоскопически  
в бензole).

$C_{17}H_{14}F_6O_2Si$ . Вычислено, %: С 52,04; Н 3,57; F 29,08; М 392

2. Полидиметил-2,3,3,4,4-гексафторамилен-1,5-диокси) силан] I. а) Из диметилдихлорсилана. К 3,96 г гексафторпентандиола и 3,62 г пиридина прибавляют по каплям при 22° и интенсивном перемешивании 2,41 г диметилдихлорсилана, разбавляют 30 мл абсолютного эфира, перемешивают в течение 40 мин. и отфильтровывают солинокислый пиридин (выход количественный). После испарения эфира масло выдерживают 60 час. при 100°/0,09 мм. Получают 3,71 г (74%) масла с  $\eta_{D^2}$  0,4 (25°).

Найдено, %: С 31,86; 31,76; Н 3,64; 3,61.  $C_7H_{10}F_4O_2Si$ . Вычислено, %: С 31,34; Н 3,73.

б) Из диметилдианилиносилана. 0,79 г гексафторпентандиола и 0,9 г диметилдиилиносилана тщательно смешивают и нагревают в токе аргона при перемешивании до 200° (скорость подъема температуры 0,4°/мин.). Смесь выдерживают при 200° 30 мин., при этом в приемнике собирается 0,66 г (95,6%) анилина, затем нагревают еще 18 час. при 110°/0,055 мм и получают 0,55 г масла с  $\eta_{D^2}$  0,055.

Найдено, %: С 31,55; 31,28; Н 3,81, 3,83.

Аналогично при 250° получают 0,5 г (50%) масла с  $\eta_{D^2}$  0,074 (20°).

Термогравиметрический анализ соединений производили на венгерском дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Е. Рдеи.

Нагревание образцов осуществляли в алюминиевом блоке с ячейками для ампул; температуру в нем поддерживали с точностью  $\pm 2^\circ$ . Летучие продукты разложения определяли волюметрически с помощью манометра Мак-Леода.

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрометре UR-10 из образцов в виде растворов в  $CCl_4$  и  $CS_2$  с концентрацией  $\sim 3$  мол.% и толщиной слоев  $\sim 0,15$  и 0,04 мм.

## Выводы

Из дифенил- и диметилдихлорсиланов и дифенил- и диметилдианилиносиланов и гексафторпентандиола синтезированы полидиметил- и полидифенил гексафторамилендиоксисиланы и изучены некоторые их свойства. Эти полимеры разлагаются в атмосфере аргона при 250–350°, а в вакууме при 150–160°. Основным продуктом термораспада полидифенилгексафторамилендиоксисилана является циклический дифенил(гексафторамилендиокси) силан.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
20 IX 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Якубович, Е. Л. Зайдева, Т. В. Розанцева, Ю. А. Александрова, А. Н. Праведников, Ж. общ. химии, 37, 1385, 1967.
2. R. Kribble, C. Burkhardt, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2689, 1947.
3. H. Staudinger, W. Hahn, Makromolek. Chem., 11, 24, 1953.
4. M. Sprung, J. Organ. Chem., 23, 58, 1958.
5. H. Krimm, H. Schnell, Пат. ФРГ 1082057; Chem. Zbl., 131, 14536, 1960.
6. B. Golberg, E. Powers, Pol. Lett. 2, 835, 1964.
7. Chem. Engn. News, 43, № 39, 41, 1965.
8. J. Ciggy, J. Burgd, J. Appl. Polymer Sci., 9, 295, 1965.
9. А. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. V. Bažant, V. Chvalovský, J. Rathouský, Organosilicon Compounds, Prague, 1965.
11. А. Ловлейс, Д. Роуч, У. Постельник, Алифатические фторсодержащие соединения, Изд-во иностр. лит., 1961.
12. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5802, 1951; E. Larson, B. Smith, Acta Chem. Scand., 3, 487, 1949.

SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF POLYDIMETHYL-  
AND POLYDIPHENYLHEXAFLUOROAMYLENEDIOXISILANES

*E. L. Zaitseva, A. Ya. Yakubovich, T. V. Rozantseva,  
Yu. A. Aleksandrova, A. N. Pravednikov*

Summary

Poly(dimethyl(phenyl)hexafluoroamylenedioxisilanes) have been synthesized by low temperature polycondensation of diphenyl- and dimethyldichlorosilane with hexafluoropentandiol in dimethylacetamide or pyridine and also by heating of dimethyl- or diphenyldianilinosilanes with the fluorinated diol and their behavior has been studied. The polymers start to degrade in argon at 250–350° C, in vacuum at 150–160° C. The main product of degradation of poly(diphenylhexafluoroamylenedioxisilane) is cyclic diphenyl(hexafluoroamylenedioxi)silane.