

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XI

## СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 3

УДК 541.64:678.84

### КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ БИСФЕНОЛОВ

*К. А. Андрианов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова,  
Г. Ш. Папава, И. С. Хитаришвили, П. Д. Чискаришвили*

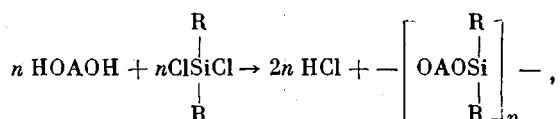
Развитие современной техники тесно связано с применением полимерных материалов, обладающих высокой термостойкостью, стойкостью к действию облучения, повышенными физико-механическими показателями и т. д.

В литературе имеются данные, что кремнийсодержащие полимеры, синтезированные на основе бис-(анилино)дифенил-силоана и ряда двухатомных фенолов (гидрохинон, резорцин, 2,2-ди-(4-оксифенил)процан и др.), обладают высокой термо- и светостойкостью [1]. Однако синтез и использование этих полимеров связаны с определенными трудностями, в частности, большинство из них плохо растворимы в органических растворителях. Для синтеза этих полимеров в качестве кремнийсодержащего компонента применяли бис-(анилино)дифенилсилоан, который трудно синтезировать и получить в чистом виде с хорошим выходом.

В предыдущей работе нами были описаны полиарилаты, синтезированные на основе полициклических бисфенолов [2]. Было показано, что они обладают хорошей растворимостью, высокой температурой размягчения и термостойкостью. Представлялось интересным использовать подобные бисфенолы для синтеза кремнийсодержащих полимеров.

В качестве исходных компонентов нами были использованы следующие бисфенолы, содержащие в молекуле у центрального углеродного атома объемные циклические заместители норборнанового типа: 4,4'-(2-норборнилiden)дифенол (I), 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенол (II) и 4,4'-(гексагидро-1,4 : 5,8-диметиленнафт-2-илиден)дифенол (III). Кислотным агентом служили: диметилдихлор-, метилфенилдихлор-, дифенилдихлорсилоаны и хлораязид терефталевой кислоты.

Синтез однородных кремнийсодержащих полимеров был осуществлен методом низкотемпературной поликонденсации в среде дихлорэтана в присутствии триэтиламина в качестве акцептора выделявшегося HCl:



где A — остаток молекулы полициклического бисфенола, R — метильный или фенильный радикал.

В табл. 1 приведены данные об однородных кремнийсодержащих полимерах. Все они представляют собой белые порошкообразные вещества, имеющие элементарный состав, хорошо согласующийся с вычисленным для повторяющегося элементарного звена полимера.

По сравнению с обычными полисилоксанами, а также ранее описанными некоторыми кремнийсодержащими полимерами на основе обычных бисфенолов, полимеры, синтезированные на основе полициклических бисфенолов, имеют более высокую температуру размягчения. Так, если полиоргано-

Таблица 1

Кремнийсодержащие однородные полимеры на основе поликлинических бисфенолов и диметил-, метилфенил- и дифенилдихлорсиланов

Полимер, №	Элементарное звено полимера	Выход, %	Прилив в хлороформе, $\text{dm}^3/\text{г}$	Температура размягчения в капилляре, $^{\circ}\text{C}$	Элементарный состав, %					
					вычислено			найдено		
					C	H	Si	C	H	Si
1		95	0,15	120—130	78,39	6,53	7,03	78,55	7,05	7,35
2		75	0,18	158—163	79,45	6,84	6,39	79,80	7,00	6,75
3		85	0,15	158—166	80,17	6,89	6,03	80,60	6,98	6,45
4		80	0,12	110—125	80,87	6,03	6,03	81,02	6,35	6,41
5		90	0,15	154—161	81,60	6,40	5,60	81,80	6,85	5,95
6		90	0,15	166—168	82,12	6,46	5,32	82,55	6,75	5,55
7		95	0,12	110—115	75,00	7,14	8,36	75,15	7,25	8,50

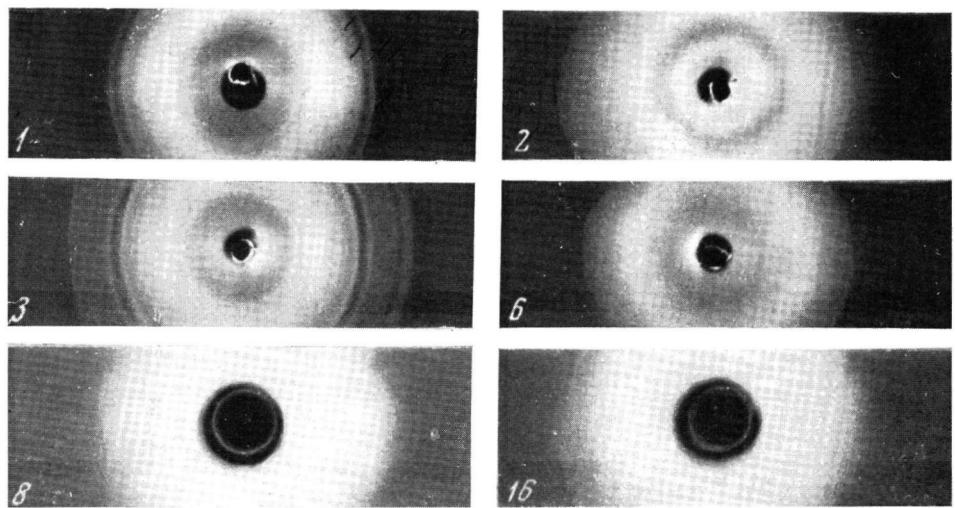


Рис. 4. Рентгенограммы полимеров 1, 2, 3, 6, табл. 4 и 8, 16, табл. 2

Таблица 1 (продолжение)

Полимер, №	Элементарное звено полимера	Выхол., %	η <sub>прив.</sub> в хлороформе, дЛ/г	Температура размягчения в капилляре, °С	Элементарный состав, %					
					вычислено			найдено		
					C	H	Si	C	H	Si
8		90	0,12	120—125	76,59	7,45	7,45	76,80	7,65	7,70
9		70	0,15	134—135	77,60	7,46	6,96	77,95	7,85	7,15

силоксаны представляют собой вещества с низкой температурой стеклования, а полимер бис-(анилино)дифенилсилана и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана размягчается при  $\sim 100^\circ$ , то температура размягчения соответствующих полимеров из бисфенолов II и III на 50—70° выше (полимеры 5 и 6, табл. 1).

Температура размягчения кремнийсодержащих полимеров зависит и от строения исходного дихлорсилана. Так, полимеры диметилдихлорсилана размягчаются при более низкой температуре, чем полимеры на основе тех же бисфенолов и метилфенил- или дифенилдихлорсиланов.

На рис. 1 (см. вклейку к стр. 487) приведены рентгенограммы некоторых синтезированных полимеров. Как видно, этим полимерам свойственна более или менее определенно выраженная кристаллическая структура.

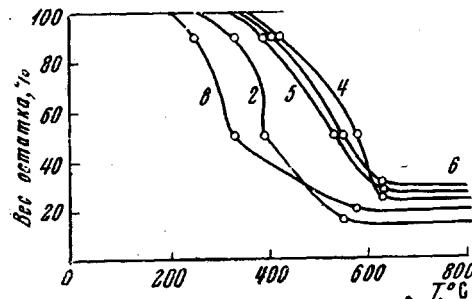


Рис. 2. Термогравиметрические кривые однородных кремнийсодержащих полимеров. Цифры на кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1. Скорость нагревания образцов на воздухе 3°/мин.

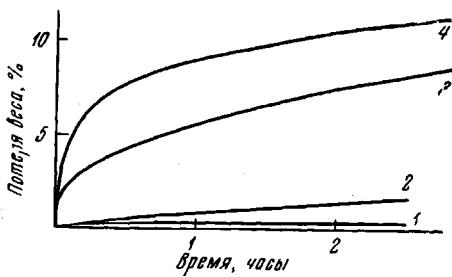


Рис. 3. Потеря в весе однородных кремнийсодержащих полимеров при изотермическом нагревании в среде гелия:

1, 2 — полимер 5; 3, 4 — полимер 8, табл. 1;  
1 — 290°; 3 — 287°; 2, 4 — 334°

Все полимеры (табл. 1) хорошо растворимы в различных органических растворителях (хлороформе, диоксане, диметилформамиде, тетрахлорэтане).

Исследование термостойкости однородных кремнийсодержащих полимеров показало, что на нее заметное влияние оказывает строение кислотного компонента (рис. 2 и 3). Термостойкость полимеров в зависимости от строения кислотного компонента увеличивается в следующем ряду: диметил-

дихлорсилан < метилфенилдихлорсилан < дифенилдихлорсилан. Из приведенных на рис. 2 термогравиметрических кривых видно, что полимеры на основе полициклических бисфенолов I—III и дифенилдихлорсилана на воздухе начинают разлагаться в интервале температур 330—350°, а на основе диметилдихлорсилана и бисфенола II — при 200°.

В процессе изотермического нагревания полимера на основе дифенилдихлорсилана и бисфенола II при ~300° за 2 часа потеря веса ничтожная, а при ~330° составляет около 1%; в то же время потеря в весе полимера из диметилдихлорсилана и бисфенола II при ~330° за 2 часа составляет ~10% (рис. 3).

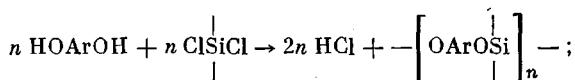
Вместе с тем, из данных табл. 1 видно, что синтезированные из полициклических бисфенолов кремнийорганические полимеры имеют более низкие по сравнению с соответствующими полиарилатами температуры размягчения. Представлялось, что их можно увеличить путем синтеза смешанных кремнийсодержащих полимеров из полициклических бисфенолов, дихлорсиланов и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, например терефталевой кислоты.

Прежде всего было интересно выяснить взаимную реакционную способность исходных кислотных агентов в отношении бисфенолов, поскольку дихлорсиланы и хлорангидрид терефталевой кислоты значительно отличаются по своей химической природе.

Как видно из рис. 4, при проведении процесса между бисфенолом II, хлорангидридом терефталевой кислоты, метилфенилдихлорсиланом или дифенилдихлорсиланом в атмосфере азота на первом этапе дихлорсиланы реагируют с бисфенолом более энергично, чем хлорангидрид терефталевой кислоты. Поэтому можно полагать, что в первые часы процесса при одновременном введении в реакцию всех исходных компонентов вначале будут образовываться полимерные цепи, обогащенные блоками гомополимера бисфенола и дихлорсилана. Далее в реакцию все в большей и большей степени будет вовлекаться и хлорангидрид терефталевой кислоты.

При проведении сопряженной поликонденсации в процессе образования смешанных кремнийсодержащих полимеров возможно протекание нескольких типов реакций:

1) взаимодействие дихлорсилана с бисфенолом:



2) взаимодействие хлорангидрида терефталевой кислоты с бисфенолом:

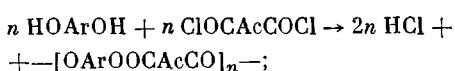
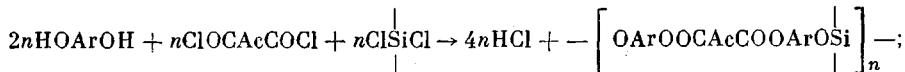


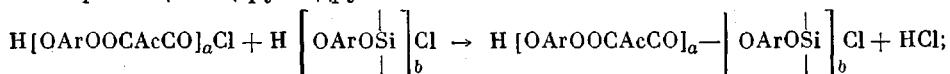
Рис. 4. Завершенность реакции бисфенола II с дифенилдихлорсиланом (1), метилфенилдихлорсиланом (2) и хлорангидридом терефталевой кислоты (3)

Условия реакции: подъем температуры от 100 до 200° — 3 часа, далее — при 220°. Концентрация раствора исходных веществ 0,05 моль/л, считая на один компонент

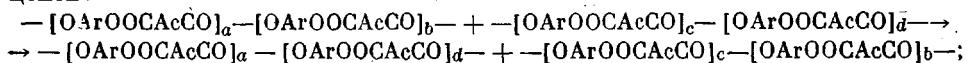
3) реакция бисфенола с дихлорсиланом и хлорангидридом терефталевой кислоты:



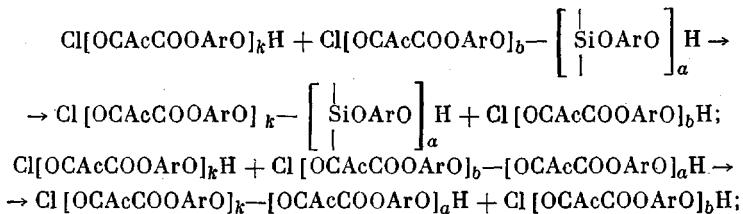
4) синтетические реакции за счет взаимодействия концевых групп полимерных цепей друг с другом:



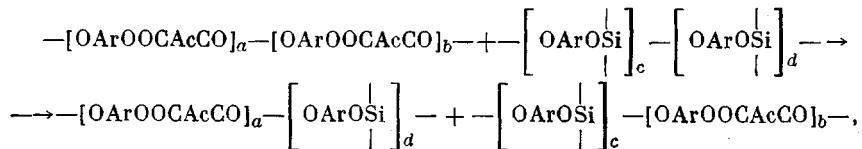
5) реакция за счет взаимодействия сложноэфирных связей соседних цепей:



6) обмен за счет активных концевых групп полимерных цепей:



7) взаимодействие сложноэфирных и силоксановых связей полимерных цепей:



где Ar — остаток молекулы полициклического бисфенола, Ac — остаток молекулы хлорангидрида дикарбоновой кислоты.

Таблица 2

Смешанные кремнийсодержащие полимеры на основе полициклических бисфенолов I, II, III,  $(CH_3)_2SiCl_2$  (IV),  $(CH_3)(C_6H_5)SiCl_2$  (V),  $(C_6H_5)_2SiCl_2$  (VI) и хлорангидрида терефталевой кислоты (VII)

Полимер, №	Соотношение исходных веществ, моли	Выход полимера, %	$\eta_{\text{прив. в трикремозоле}}$ , дL/g	Т. размягчения полимера в капилляре, °C
1	I : IV : VII = 1:0,5:0,5	90	0,20	140--145
2	II : IV : VII = 1:0,5:0,5	82	0,20	160--165
3	III : IV : VII = 1:0,5:0,5	76	0,25	170--175
4	I : V : VII = 1:0,3:0,7	82	0,30	245--250
5	То же 1:0,5:0,5	70	0,25	200--210
6	» 1:0,7:0,3	75	0,15	145--150
7	II : V : VII = 1:0,3:0,7	72	0,30	260--265
8	То же 1:0,5:0,5	85	0,30	225--230
9	» 1:0,7:0,3	66	0,18	210--220
10	III : V : VII = 1:0,3:0,7	90	0,45	300--310
11	То же 1:0,5:0,5	76	0,58	270--280
12	» 1:0,7:0,3	67	0,25	180--185
13	I : VI : VII = 1:0,3:0,7	66	0,25	200--210
14	То же 1:0,5:0,5	92	0,25	155--160
15	II : VI : VII = 1:0,3:0,7	90	0,40	240--245
16	То же 1:0,5:0,5	80	0,35	200--205
17	» 1:0,7:0,3	82	0,35	195--200
18	III : VI : VII = 1:0,5:0,5	80	0,40	200--210
19	То же 1:0,7:0,3	62	0,30	200--210
20	I : VII = 1:1	--	0,58	360--375
21	II : VII = 1:1	--	1,24	360--375
22	III : VII = 1:1	--	0,88	360--380

Поскольку, несмотря на высокую температуру кипения, дихлорсилины являются все же легколетучими веществами, для избежания нарушения взятого в реакцию соотношения исходных компонентов, мы сочли целесообразным проводить реакцию, вводя в реакционную среду исход-

ные агенты последовательно — вначале бисфенол и дихлорсилан, а затем хлорангидрид терефталевой кислоты. Несмотря на такой порядок введения исходных веществ и большую на первом этапе реакционную способность дихлорсилана в отношении бисфенола, можно полагать, что при выбранной нами общей продолжительности реакции (10 час.), благодаря протеканию обменных реакций 5—7, в конечном итоге будет образовываться сополимер со статистическим распределением звеньев в полимерной цепи.

Кстати, существование в выбранных нами условиях реакции обменного взаимодействия полимерных цепей по сложноэфирным и силоксановым связям было доказано нами опытным путем. Для этой цели полиарилат 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и терефталевой кислоты (полиарилат Д-2) смешивали с гомополимером на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и дифенилдихлорсилана в дитолилметане. Смесь нагревали при 220° в течение 10 час., выделяли полимер и обрабатывали его хлороформом, в котором он оказался полностью растворим.

Предварительными опытами было показано, что смешанный кремнийсодержащий полимер дифенилдихлорсилана, хлорангидрида терефталевой кислоты и диана полностью растворим в хлороформе, а механическую смесь однородных полимеров обработкой хлороформом можно количественно отделить друг от друга, поскольку полиарилат Д-2 в хлороформе практически нерастворим, в кремнийсодержащий гомополимер растворим полностью.

В табл. 2 и на рис. 5 приведены некоторые данные о синтезированных смешанных полимерах. Как видно, замена части дихлорсилана на хлорангидрид терефталевой кислоты приводит к значительному повышению температуры размягчения полимеров. Так, полимеры на основе диметилдихлорсилана и бисфенолов I—III размягчаются в интервале 110—125°. Замена половины дихлорсилана на хлорангидрид терефталевой кислоты вызывает повышение температуры размягчения полимера соответственно до 145—175° (полимеры 2, 4 и 6, табл. 2).

В смешанном сополимере на основе бисфенола I, метилфенилдихлорсилана и хлорангидрида терефталевой кислоты с увеличением содержания хлорангидрида терефталевой кислоты от 0,3 до 0,7 моля температура размягчения повышается с 150 до 250°. В сополимере на основе бисфенола II, того же дихлорсилана и хлорангидрида терефталевой кислоты с увеличением содержания хлорангидрида терефталевой кислоты с 0,1 до 0,9 моля температура размягчения повышается с 200 до 330°. Аналогичная картина наблюдается и в случае бисфенола III, когда увеличение содержания в полимере хлорангидрида терефталевой кислоты с 0,3 до 0,7 моля вызывает повышение температуры размягчения полимеров с 185 до 310° (табл. 2). Из полученных данных также видно, что, как и в случае однородных полимеров, смешанным полимерам диметилдихлорсилана свойственны более низкие температуры размягчения, чем соответствующим полимерам на основе дифенил- и метилфенилдихлорсиланов.

На свойства смешанных кремнийсодержащих полимеров оказывает влияние не только структура дихлорсиланов и содержание терефталевой кислоты, но и размер полиарилатных участков. В частности, сополимер

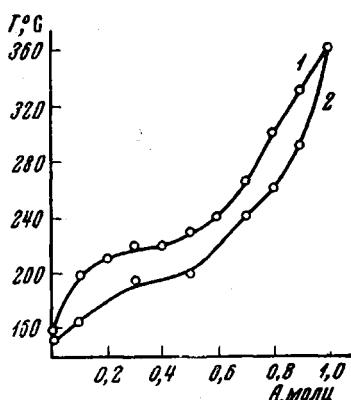


Рис. 5. Изменение температуры размягчения смешанных полимеров бисфенола II, хлорангидрида терефталевой кислоты и дихлорсиланов в зависимости от содержания в сополимере терефталевой кислоты (A):

1 — полимеры на основе метилфенилдихлорсилана; 2 — полимеры на основе дифенилдихлорсилана

ние содержания в полимере хлорангидрида терефталевой кислоты с 0,3 до 0,7 моля вызывает повышение температуры размягчения полимеров с 185 до 310° (табл. 2). Из полученных данных также видно, что, как и в случае однородных полимеров, смешанным полимерам диметилдихлорсилана свойственны более низкие температуры размягчения, чем соответствующим полимерам на основе дифенил- и метилфенилдихлорсиланов.

На свойства смешанных кремнийсодержащих полимеров оказывает влияние не только структура дихлорсиланов и содержание терефталевой кислоты, но и размер полиарилатных участков. В частности, сополимер

состава 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан — хлорангидрид терефталевой кислоты — дифенилдихлорсилан, содержащий исходные компоненты в мольном соотношении 1:0,7:0,3 имеет различную температуру размягчения в зависимости от величины входящих в состав его полимерных цепей полиарилатных участков, что достигается варьированием условий синтеза сополимера.

Так, если синтез сополимера осуществлять низкотемпературной поликонденсацией (для предотвращения протекания обменных реакций), вводя в реакцию вначале в определенном количестве хлорангидрид терефталевой кислоты, а затем, спустя определенное время, дихлорсилан или его смесь с оставшимся хлорангидрилом терефталевой кислоты, то создаются условия создания сополимеров, содержащих в полимерных цепях разной величины полиарилатные блоки. Температура размягчения таких сополимеров, синтезированных в трех разных вариантах (0,7 моля хлорангидрида терефталевой кислоты вводили в реакцию с бисфенолом сразу; вначале вводили 0,3 моля хлорангидрида терефталевой кислоты, а затем смесь 0,4 моля этого хлорангидрида с 0,3 молями дихлорсилана; вначале вводили 0,1 моля хлорангидрида терефталевой кислоты, а затем оставшиеся 0,6 и 0,3 моля дихлорсилана), составляла, соответственно, 195, 185 и 175°. Смешанный полимер, образующийся при одновременном введении в реакцию всех компонентов, имел температуру размягчения  $\sim 170^\circ$ .

Все синтезированные нами смешанные кремнийсодержа-

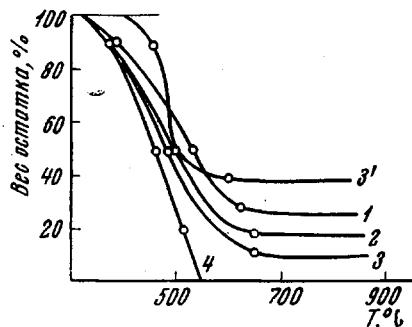


Рис. 6

Рис. 6. Термогравиметрические кривые смешанных кремнийсодержащих полимеров

Скорость нагревания образцов: 1—4 — 3°/мин. на воздухе; 3' — 5°/мин. в среде гелия; 1 — полимер 5, табл. 1; 2 — полимер 16, табл. 2; 3, 3' — сополимер II : VI : VII = 1 : 0,1 : 0,9 молей; 4 — полимер 21, табл. 2

Рис. 7. Потеря в весе при 300° на воздухе смешанных кремнийсодержащих полимеров

Мольное соотношение исходных компонентов II : VI : VII: 1 — 1 : 0,5 : 0,5; 2 — 1 : 0,1 : 0,9

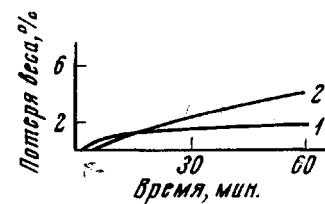


Рис. 7

щие полимеры представляют собой белые порошкообразные вещества. Они хорошо растворимы в хлороформе, тетрахлорэтане, циклогексаноне, трикрезоле и в других органических растворителях.

На рис. 1 приведены рентгенограммы некоторых сополимеров; из рентгенограмм видно, что сополимеры обладают аморфной структурой.

Как следует из рис. 6, введение в состав полимера полициклического бисфенола и кремнийорганических звеньев несколько повышает его термостойкость. В инертной среде смешанный полимер начинает разлагаться при более высокой температуре, чем на воздухе (кривые 3 и 3', рис. 6).

На рис. 7 приведены данные о потере веса при нагревании на воздухе кремнийсодержащих сополимеров. Как видно, эти сополимеры довольно термостойки: так, при 300° за 1 час сополимеры теряют в весе всего 2—4%.

## Экспериментальная часть

**Синтез однородных кремнийсодержащих полимеров.** В качестве типового примера приведем методику синтеза полимера 5 табл. 1. В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, барботером и отводом с хлоркальциевой трубкой, загружали 50 мл дихлорэтана и 3,2 г бисфенола II. Реакционную смесь в течение 15 мин. продували азотом, заменяли барботер на термометр, а отводную трубку — пробкой. Затем к раствору добавляли 2,8 мл триэтиламина и после непродолжительного перемешивания реакционной смеси быстро добавляли 2,53 г дифенилдихлорсилана.

По окончании реакции полимер высаживали из раствора петролейным эфиrom, промывали на фильтре последовательно ацетоном, метанолом, водой, ацетоном, метанолом и сушили в вакууме при 60—80° в течение 5—6 час.

**Получение смешанных кремнийсодержащих полимеров.** В конденсационную пробирку, снабженную барботером для пропускания азота и отводной трубкой, помещали 0,84 г бисфенола I, 0,3795 г дифенилдихлорсилана и 1,5 мл дитолилметана. Поликонденсацию проводили в токе азота при постепенном повышении температуры от 160 до 240° в течение 15—20 час. Затем обогрев выключали, охлаждали реакционную массу до комнатной температуры и вводили в нее раствор 0,3045 г хлорангидрида терефталевой кислоты в 1,5 мл дитолилметана. Реакционную смесь снова нагревали в токе азота при постепенном повышении температуры от 140 до 220° в течение около 10 час.

По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, растворяли в хлороформе и осаждали полимер петролейным эфиrom. Выпавший полимер отфильтровывали, промывали последовательно метанолом, водой, метанолом и сушили в вакууме при 60—70° до постоянного веса.

## Выводы

1. Осуществлен синтез однородных и смешанных кремнийсодержащих полимеров на основе полициклических бисфенолов [4,4'-(2-норборнилиден)дифенола, 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и 4,4'-(гексагидро-1,4:5,8-диметиленнафт-2-илиден)дифенола], диметилдихлорсилана, метилфенилдихлорсилана, дифенилдихлорсилана и хлорангидрида терефталевой кислоты.

2. Обсужден вопрос о влиянии строения исходных веществ на свойства однородных кремнийсодержащих полимеров. Показано, что термостойкость кремнийсодержащих полимеров в значительной степени определяется строением исходного дихлорсилана, повышаясь в следующей последовательности: диметилдихлорсилан < метилфенилдихлорсилан < дифенилдихлорсилан; наибольшая теплостойкость свойственна полимерам 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола. Кремнийсодержащие полимеры полициклических бисфенолов хорошо растворимы в органических растворителях.

3. Заменой части дихлорсилана хлорангидридом терефталевой кислоты можно значительно повысить температуру размягчения однородных кремнийсодержащих полимеров полициклических бисфенолов.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 I 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Currey, J. Burd, J. Appl. Polymer Sci., C9, 295, 1965.
2. Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Авт. свид. 219188, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 18, 94.

## ORGANOSILICON POLYMERS ON BASIS OF POLYCYCLIC BISPHENOLES

K. A. Andrianov, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, G. Sh. Papava,  
I. S. Khitarishvili, P. D. Tsiskarishvili

## Summary

Organosilicon polymers based on bisphenoles with cyclic substituents of norbornene type at central carbon atom and on different dichlorosilanes have been synthesized and studied. Effect of structure of monomers on behavior of the polymers have been discussed. By replacement of part of dichlorosilane on chloride of terephthalic acid mixed organosilicon polymers with enhanced thermostability have been prepared.