

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 10

УДК 541.64:536.4:547.1'128

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РЕГУЛЯРНО ПОСТРОЕННЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИОРГАНОЦИКЛОКАРБОСИЛОКСАНОВ

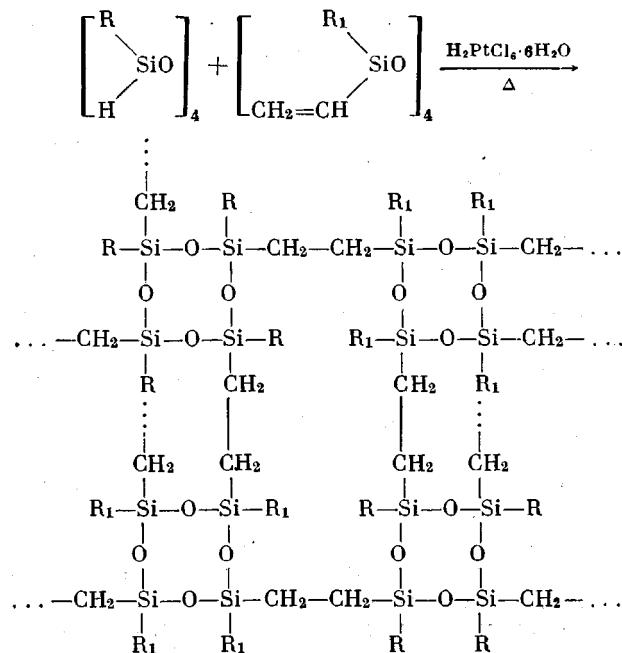
A. A. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин

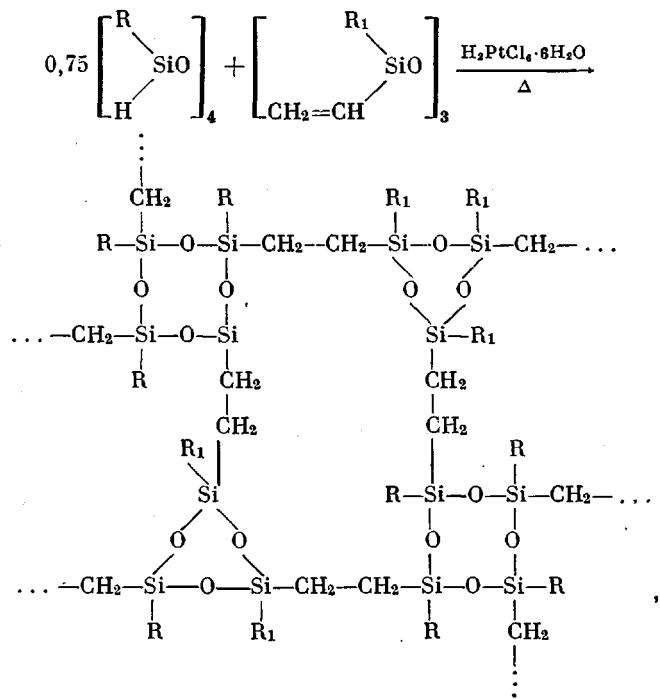
Реакцией гидридного полиприсоединения получено и охарактеризовано семь ранее не описанных в литературе регулярно построенных сетчатых оптически прозрачных полиоргanoциклокарбосилоксанов, содержащих в своей структуре в качестве центров разветвлений органоциклотри- и органоциклотетрасилоксановые циклы и этиленовые мостики между узлами сшивок. Изучена термическая (в аргоне) и термоокислительная (на воздухе) стабильность синтезированных полимеров.

В [1] сообщено о синтезе регулярно построенных сетчатых полиоргanoциклокарбосилоксанов, содержащих в своей структуре органоциклотри- и органоциклотетрасилоксан в качестве разветвляющих центров сетчатого полимера и алкиленсилоксановые фрагменты различной длины между узлами в полимерной сетке.

Представляло интерес осуществить синтез и исследовать термическую и термоокислительную стабильность сетчатых полиоргanoциклокарбосилоксанов, содержащих в своей структуре этиленовые мостики и органоциклотри- и органоциклотетрасилоксановые фрагменты в качестве разветвляющих центров, имеющих в обрамлении у атомов кремния как метильные, так и фенильные группы.

Синтез сетчатых регулярно построенных полиоргanoциклокарбосилоксанов осуществляли реакцией гидридного полиприсоединения по схеме





где $R=R_1=CH_3$, C_6H_5 ; $R=CH_3$, $R_1=C_6H_5$; $R=C_6H_5$, $R_1=CH_3$.

Получение полимеров осуществляли взаимодействием хроматографически чистых триметилтривинилциклотрисилоксана, тетраметилтетравинилциклотрасилоксана, трифенилтривинилциклотрисилоксана, тетрафенилтетравинилциклотрасилоксана с тетраметилциклотрасилоксаном и тетрафенилциклотрасилоксаном. Эти циклические соединения представляют собой смесь пространственных изомеров, разделение которых на preparativном хроматографе оказалось затруднительным.

В качестве катализатора использовали платинохлористоводородную кислоту в виде 0,01 н. раствора в ТГФ, которую брали из расчета $(0,7-1,0) \cdot 10^{-5}$ г $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ на каждый грамм исходной смеси. Температуру реакции полиприсоединения подбирали таким образом, чтобы при этом не происходило полимеризации исходных органосилоксанов. Получение сетчатых полироганоциклоарбоксилоксанов осуществляли в ампулах при нагревании реакционной смеси в термостате при 100—105°.

После достижения точки гелеобразования полученные полироганоциклоарбосилоксаны нагревали для завершения реакции при той же температуре еще 100 час.

Данным методом было синтезировано и охарактеризовано по элементному анализу и ИК-спектрам семь ранее не описанных в литературе сетчатых полироганоциклоарбосилоксанов (табл. 1).

В зависимости от природы органических радикалов у атомов кремния в исходных циклосилоксана время достижения точки гелеобразования, как видно из табл. 1, колеблется от 10—15 мин. для полимеров на основе метилвинил- и метилгидроциклоцилосилоксанов до 170—180 мин. для полимеров на основе фенилвинил- и фенилгидроциклоцилосилоксанов.

Большая разница во времени гелеобразования этих и других полимеров табл. 1 может быть связана со стерическими трудностями и с замедлением реакции полиприсоединения из-за большей вязкости реакционной системы перед гелеобразованием при получении полимеров на основе фенилциклоцилосилоксанов.

Таблица 1

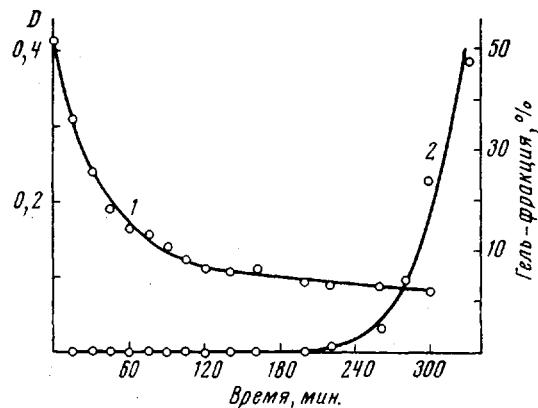
**Элементный анализ и время достижения точки гелеобразования
полиорганициклокарбоксилоксанов**

Исходные соединения для получения полимеров	Найдено, %				Брутто-формула элементарного эвена	Вычислено, %			Время, мин.*
		C	H	Si		C	H	Si	
[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₃	[CH ₃ (H)SiO] ₄	32,37 32,29	6,91 6,89	39,01 39,08	C ₁₃ H ₃₄ O ₇ Si ₇	31,29	6,87	39,40	15
[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₃	[C ₆ H ₅ (H)SiO] ₄	52,65 —	5,75 6,04	26,48 26,67	C ₃₃ H ₄₂ O ₇ Si ₇	53,04	5,65	26,31	30
[C ₆ H ₅ (CH ₂ =CH)SiO] ₃	[CH ₃ (H)SiO] ₄	50,43 50,73	5,79 5,75	28,32 28,79	C ₂₈ H ₄₀ O ₇ Si ₇	49,08	5,88	28,69	30
[C ₆ H ₅ (CH ₂ =CH)SiO] ₃	[C ₆ H ₅ (H)SiO] ₄	62,47 62,21	5,34 5,50	19,58 19,91	C ₄₈ H ₄₈ O ₇ Si ₇	61,76	5,18	21,06	180
[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₄	[CH ₃ (H)SiO] ₄	32,74 32,73	6,98 6,86	37,89 38,58	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si ₄	32,84	6,89	38,40	10
[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₄	[C ₆ H ₅ (H)SiO] ₄	51,80 52,07	6,42 5,99	26,73 26,61	C ₃₆ H ₄₈ O ₈ Si ₈	51,88	5,81	26,96	40
[C ₆ H ₅ (CH ₂ =CH)SiO] ₄	[CH ₃ (H)SiO] ₄	51,43 51,73	5,79 5,75	26,34 26,79	C ₃₆ H ₄₈ O ₈ Si ₈	51,88	5,81	26,96	35
[C ₆ H ₅ (CH ₂ =CH)SiO] ₄	[C ₆ H ₅ (H)SiO] ₄	62,49 62,75	5,54 5,47	20,92 20,37	C ₂₈ H ₂₈ O ₄ Si ₄	62,18	5,22	20,77	170

* Время достижения точки гелеобразования при 100—105°.

Синтезированные полимеры представляют собой во всех случаях оптически прозрачные, бесцветные, стеклообразные продукты.

Так как исходные циклотетрасилоксаны имеют различные заместители у атомов кремния, то каждый из них может существовать в виде четырех изомерных форм. Если принять, что образование изомеров при получении органоцикlosилоксанов происходит чисто статистически [2], то суммарное содержание в смеси *цис*-изомера и симметричного 1,3-*цис*-5,7-*транс*-изомера должно составлять 37,5 %. Только эти два изомера при благоприятном стечении обстоятельств могут образовывать фрагменты с лестничной структурой. Поэтому представляло интерес более подробно изучить реакцию гидридного полиприсоединения тетравинилцикlosилоксанов с тетрагидридцикlosилоксантами и установить структуру образующегося при этом полимера.



Зависимость изменения оптической плотности полосы поглощения связи Si—H (1) и выхода гель-фракции (2) от продолжительности реакции

В качестве исходных соединений использовали тетраметилтетравинилциклотетрасилоксан и тетраметилциклотетрасилоксан. Реакцию полиприсоединения проводили в толуоле при 100° и концентрации реагирующих веществ ~10 вес.% в присутствии 0,0008–0,00013 вес.% $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В процессе реакции отбирали пробы для определения изменения концентрации связей Si—H (по изменению оптической плотности полосы поглощения Si—H связи при 2160 cm^{-1}) и содержания в реакционной массе гель-фракции. Как видно из рисунка, начало образования гель-фракции наблюдается через 200–220 мин. после начала нагревания реакционной массы. Расход гидридного водорода к моменту гелеобразования составляет ~70–75 % от исходного количества. По данным Флори гелеобразование в системах с функциональностью четырех должно начинаться после израсходования 33 % реагирующих групп.

Это противоречие легко объяснить, если учесть, что в процессе гидридного полиприсоединения часть функциональных групп расходуется не на образование поперечных связей или ветвлений в структуре полимера, а на образование лестничных фрагментов, что соответственно приводит к формальному уменьшению функциональности реагирующей системы.

Для изучения физико-химических свойств образующегося полимера был получен образец поли-(тетраметилтетраметиленциклотетрасилоксана), не содержащий гель-фракции.

Полимер представлял собой порошок белого цвета, не плавящийся до 500°, растворимый в ароматических углеводородах, простых и сложных эфирах и нерастворимый в спиртах и предельных углеводородах.

Характеристическая вязкость полученного полимера составляла 0,11 дл/г (в толуоле при 20°), а молекулярный вес, определенный методом

Таблица 2

Термическая и термоокислительная стабильность
полиоргanoциклокарбосилоксанов

Исходные соединения для получения полимера	Температура, °С			Вес остатка от исходной навески *, %
	начала разложения	10%-ной потери веса	достижения остатком постоянного веса	
[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₃ и [CH ₃ (H)SiO] ₄	530 400	690 480	780 800	87 77
[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₃ и [C ₆ H ₅ (H)SiO] ₄	520 390	570 420	740 700	82 56
[C ₆ H ₅ (CH ₂ =CH)SiO] ₃ и [CH ₃ (H)SiO] ₄	510 390	570 420	730 750	85 53
[C ₆ H ₅ (CH ₂ =CH)SiO] ₃ и [C ₆ H ₅ (H)SiO] ₄	500 410	540 430	700 670	78 42
[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₄ и [CH ₃ (H)SiO] ₄	540 440	680 520	770 770	87 76
[CH ₃ (CH ₂ =CH)SiO] ₄ и [C ₆ H ₅ (H)SiO] ₄	500 390	550 420	690 690	82 55

* В числителе — нагревание в среде аргона, в знаменателе — на воздухе.

светорассеяния, имел величину 300 000. Этот полимер имел следующие гидродинамические характеристики * (в бутилацетате при 20°): $\bar{V} = -0,849 \text{ мл/г}$, $dn/dc = 0,024 \text{ мл/г}$, $[\eta] = 0,11 \text{ дЛ/г}$ (0,10 — в бензоле); $S_0 = 4,3 \cdot 10^{-13}$, $D_0 = (2-7) \cdot 10^{-7}$, $\Delta n/\Delta t = 16,5 \cdot 10^{-10}$.

Высокий молекулярный вес полимера при малой величине характеристической вязкости и ее постоянство в различных органических растворителях (бензол, толуол, бутилацетат) наряду с данными по седиментации и диффузии позволяют утверждать, что полученный полимер является сильно разветвленным с достаточно жесткой структурой, что, по-видимому, обусловлено наличием в его структуре лестничных фрагментов.

Содержание в полимере подвижного водорода, определенное химическим методом, составляет 0,15—0,19% (в исходной реакционной смеси содержание подвижного водорода составляет 0,69%). Эти данные также подтверждают разветвленную структуру полимера.

Термогравиметрический анализ синтезированных сетчатых полиоргanoциклокарбосилоксановых полимеров в инертной (в токе аргона) и в окислительной (на воздухе) атмосфере показал, что термическая и термоокислительная стабильность полимеров, определяемая температурой начала разложения полимера при динамическом нагревании, не зависит от обрамления у атомов кремния и составляет 500—540 и 390—440° соответственно (табл. 2).

Однако температура, при которой происходит потеря полимером 10% веса как в инертной, так и в окислительной атмосфере, существенно зависит от природы органических радикалов у атомов кремния. В случае полимеров с метильными группами у атомов кремния потеря 10% веса в аргоне наблюдается только при 680—690°, а на воздухе при 480—520°, в то время как для полимеров с фенильными группами эти величины равны 540 и 430° соответственно. Температуры начала термической и термоокислительной деструкции полиоргanoциклокарбосилоксанов со смешанным (метильным и фенильным) обрамлением у атомов кремния лежат внутри указанных температурных интервалов.

* Определение гидродинамических параметров полимера было проведено в лаборатории В. Н. Цветкова.

При термической деструкции максимальные потери веса полимером практически не зависят от состава полимера и равны ~13–22 %. Температуры, при которых достигаются максимальные потери, зависят от состава полимера. Наибольшие температуры (700–780°) наблюдаются для полимеров с метильным обрамлением у атомов кремния, в то время как для полимеров с фенильным обрамлением они составляют только 700°.

Для полимеров с метильными радикалами у атомов кремния максимальные потери веса составляют ~23–24 % и достигаются при температуре 770–800° (табл. 2). Для полимеров со смешанным обрамлением максимальные потери составляют 45–47 % при 690–750°, а для полимера с фенильным обрамлением 58 % при 670°.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. Триметилтривинилциклотрисилоксан и тетраметилтетравинилциклотрасилоксан получали по методике [3] и выделяли ректификацией на колонке длиной 60 см, заполненной кольцами Рашига с использованием головки полной конденсации; т. кип. 58°/5 и 83°/5 тор; n_D^{20} 1,4265 и 1,4357 соответственно.

Тетраметилциклотрасилоксан получали по методике [3] и выделяли аналогично метилвинилциклокисилоксана, т. кип. 134°; n_D^{20} 1,3885.

Трифенилтривинилциклотрисилоксан и тетрафенилтетравинилциклотрасилоксан получали гетерофункциональной конденсацией по методике [4]; т. кип. 160–165°/1 тор и 238–240°/1 тор; n_D^{20} 1,5545 и 1,5587 соответственно.

Температура плавления тетрафенилтетравинилциклотрасилоксана, использованного в работе, 142–143° [5].

Тетрафенилциклотрасилоксан получали гидролитической конденсацией 1,3-дихлор-1,3-дифенилдисилоксана, как описано в [4]; т. кип. 230–234°/1,5 тор; n_D^{20} 1,5632.

Сетчатые полиоргансилоксаны получали нагреванием в термостате при 100–105° в запаянных ампулах смеси органовинилциклокисилоксана с органогидроциклокисилоксаном и катализатором. После достижения полимером точки гелеобразования полимер нагревали при той же температуре дополнительно 100 час.

Результаты элементного анализа полученных полиоргансилоксанов приведены в табл. 1.

Растворимый полиг-(тетраметилтетраметилциклотетрасилоксан). В двухгорную колбу помещали 3,45 г (0,01 моля) тетраметилтетравинилциклотрасилоксана, 2,40 г (0,01 моля) тетраметилциклотрасилоксана, 62,5 мг сухого толуола и $(5-7,5) \cdot 10^{-5}$ г $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в виде 0,01 н. раствора в тетрагидрофuranе. При перемешивании реакционную массу нагревали на масляной бане при 100–105° в течение 180 мин.

После окончания нагревания полученный полимер переосаждали в смесь метилового и этилового спиртов (1 : 1). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Получено 3,96 г (67,7 % от теоретич.) не содержащего геля полиг-(тетраметилциклотрасилоксан-тетрасилдиэтилена) в виде белого порошка, растворимого в простых и сложных эфирах и ароматических углеводородах.

Полученный полимер не плавится до 500° в запаянном капилляре.

Найдено, %: С 32,53, 32,57; Н 6,82, 6,71; Si 38,19, 38,26. $C_{16}H_{40}O_8Si_8$. Вычислено, %: С 32,84; Н 6,89; Si 38,40.

Термографический анализ полиоргансилоксанов в токе аргона проводили при скорости подачи газа 50 мл/мин и скорости подъема температуры 10 град/мин. Величина навески образца полимера 0,008–0,015 г. Термогравиметрический анализ на воздухе проводили на дериватографе при скорости нагревания образца 4,5 град/мин. Величина навески образца полимера 0,05–0,1 г.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Научный совет по синтетическим материалам
при Президиуме АН СССР

Поступила в редакцию
8 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, Высокомолек. соед., A16, 1765, 1974.
2. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий, Б. Д. Лаврухин, Ж. органич. химии, 40, 2577, 1970.
3. К. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии, «Наука», 1968, стр. 401.
4. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, В. Н. Емельянов, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 2299.
5. M. Momonoi, N. Suzuki, Hunnoh Karaky gsaccu, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 78, 581, 1957.