

3. E. Collinson, J. Coulay, F. Dainton, Disc. Faraday Soc., 236, 153, 1963.
4. Сб. Методы получения химических реагентов и препаратов, ИРЕА, 1967, вып. 15, стр. 85.
5. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд-во МГУ, 1961, вып. 1—2, стр. 64.
6. R. H. Poirier, F. J. Kahler, F. Benington, J. Organ. Chem., 17, 1437, 1952.

УДК 541.64:678.84

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИОКСИАРИЛЕНСИЛАНОВ

*Э. Д. Арсеньева, Н. В. Аулова, М. Б. Фромберг*

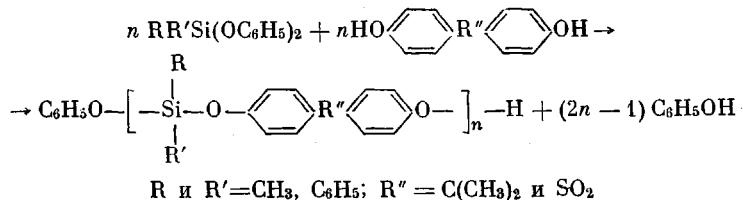
Кремнийорганические полимеры, содержащие оксифенильные группы в основной цепи макромолекулы — полиоксиариленсиланы — представляют значительный интерес для получения теплостойких материалов. Такие полимеры устойчивы до 350° и имеют хорошие механические свойства [1].

Известен ряд способов получения полиоксиариленсиланов: реакцией переэтерификации кремнийорганических олигомеров с бутокси-группами 4,4'-диоксидифенилпропаном [1], взаимодействием *bis*-(дизтиламино)силанов с ароматическими диолами [2] или с использованием в качестве исходных веществ *bis*-(анилино)дифенилсилана [3, 4].

В настоящей работе приведены результаты исследований по синтезу полимеров на основе диалкил(арил)дифеноксисиланов и ароматических диолов.

### Результаты и их обсуждение

Реакция поликонденсации диалкил(арил)дифеноксисиланов с ароматическими диолами протекает с выделением фенола по схеме



Объектами исследования были диметилдифеноксисилан (ДМФС), метилфенилдифеноксисилан (МФФС), дифенилдифеноксисилан (ДФФС) и ароматические диолы — 4,4'-диоксидифенилпропан (ДФП) и 4,4'-диоксидифенилсульфон (ДФС). Для удаления фенола реакцию проводили в вакууме.

Как выяснилось, температура реакции зависит от характера ароматического диола и природы органических групп у атома кремния. Реакция ДФП с ДМФС начинается при 160°, с МФФС — при 200°. Для проведения реакции ДФП и ДФФС требуется введение катализаторов, без которых выделения фенола не наблюдается при нагревании выше 300°. При применении в качестве катализатора фенолята натрия реакция ДФП с ДФФС начинается уже при 130°. При использовании ДФС температура реакции понижается, но также зависит от характера обрамляющих групп у атома кремния. Так, если взаимодействие ДФС с ДМФС начинается при 150°, то с МФФС — при 175°, а с ДФФС — при 190°. Как и в случае реакции с ДФП, применение в качестве катализатора фенолята натрия понижает температуру начала реакции. Например, взаимодействие ДФФС и ДФС в присутствии 1% фенолята натрия начинается при 115°, однако при этом резко уменьшается степень завершенности реакции (рис. 1, кривые 1, 4);

это можно объяснить затрудненным удалением фенола из сферы реакции, что способствует образованию низкомолекулярных продуктов. При повышении температуры до 155° степень завершенности реакции увеличивается (рис. 1, кривая 3) до 60 %. В процессе последующего нагревания при 225—250° в течение 5—6 час. выделяется дополнительное количество фенола и степень завершенности реакции при этом составляет 90—95 % от теоретической.

Как видно из рис. 1, увеличение количества катализатора существенно не сказывается на степени завершенности реакции.

Синтезированные полимеры представляют собой твердые, прозрачные термопластические продукты, хорошо растворимые в ароматических углеводородах.

При дальнейшем нагревании при 255—275° полимеры на основе ДФФС переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, по-видимому, за счет отрыва фенильных радикалов у атома кремния. Как видно из таблицы, элементарный состав в основном соответствует рассчитанному, однако в полимерах на основе ДФФС содержание углерода и водорода несколько занижено по сравнению с рассчитанным. Очевидно, это также является следствием отрыва фенильных групп у атома кремния, что

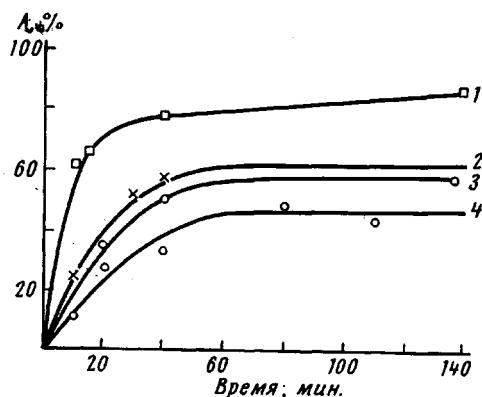


Рис. 1

Рис. 1. Изменение степени завершенности ( $A$ ) реакции ДФФС и ДФС:

1 — без катализатора, 190°; 2 — 3% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa, 150°; 3 — 1% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa, 150°; 4 — 1% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa, 130°

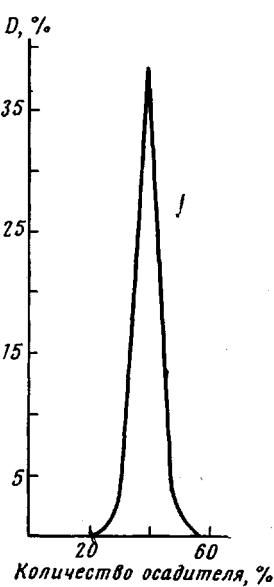


Рис. 2

Рис. 2. Дифференциальная кривая молекулярно-весового распределения полимера на основе ДФФС и ДФП,  $D$  — оптическая плотность

подтверждается хроматографическим анализом побочных продуктов реакции, в которых был обнаружен бензол.

Описанный метод синтеза позволяет получить полимеры с молекулярным весом  $(17-40) \cdot 10^3$ . Изучение молекулярно-весового распределения методом турбидиметрического титрования показало, что синтезированные полимеры достаточно монодисперсны (рис. 2). Это свидетельствует о том, что применение в качестве исходных продуктов диалкил(арил)дифеноксисилианов и выделение фенола затрудняют течение побочных процессов, которые могли бы привести к образованию низкомолекулярных и циклических продуктов.

Изучение термомеханических свойств показало, что синтезированные полиоксиариленсиланы не имеют области высокоэластической деформации. Их температуры стеклования лежат в пределах от 50 до 190° (таблица).

Строение синтезированных полимеров изучено методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре полимера на основе МФФС и ДФП обнаружены по-

## Состав и некоторые свойства полиоксиариленсиланов

Исходные вещества	Элементарный состав *, %				Т. разм.мягч., °C	Удельная вязкость 1%-ного раствора в диметилформамиде	$M \cdot 10^{-3}$ (методом синтеторассечения)
	C	H	Si	S			
ДМФС + ДФП	73,02	7,29	9,13		54—55	0,060	22—25
	72,06	7,05	9,82				
МФФС + ДФП	77,0	6,57	8,38		180—190	0,045	17
	76,30	6,35	8,10				
ДФФС + ДФП	77,75	5,77	7,03		180—190	0,050	20
	79,20	5,89	6,85				
ДМФС + ДФС	54,76	5,21	8,32	9,82	82—85	0,040	17—18
	54,99	4,57	9,15	10,45			
МФФС + ДФС	62,14	4,04	7,66	8,64	105—110	0,070	41
	62,06	4,35	7,61	8,70			
ДФФС + ДФС	65,23	4,05	6,73	8,31	137—143	0,050	30
	67,00	4,20	6,51	7,45			

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

лосы, характерные для групп Si—O—C (арил)  $945\text{ cm}^{-1}$ , C(арил)-O-(1240  $\text{cm}^{-1}$ ), пара-замещенных ароматических ядер ДФП (1605, 1510, 1180, 1130, 1021 и  $840\text{ cm}^{-1}$ ), монозамещенных ароматических ядер ( $700\text{ cm}^{-1}$ ), Si—CH<sub>3</sub> ( $1410\text{ cm}^{-1}$ ), OH ( $3450$ — $3550\text{ cm}^{-1}$ ).

В спектре полимера, полученного на основе МФФС и ДФС, наблюдаются интенсивные полосы  $940$  и  $1250\text{ cm}^{-1}$  [Si—O—C(арил)]; обнаружены

также полосы  $485$ ,  $796$ ,  $1410$  и  $1430\text{ cm}^{-1}$   $\left(\text{Si}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right)$ , а также очень слабые полосы  $1340$ ,  $1225$  и  $3400\text{ cm}^{-1}$ , характерные для фенольных гидроксильных групп. Спектры других полимеров аналогичны.

Предварительную оценку термостабильности синтезированных полиоксиариленсиланов производили методом совмещенного дифференциального-термического анализа и термогравиметрии при скорости подъема температуры  $5$  град/мин. Образцы полимеров очищали переосаждением серным эфиrom из диметилформами-

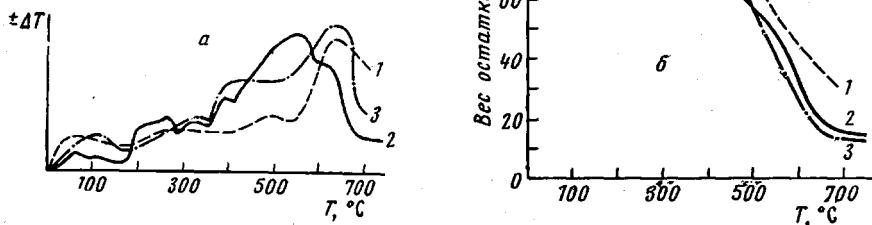


Рис. 3. Кривые ДТА (a) и ТГА (б) полимеров на основе ДФФС и ДФП (1), МФФС и ДФС (2), ДФФС и ДФС (3)

да, их молекулярный вес приведен в таблице. Результаты испытаний показаны на рис. 3.

На дифференциальной кривой нагревания полимера на основе МФФС и ДФС (рис. 3, a, кривая 2) отчетливо видны два экзотермических пика в области температур  $300$ — $355^\circ$  и  $370$ — $387^\circ$ , которым соответствует заметное уменьшение веса (рис. 3, б, кривая 2). Эти эффекты, по-видимому, обусловлены последовательным окислением метильных и фенильных групп,

находящихся у атома кремния. Экзотермические эффекты, наблюдаемые на дифференциальной термической кривой полимера на основе ДФФС и ДФС (рис. 3, а, кривая 3) в области 350—387° и того же полимера на основе ДФП (кривая 2) в области 450—527°, видимо, можно объяснить окислением фенильных радикалов у атома кремния. Наиболее термически устойчивым является полимер на основе ДФФС и ДФП. Потери в весе этого полимера начинаются при 450° (рис. 3, б, кривая 1). Полимер на основе ДФФС и ДФС имеет меньшую термостойкость; образец полимера начинает терять в весе при 350°. Сравнивая кривые ТГА полимеров на основе ДФФС и МФФС (рис. 3, кривые 2 и 3), можно сделать вывод, что замена фенильной группы у атома кремния на метильную приводит к понижению термостойкости полиоксиариленсиланов.

### Экспериментальная часть

Исходные вещества. ДМФС, МФФС и ДФФС синтезировали из соответствующих диалкил(арил)дифеноксисиланов и фенола. ДМФС: т. кип. 145—147°/4 мм; МФФС: т. кип. 202—204°/4 мм; ДФФС: т. кип. 230—235°/4 мм, т. пл. 49—50°.

ДФП три раза перекристаллизован из воды; т. пл. 154—155°; ДФС марки «ч».

Реакцию диалкил(арил)дифеноксисиланов с ароматическими диолами проводили в трехгорной колбе, снабженной прямым холодильником, термометром и мешалкой со специальным фторопластовым затвором, обеспечивающим перемешивание в вакууме. В колбу помещали эквимолекулярные количества диалкил(арил)дифеноксисилана и ароматического диола, нагревали до расплавления и постепенно включали вакуум. При 150—190° (в зависимости от взятого алкил(арил)дифеноксисилана) начиналось выделение фенола. После прекращения выделения фенола температуру поднимали до 200° и через 3 час. — до 225—250°. В результате реакции выделялось 90—98% фенола от теоретического количества.

В случае реакций с ДФФС применяли катализатор (фенолят натрия) в количестве 1%.

### Выводы

1. Изучены условия образования высокомолекулярных полиоксиариленсиланов из диалкил(арил)дифеноксисиланов и ароматических диолов.

2. При помощи дифференциального термического анализа изучена термическая устойчивость синтезированных полиоксиариленсиланов. Установлено, что деструкция полимеров начинается при 350—450°.

Всесоюзный электротехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
16 II 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, Т. С. Б а к ш е е в а, Пласт. массы, 1960, № 5, 18.
2. К. А. А н д р и а н о в, Т. К. Д ж а ш и а ш в и л и, В. А. А с т а х и н, Г. Н. Ш у м а к о в а, Высокомолек. соед., Б10, 766, 1968.
3. J. E. C u r g g y, J. D. B u r g, J. Appl. Polymer Sci., 9, 295, 1965.
4. W. R. D u n n o v a n t, J. E. C u r g g y, J. D. B u r g, J. Polymer Sci., 5, A-4, 707, 1967.