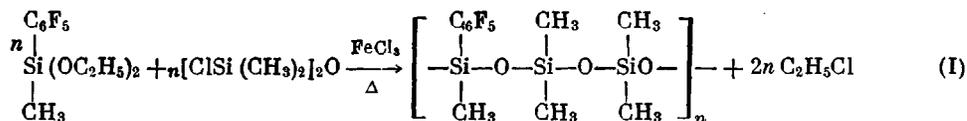


СИНТЕЗ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ У АТОМОВ КРЕМНИЯ

*Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, А. Л. Клебанский,
И. А. Зевакин, А. В. Харламова*

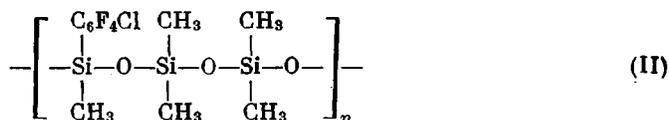
Ранее нами сообщалось о синтезе и свойствах бифункциональных пентафторфенилсиланов [1—3], тетрафторхлорфенилсиланов [3] и бис-(диметилсилил)тетрафторбензолов [3, 4]. Эти соединения легко отщепляют полифторароматическую группу под действием нуклеофильных реагентов [2, 4]. Поэтому при синтезе полимеров на их основе мы использовали только электрофильные катализаторы.

Гетерофункциональной конденсацией метил(пентафторфенил)диэтоксисилана с 1,3-дихлортетраметилдисилоксаном в присутствии хлорного железа был получен каучукоподобный сополимер I, содержащий метил(пентафторфенил)силоксановые и диметилсилоксановые звенья в мольном соотношении 1 : 2

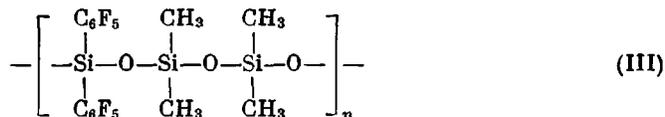


Выделение хлористого этила начинается при 100—110°, ниже 100° реакция практически не идет. При нагревании реакционной массы в присутствии 1 мол. % FeCl₃ при 150—160° в течение 1 часа выделяется около 70 вес. % (от теоретического количества) хлористого этила и образуется жидкий сополимер. После добавления еще ~1 мол. % хлорного железа и нагревания жидкого сополимера при 200° в течение 2 час., он превращается в каучук с $T_c = -83^\circ$.

Аналогично из метил(тетрафторхлорфенил)диэтоксисилана и 1,3-дихлортетраметилдисилоксана был получен каучукоподобный сополимер II



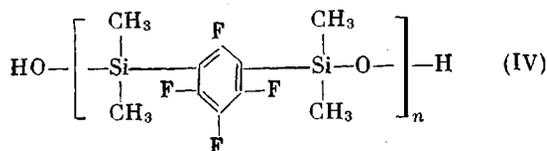
с $T_c = -75^\circ$, а из бис-(пентафторфенил)диэтоксисилана и 1,3-дихлортетраметилдисилоксана был получен жидкий сополимер III



с $T_c = -42^\circ$.

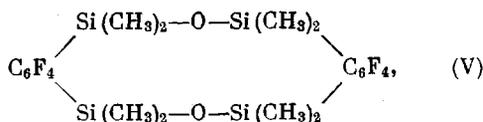
Полимеры I и II нерастворимы в ацетоне, толуоле, гексане, метилэтилкетоне и диметилформамиде, но сильно набухают во всех этих растворителях (до 1000 об. %), что свидетельствует о наличии поперечных связей между полимерными цепями. При нагревании полимеров I и II в вакууме (10⁻³ мм) при 150° в течение первых 20 мин. вес полимеров уменьшается на 15%. При дальнейшем нагревании даже при 300° в течение 6 час. потеря веса не наблюдается и полимеры остаются каучукоподобными.

Гидролитической поликонденсацией бис-(диметилхлорсилил)тетрафторбензола в присутствии концентрированной HCl с последующим удалением воды и хлористого водорода при 180—200° в вакууме был получен с выходом около 85% каучукоподобный полимер IV



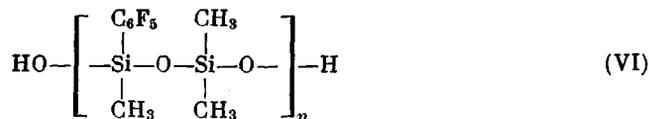
с $T_c = -28,5^\circ$.

В качестве побочного продукта было выделено кристаллическое соединение

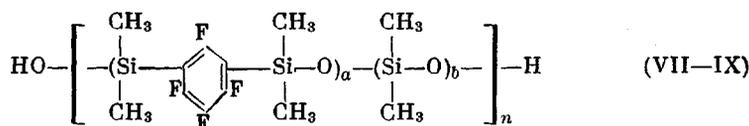


описанное нами ранее [4].

Гидролитической поликонденсацией соответствующих дихлорсиланов были также получены метил(пентафторфенил)силоксановый гомополимер V с $T_c = -25^\circ$, сополимер VI с $T_c = -65^\circ$



и сополимеры VII—IX



Сополимеры VII—IX имели следующие значения T_c : VII — $-81,5^\circ$, $a : b = 1 : 2$; VIII — -61° , $a : b = 1 : 1$; IX — -41° , $a : b = 3 : 1$.

Каучукоподобный полимер IV получен также конденсацией бис-(диметилгидроксисилил)тетрафторбензола под действием концентрированной соляной кислоты, а полимер VIII — соконденсацией этого же мономера с тетраметилдисилоксан-1,3-диола. Попытка использовать трифторуксусную кислоту вместо соляной в качестве катализатора конденсации привела к получению жидкого полимера IV.

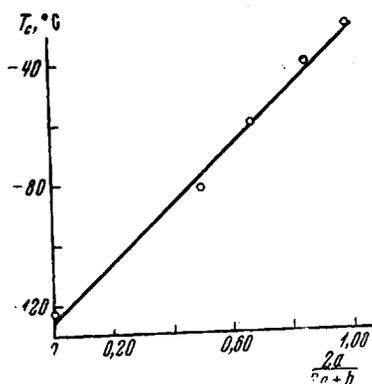
Температура стеклования силоксановых полимеров IV, VII—IX с тетрафторфениленовыми звеньями в цепи линейно зависит от их состава (рисунок).

Полимеры IV—IX хорошо растворимы в толуоле, гексане, метилэтилкетоне.

При нагревании в вакууме (10^{-3} мм) деструкция полимеров IV—IX начинается при 320° . Потери веса при 320° за 6 час. не превышают 3,5%.

Экспериментальная часть

Исходные соединения я. 1,3-дихлортетраметилдисилоксан (А), т. кип. $138-139^\circ$, n_D^{20} 1,4054, d_4^{20} 1,0337; тетраметилдисилоксан-1,3-диол (Б), т. пл. 64° метил(пентафторфенил) диэтоксисилан (В), т. кип. $87,5-88,5^\circ / 7$ мм, n_D^{20} 1,4236, d_4^{20} 1,2581; метил(пентафторфенил)дихлорсилан (Г), т. кип. $71^\circ / 10$ мм, n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 1,5512; бис-(пентафторфенил)диэтоксисилан (Д), т. кип. $135,5-136,5^\circ / 4$ мм, n_D^{20} 1,4458, d_4^{20}



Зависимость температуры стеклования сополимеров с силтетрафторфениленсилоксановыми звеньями от состава (значения a и b для сополимеров VII—IX приведены в тексте)

1,4764; метил(тетрафторхлорфенил) диэтоксисилан (Е), т. кип. 85,5—86,5°/1 мм, n_D^{20} 1,4497, d_4^{20} 1,2915; 1,3-бис-(диметилхлорсиллил) тетрафторбензол (Ж), т. кип. 116—118°/4 мм, n_D^{20} 1,4830, d_4^{20} 1,3458; 1,3-бис-(диметилгидроксисиллил) тетрафторбензол (И), т. пл. 64°. Чистота всех исходных продуктов превышала 99,8% (по данным ГЖХ на хроматографе УХ-1, детектор — катарометр, газ-носитель — гелий, стационарная фаза — каучук СКТФТ-50 на целлите-545).

Гетерофункциональная поликонденсация. 9,4 г В, 6,35 г А и 0,0545 г FeCl₃ нагревали при перемешивании 1 час при 150°. За это время выделились 2,9 г C₂H₅Cl (71,5% от теоретич.) и образовался жидкий полимер. После добавления 0,0409 г FeCl₃ и нагревания в течение 2 час. при 200° были собраны еще 0,4 г C₂H₅Cl (всего 3,3 г, 81,5% от теоретич.) и получено 11,6 г (95%) каучукоподобного сополимера I.

Аналогично из 8,1 г Е и 5,2 г А в присутствии 0,11 г FeCl₃ получены 9,6 г (92%) каучукоподобного сополимера II, а из 10,1 г Д и 24,5 г А в присутствии 0,15 г FeCl₃ — 27,5 г (96%) жидкого сополимера III.

Гидролитическая поликонденсация. 78,5 г Ж и 11,8 мл концентрированной HCl нагревали 6 час. при 60—100° до образования вязкого полимера, который затем выдерживали в вакууме (давление 4 мм) при 180—200° и перемешивании 20 час. Получено 58 г (87%) каучукоподобного полимера IV, имевшего $[\eta]$ в толуоле 0,58 дл/г, в гексане — 0,48 дл/г, в метилэтилкетоне — 0,4 дл/г, а также 6,4 г (10%) кристаллов с т. пл. 136,3—137°. В кристаллическом продукте найдено, %: С 42,00; Н 4,51; F 27,50; Si 19,05; M 555,5. C₂₀H₂₄F₈O₂Si₄. Вычислено, %: С 42,85; Н 4,32; F 27,11; Si 20,02. M 560,6.

Аналогично из 26,3 г Г в присутствии 4,7 мл соляной кислоты получено 18,1 г (86%) полимера V, имевшего $[\eta]$ 0,2 дл/г (в толуоле).

Из 19,6 г Г и 9 г диметилдихлорсилана в присутствии 7 мл соляной кислоты получены 17,4 г (80%) сополимера VI, имевшего $[\eta]$ в толуоле 0,24 дл/г, в метилэтилкетоне — 0,11 дл/г.

Из 5,1 г Ж и 3,9 г диметилдихлорсилана в присутствии 2 мл соляной кислоты получены 6,1 г (95%) каучукоподобного сополимера VII.

Из 22,1 г Ж и 8,5 г диметилдихлорсилана в присутствии 5 мл соляной кислоты получено 21,6 г (92%) каучукоподобного сополимера VIII с $[\eta]$ 0,83 дл/г (в толуоле).

Из 10,0 г Ж и 2,28 г диметилдихлорсилана в присутствии 2 мл соляной кислоты получено 8,31 г (92%) каучукоподобного сополимера IX.

Поликонденсация силандиолов. Смесь 6,2 г И и 3 мл концентрированной соляной кислоты нагревали 3 часа при 130—140°. Получено 5,5 г (95%) полимера IV с $[\eta]$ 0,73 дл/г (в толуоле).

Аналогично из 4 г И и 1,1 г В в присутствии 4 мл соляной кислоты получен сополимер VIII с $[\eta]$ 0,53 дл/г (в толуоле).

В результате нагревания 3 г И при 120° в течение 5 час. с 0,15 г трифторуксусной кислоты, растворенной в 3 мл толуола, получено 2,6 г (92%) жидкого полимера IV с $T_c = -28,5^\circ$.

Выводы

Методами гетерофункциональной, гидролитической и гомофункциональной поликонденсации синтезированы термостойкие силоксановые полимеры с пентафтор-, тетрафторхлорфенильными или с тетрафторфениленовыми группами у атомов кремния. Полученные полимеры имеют низкие температуры стеклования и хорошо растворимы в углеводородах и кетонах.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
12 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Клебанский, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, А. В. Харламова, Ж. общ. химии, 36, 2221, 1966.
2. А. Л. Клебанский, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Г. А. Николаев, А. В. Харламова, Ж. общ. химии, 38, 914, 1968.
3. А. Л. Клебанский, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, О. Н. Ларионова, Ж. общ. химии, 39, 2309, 1969.
4. Ю. А. Южелевский, А. Л. Клебанский, Е. Г. Каган, Н. В. Зайцев, И. Ю. Церетели, А. В. Харламова, О. Н. Ларионова, Ж. общ. химии, 39, 2303, 1969.