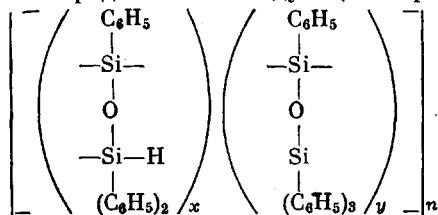


УДК 541.64:678.84

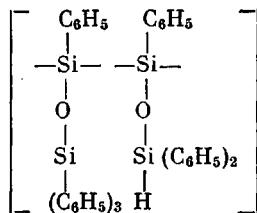
**РЕАКЦИЯ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
ГИДРИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ  
ИЗ СИММ-ТЕТРАФЕНИЛДИГИДРИДДИСИЛОКСАНА**

*В. П. Алексеева, В. В. Коршак, С. Л. Сосин*

Исследуя поведение симм-тетрафенилдигидриддисилоксана (ТФДС) в условиях реакции полирекомбинации под действием перекиси дитретичного бутила, мы получили высокомолекулярные продукты сложного строения с молекулярным весом до 57 000 [1]. В общем виде структура полимера из ТФДС может быть представлена следующим образом:



Полимеры из ТФДС обладали значительной теплостойкостью, начиная терять в весе с 400° в инертной атмосфере, а к 500° потеря в весе достигала лишь 12—15 %. Интересной особенностью полимеров из ТФДС является наличие в их молекулах свободных гидридных водородов. При средних значениях молекулярных весов полимеры содержат по одной Si—Н-группе на звено

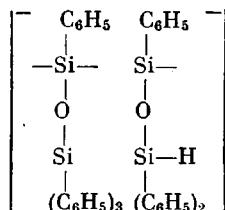


Эта особенность полимеров из ТФДС позволяет модифицировать свойства полученного полимера, присоединяя к нему по гидридным водородам ненасыщенные мономеры по известной реакции гидросилирования под действием катализатора Спейера. Впервые возможность модификации высокомолекулярных линейных кремнийорганических полимеров — диметилгидрополисилоксанов путем присоединения винильных мономеров по связям Si—Н была показана в 1961 г. Рейхсфельдом и Бондаренко [2].

**Обсуждение результатов**

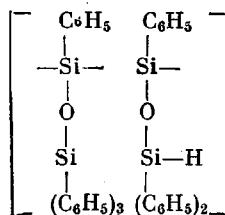
На основе гидридсодержащих полимеров из ТФДС реакцией гидросилирования нами были получены сополимеры со стиролом и с дивинилбензолом. Присоединение стирола и дивинилбензола к гомополимеру из ТФДС

проводили под действием катализатора Спейера — ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в изопропиловом спирте). Для получения сополимера со стиролом использовали гомополимер ТФДС с т. размягч.  $140-150^\circ$  и молекулярным весом 13 000 (эбулиоскопически в бензole), содержащий один гидридный водород на звено



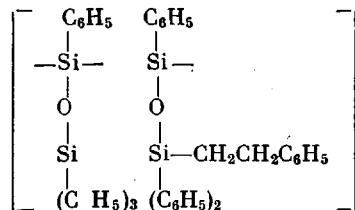
Полученный сополимер со стиролом представлял собой белый аморфный порошок, его т. размягч.  $190-200^\circ$ , молекулярный вес 15 300 (эбулиоскопически в бензole). Теоретически для сополимера, при прохождении реакции по всем гидридным группам, вычислен молекулярный вес 15 000. Действительно, по данным ИК-спектроскопии реакция присоединения стирола прошла нацело. Сополимер со стиролом не имеет свободных гидридных водородов, в его ИК-спектре отсутствуют характеристические полосы поглощения в области  $2130-2140 \text{ cm}^{-1}$ , тогда как гомополимер ТФДС имеет в ИК-спектре четкую полосу  $2135 \text{ cm}^{-1}$  для Si—H-связи.

Содержание кремния в исходном гомополимере ТФДС с молекулярным весом 13 000 найдено равным 15,97%; для звена



вычисленное содержание кремния составляет 16,40%.

Сополимер ТФДС со стиролом с молекулярным весом 15 300 содержит 14,39% кремния; для звена



вычисленное содержание кремния равно 14,28%.

Сополимеры ТФДС с дивинилбензолом, так же как и сополимеры со стиролом, обладали более светлой окраской — они почти белые, в отличие от исходного гомополимера ТФДС, который представляет собой аморфный порошок желтого цвета. Для получения сополимера с дивинилбензолом нами использовался гомополимер с молекулярным весом 20 000 и т. размягч.  $175-188^\circ$ .

Полученный сополимер по данным термомеханики не плавился до  $700^\circ$ . При испытании на дериватографе в атмосфере азота сополимер начинал терять в весе с  $320^\circ$ , к  $500^\circ$  потеря веса составляла 43%, сополимер не плавился до  $900^\circ$  (скорость подъема температуры составляла 4,5 град/мин). Определить молекулярный вес сополимера с дивинилбензолом не удается, так как при хранении в сополимере образуются нерастворимые продукты, видимо, за счет сшивок по свободным винильным группам. Полученный высокомолекулярный продукт является сополимером, а не смесью гомопо-

лимеров дивинилбензола и исходного гомополимера ТФДС, так как в условиях проводившейся нами реакции гидросилирирования из одного дивинилбензола полимера получено не было.

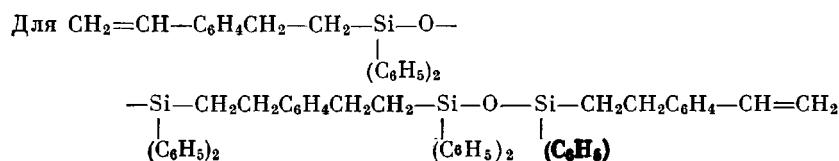
В отличие от взаимодействия с гомополимером ТФДС, реакция присоединения дивинилбензола к самому ТФДС останавливается на стадии низкомолекулярного олигомера, не обладающего свободными гидридными водородами, судя по данным ИК-спектроскопии и данных обработки олигомера водно-спиртовой щелочью с пиперидином. Олигомерные продукты были получены в виде темно-коричневой густой смолы с молекулярным весом 1100 (криоскопически в бензole).

На основании ИК-спектров можно заключить, что присоединение дивинилбензола к ТФДС идет по правилу Фармера. ИК-спектр полученного олигомерного продукта не содержит, по сравнению с ИК-спектром самого ТФДС, максимума поглощения в области  $\sim 1370 \text{ см}^{-1}$ , характерного для группировки  $-\text{CH}_2-$ .



Наши данные о типе полиприсоединения дивинилбензола к ТФДС согласуются с работами Рейхсфельда и Григорьевой по полиприсоединению стирола и  $\alpha$ -метилстирола к диметилметилгидрополисилоксану под действием катализатора Спейера, которое, как указывают авторы, также идет по правилу Фармера [3].

Для олигомерного продукта присоединения ТФДС к дивинилбензолу найденное содержание элементов (%) составляет: С 81,16; Н 6,41; Si 9,45.



(вычисленный мол.вес 1155,7) содержание тех же элементов равно (%): С 81,00; Н 6,47; Si 9,80.

Что касается сополимера, полученного из гомополимера ТФДС и дивинилбензола, то в нем, по данным ИК-спектроскопии, часть гидридных водородов остается свободной, видимо, вследствие того, что дивинилбензол, давая сшивки между двумя молекулами гомополимера, образует «клетки», куда попадает часть гидридных водородов, доступ к которым других молекул дивинилбензола затрудняется. Это предположение подтверждается тем фактом, что с моновинилсодержащим компонентом — стиролом, который не может вызывать сшивок цепей, все гидридные водороды, по данным ИК-спектроскопии, вступают в реакцию гидросилирирования. По данным микроанализа сополимер гомополимера ТФДС с дивинилбензолом содержит (%): С 80,40; 80,70; Н 6,73; 6,56; Si 8,74; 9,06.

### Экспериментальная часть

Условия проведения гидросилирирования гомополимера ТФДС со стиролом и с дивинилбензолом. Присоединение стирола и дивинилбензола к гомополимеру ТФДС проводилось нами под действием катализатора Спейера. Сополимеры получали во всех случаях в растворе в толуоле при 110—120° в течение 5 час., при энергичном перемешивании. В толуольный раствор компонентов добавлялось несколько капель (2—4) насыщенного раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте. После 5-тичасового кипячения от толуольного раствора отфильтровывали катализатор и из фильтрата метгловым (или этиловым) спиртом осаждали полимер. Применяли 40%-ный импортный дивинилбензол, не подвергая его дополнительной очистке от ингибитора и примесей. Стирол использовали свежеперегнанный, в него добавляли немного гидрохинона. Стирола и дивинилбензола брали 5—7-кратный избыток по сравнению с теоретически необходимым количеством для получения сополимеров, считая, что реакция проходит по всем Si — Н-группам в гомополимере ТФДС.

## Выводы

1. Показана возможность модификации свойств полученного нами гидридсодержащего полимера из *симм*-тетрафенилдигидридисилоксана (ТФДС) путем реакции полиприсоединения винильных мономеров.
2. На основе гомополимера из ТФДС получены сополимеры с дивинилбензолом и со стиролом, установлено их строение и исследованы свойства.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VIII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Алексеева, В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., **A11**, 90, 1969.
2. В. О. Рейхсфельд, А. И. Бондаренко, Высокомолек. соед., **3**, 487, 1961.
3. В. О. Рейхсфельд, Л. А. Григорьева, Высокомолек. соед., **6**, 969, 1964.

---

## REACTIONS OF POLYADDITION ON BASIS OF HYDRIDECONTAINING POLYMERS FROM *symm*-TETRAPHENYLDIHYDRIDESILOXANE.

*V. P. Alexeeva, V. V. Korshak, S. L. Sosin*

### Summary

Possibility of modification of hydridecontaining polymer from *symm*-tetraphenyldihydridedisiloxane (TPhDS) by reaction of polyaddition of vinyl monomers caused by Spier's catalyst has been shown. On the basis of homopolymer from TPhDS copolymers with divinylbenzene and styrene have been prepared and their structure and properties have been studied.