

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1975

УДК 541.64:547.1'128

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛОКСАНКАРБОНАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*И. М. Райгородский, Г. П. Бахаева, Л. И. Макарова,  
В. А. Савин, К. А. Андрианов*

На основе  $\alpha, \omega$ -бис-( $\beta$ -оксизотоксиметил)-диметилсилоксанов, 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и их бисхлорформиатов низкотемпературной и межфазной поликонденсацией синтезированы сополимерные силоксан-

—Si<sup>||</sup><sub>1</sub>ROCO<sup>||</sup><sub>2</sub>—

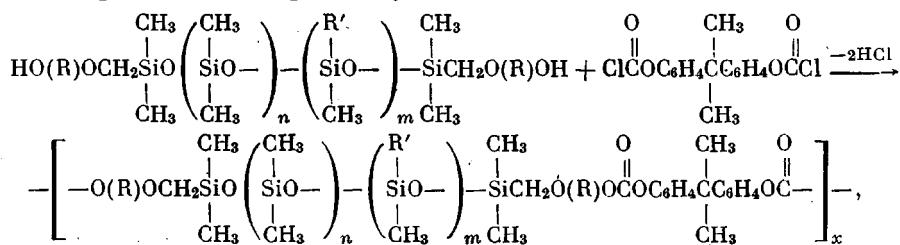
карбонаты, содержащие связи —Si<sup>||</sup><sub>1</sub>ROCO<sup>||</sup><sub>2</sub>— в цепях макромолекул. Изучено влияние соотношения реагентов и длины силоксановой цепи в олигомере на состав и свойства сополимеров. Исследованы гидролитическая устойчивость сополимеров и их оптические свойства. Установлено, что силоксанкарбонатные сополимеры независимо от содержания и длины силоксанового фрагмента термически устойчивы на воздухе до 300°.

В литературе практически отсутствуют сведения по синтезу и изучению свойств сополимерных полисилоксанкарбонатов, имеющих различное содержание и длину силоксанового фрагмента. Наиболее подробно исследованы смешанные поликарбонаты с гидролитически неустойчивой связью —Si—O—C на основе диана, фосгена и органохлорсиланов [1–3] или олигомерных дихлорсилоксанов [4].

Данное сообщение посвящено синтезу сополимерных силоксанкарбонатов, содержащих связи —Si<sup>||</sup><sub>1</sub>ROCO<sup>||</sup><sub>2</sub>— в цепи макромолекул и изучению влияния кремнийорганического компонента с различной длиной силоксановой цепи на свойства сополимеров.

Для синтеза сополимеров использовали мономерные и олигомерные  $\alpha, \omega$ -бис[ $\beta$ -оксиалкил-(арил)]диметилвинилилсилоксаны, которые подвергали взаимодействию с 2,2-бис-(4-хлорформиатофенил)пропаном (БХФП), или  $\alpha, \omega$ -бис-( $\beta$ -хлорформиатоэтоксиметил)диметилсилоксаны, которые конденсировали с 2,2-бис-(4-оксифенил)пропаном (БОФП).

Схема реакции для первого случая



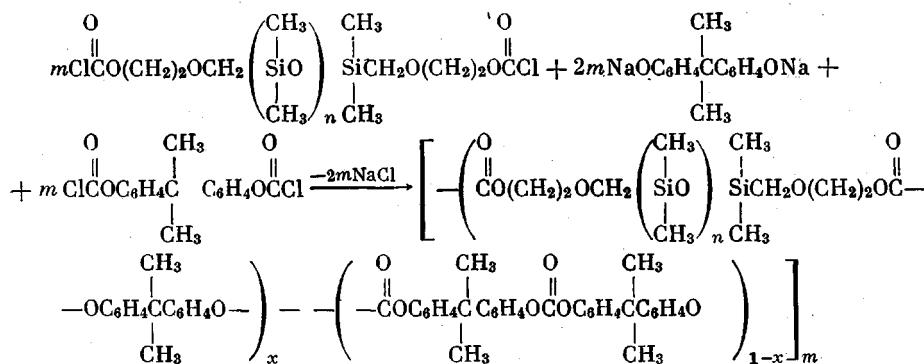
где  $\text{R}=o\text{-C}_6\text{H}_4$ ;  $=(\text{CH}_2)_2$ ;  $\text{R}'=-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $n=0, 1$  и т. д.,  $m=0,1$ .

В табл. 1 приведены некоторые свойства и состав синтезированных низкотемпературной поликонденсацией полисилоксанкарбонатов (ПСК). Как видно из табл. 1 (полимеры I и III), замена этиленовых групп на объемные фениленовые в силоксандиоле приводит к повышению температуры размягчения ПСК. Полученные ПСК характеризуются невысокой удельной вязкостью, низкой температурой размягчения, что свидетельствует об

образовании полимеров малого молекулярного веса (1600–4000 эбуллиоскопически в бензоле). Синтезированные ПСК не обладают вследствие этого пленкообразующими свойствами. Наличие в линейном ПСК винильных групп при атоме кремния (полимер IV, табл. 1) способствует образованию трехмерной структуры при их отверждении. Однако полученные пленки обладают низкими физико-механическими показателями.

Строение полученных ПСК подтверждают ИК-спектры полимеров, имеющие характерные полосы поглощения для связи  $C=O$  ( $1760\text{ см}^{-1}$ ) и  $Si-O-Si$  ( $1020-1090\text{ см}^{-1}$ ). Наличие в спектрах полос поглощения в области  $3400$  и  $750\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии в ПСК концевых OH-групп и связей  $C-Cl$  соответственно.

С целью увеличения молекулярного веса ПСК и повышения температуры их размягчения изучена возможность получения сополимерных силоксанкарбонатов методом межфазной поликонденсации из олигомерных бисхлорформиатосилоксанов (БХФС). Объектами исследования явились сополимеры на основе БХФС, БХФП и БОФП



где  $n=1, 10, 56$ ;  $x$  – мольная доля вступившего в реакцию БХФС.

При увеличении доли кремнийсодержащего компонента в сополимере наблюдается понижение температуры размягчения полимеров (табл. 2), что обусловлено введением большего числа подвижных силоксановых фрагментов. Эта же закономерность наблюдается и при переходе от коротких силоксановых фрагментов к более длинным (при одной и той же мольной доле БХФС).

Следует отметить, что мольная доля вступившего в реакцию БХФС меньше его исходной доли, взятой в реакцию. Это, вероятно, можно объяснить гидролизом кремнийорганических бисхлорформиатов, а также уменьшением реакционной способности БХФС с увеличением длины силоксановой цепи. С увеличением количества вводимого в реакцию БХФС повышается доля побочных процессов, о чем свидетельствует уменьшение выхода сополимеров и понижение их удельной вязкости (табл. 2). Однако для сополимера IX (табл. 2) молекулярный вес, определенный методом свето-рассения в хлористом метилене, составляет  $53700$  ( $\eta_{ud}=0,45$ ).

Растворимость сополимерного силоксанкарбоната в бензоле, толуоле свидетельствует об отсутствии гомополикарбоната диана (он нерастворим в этих растворителях), а интегральные и дифференциальные кривые распределения показывают на отсутствие гомосилоксанкарбоната (рис. 1).

В ИК-спектрах сополимеров наблюдаются полосы поглощения, характерные для сложноэфирной и силоксановой связей, а также концевых OH-групп и атомов хлора.

Исследование гидролитической стойкости сополимерных силоксанкарбонатов проводили выдерживанием пленок в дистиллированной воде при  $25^\circ$  в течение месяца и при  $80^\circ$  в течение 6 час. Характер ИК- и УФ-спектров пленок до и после выдержки в воде показал, что существенных изменений в сополимерах не происходит.

Таблица 1

## Совместная поликонденсация кремнийорганических диолов с БХФП в растворе

Полимер	Кремнийорганический диол	Выход, %	Т. размнж., °C	** $\eta$ уд.	Элементный состав, % ***			Примечание
					С	Н	Si	
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{Si} \quad \text{OSi} \quad \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	73	25	0,22	$\frac{58,26}{57,61}$	$\frac{6,81}{6,82}$	$\frac{9,76}{9,98}$	Вязкая прозрачная жидкость, вытягивающаяся в нити. Растворяется в бензоле, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$ , $\text{CCl}_4$ , толуоле
II	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2 \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{SiO}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{SiCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \\   \\ n \quad \text{CH}_3 \end{array}$	46	—	0,25	$\frac{45,49}{43,92}$	$\frac{6,94}{7,55}$	$\frac{24,75}{25,11}$	То же
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{HO} \text{C}_6\text{H}_4 \text{OCH}_2 \text{SiO} \quad \text{SCH}_2 \text{O} \text{C}_6\text{H}_4 \text{OH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	62	73	0,10	$\frac{64,57}{63,79}$	$\frac{6,18}{5,82}$	$\frac{7,12}{8,52}$	Белое порошкообразное вещество, растворимо в бензоле, толуоле, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$ , $\text{CCl}_4$
IV	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{Si} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\   \\ -\text{OSi}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{OSi}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{OSi}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{OSi} \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	63	35	0,52	$\frac{41,87}{44,14}$	$\frac{7,93}{7,43}$	$\frac{28,88}{24,59}$	Вязкая воскообразная масса, растворима в бензоле, толуоле, $\text{CCl}_4$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$

\* Здесь и в табл. 2 из термомеханических кривых (нагрузка 1,5 кГ/см<sup>2</sup>; скорость нагревания 1 град/мин).

\*\* 1%-ный раствор в толуоле, 25°.

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

Таблица 2

## Межфазная поликонденсация БХФС и БХФП с БОФП

Сополимер	Исходные БХФС *	Мольное соотноше- ние БХФС:БХФП:БОФП	Выход полими- ра, %	$\eta^{**}$ уд	Т. раз- мягч., °C	Содержание Si, %		БХФС ***, вступивший в реакцию, мол. доля	Свойства
						найдено	вычислено		
V	БХФС-1	0,25 : 0,75 : 1	88	0,41		1,59	2,71	0,15	Белый порошок, растворим в бен- золе, толуоле, хлороформе, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
VI	То же	0,5 : 0,5 : 1	73	0,36	175	4,12	5,43	0,39	То же
VII	"	0,65 : 0,35 : 1	60	0,29		5,56	7,05	0,52	"
VIII	БХФС-10	0,1 : 0,9 : 1	75	0,44		2,57	3,55	0,057	"
IX	То же	0,25 : 0,75 : 1	85	0,45	160	9,93	11,21	0,22	"
X	"	0,5 : 0,5 : 1	76	0,37	120	14,90	17,75	0,32	Эластичное вещество, растворимо в бензоле, толуоле, хлороформе, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
XI	"	0,65 : 0,35 : 1	71	0,36	50	17,34	20,56	0,47	Каучукоподобное вещество, растворимо в бензоле, толуоле, $\text{CHCl}_3$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
XII	БХФС-56	0,1 : 0,9 : 1	81	0,58	125	16,23	17,38	0,063	Белый порошок, растворим в бен- золе, толуоле, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$
XIII	То же	0,17 : 0,89 : 1	77	0,41		14,39	18,80	0,068	То же
XIV	"	0,25 : 0,75 : 1	75	0,32		23,18	43,4	0,11	Каучукоподобное вещество, растворимо в бензоле, толуоле, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$

\* Чифрой указано количество диметилсилоановых звеньев.

\*\* 1%-ный раствор в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20°.

\*\*\* Мольная доля рассчитана по содержанию в сополимере Si.

На рис. 2 представлены кривые светопроницаемости в ультрафиолетовой и видимой областях спектра для сополимерных силоксанкарбонатов в сравнении с гомополикарбонатом. Для пленок, отлитых из раствора, толщиной 40–50 мкм, светопроницаемость в видимой области спектра достигает 80–85 %. Как видно из рис. 2, введение в поликарбонатную цепь силоксановых звеньев несколько увеличивает его светопроницаемость.

Исследование физико-механических свойств сополимеров показало (рис. 3), что по сравнению с гомополикарбонатом, имеющим линейную зависимость относительного удлинения  $\varepsilon$  до высоких значений напряжений

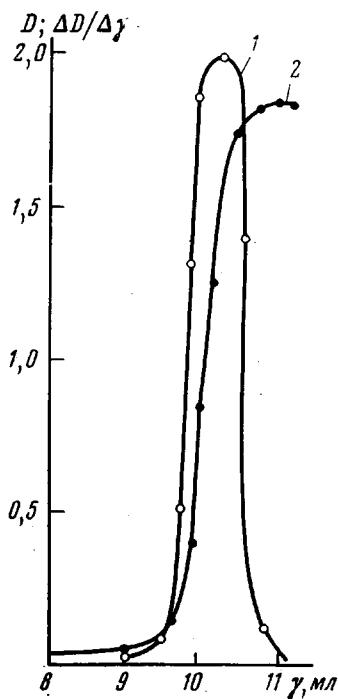


Рис. 1

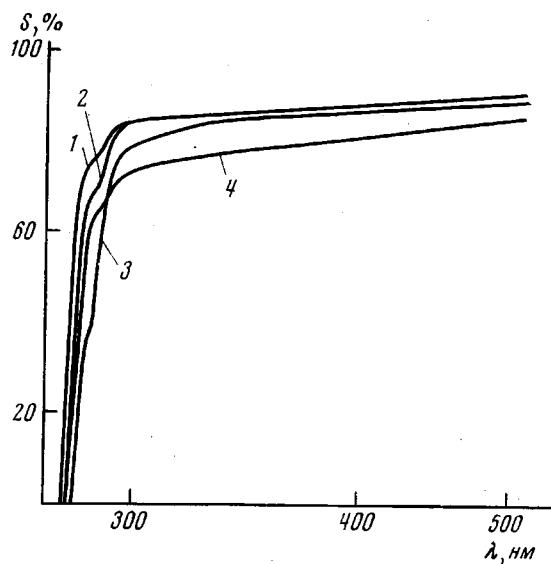


Рис. 2

Рис. 1. Дифференциальная (1) и интегральная (2) кривые турбидиметрического титрования сополимера на основе БХФС-10;  $\gamma$  — количество осадителя

Рис. 2. Светопроницаемость  $S$  пленок, отлитых из раствора:

1 — сополимер на основе БХФС-1 (толщина 40–50 мкм); 2 — на основе БХФС-10 (толщина 40–50 мкм); 3 — то же (толщина 80–100 мкм); 4 — поликарбонат на основе диана (толщина 40–50 мкм). Исходная мольная доля БХФС: 1 — 0,5, 2, 3 — 0,25

при разрыве  $\sigma$ , введение в полимерную цепь силоксановых звеньев увеличивает эластичность. При исследовании влияния длины силоксанового компонента на физико-механические свойства пленок из сополимеров было найдено, что силоксанкарбонаты на основе бис-( $\beta$ -хлорформиатоэтоксиметил)тетраметилдисилоксана дают пленки, обладающие высокой хрупкостью, а использование БХФС-10 и БХФС-56 приводит к получению эластичных и прочных пленок при определенном содержании этих компонентов в сополимере.

Как видно из рис. 4, сополимеры начинают терять в весе при 300°. Интенсивное разложение полисилоксанкарбонатов происходит при 400–450°С. В отличие от смешанных поликарбонатов со связью  $-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-$ , где увеличение количества указанных связей приводит к понижению термостойкости полимера [2], у синтезированных нами сополимеров увеличение содержания кремнийорганического компонента не приводит к заметному понижению их термической устойчивости.

*Bis-( $\beta$ -оксиэтоксигометил)тетраметилдисилоксан* – т. кип.  $145^\circ/2$  тор,  $n_D^{20}$  1,4455, OH – 12,0%;  $\alpha,\omega$ -*bis-( $\beta$ -оксиэтоксигометил)полидиметилдисилоксан* ( $n=11$ ) –  $n_D^{20}$  1,4165, OH – 3,08%; эти соединения получены по методике [5].  $\alpha,\omega$ -*Bis-( $\beta$ -оксиэтоксигометил)диметилвинилдисилоксан* ( $n=8$ ) –  $n_D^{20}$  1,4212; OH – 3,50%. Строение и состав олигомеров подтверждено ПМР-спектрами.

*Bis-(2-оксифениленоксигометил)тетраметилдисилоксан* синтезировали по методике [6]; т. кип.  $128^\circ/2$  тор,  $n_D^{20}$  1,5252. После перекристаллизации из гептана получали белый кристаллический порошок с т. пл.  $45,5^\circ$ , OH – 9,1%. БОФП перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты и сушили при  $40^\circ/10$  тор, т. пл.  $156-157^\circ$ .

БХФП получали фосгенированием диана в толуоле и в присутствии диметиланилина; т. пл.  $92-93^\circ$ , Cl – 20,1%; *bis-( $\beta$ -хлорформиатоэтоксигометил)тетраметилдисилок-*

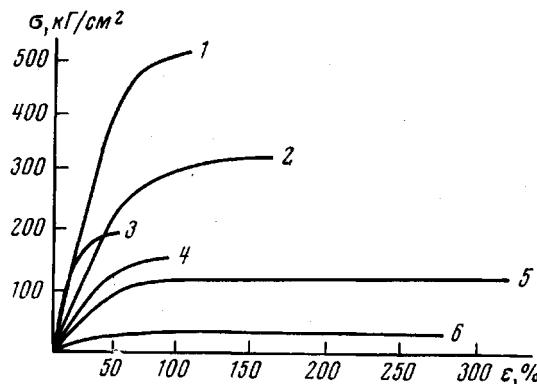


Рис. 3

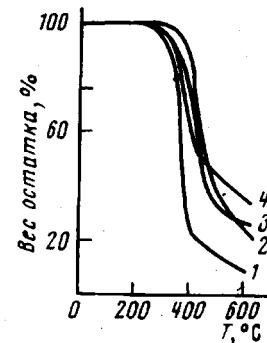


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость предела прочности при растяжении от относительного удлинения при разрыве для пленок:

1 — гомополикарбонат диана; 2, 5, 6 — сополимер на основе БХФС-10 (исходная мол. доля БХФС-10: 2 — 0,1, 5 — 0,25, 6 — 0,5); 3, 4 — сополимер на основе БХФС-56 (исходная мол. доля БХФС-56: 3 — 0,1, 4 — 0,17)

Рис. 4. Термогравиметрический анализ на воздухе сополимерных ПСК на основе: 1, 2 — БХФС-10 (1 — 0,5, 2 — 0,65); 3 — БХФС-1 (0,5); 4 — БХФС-56 (0,1); в скобках указаны исходная мол. доля БХФС

сан – т. кип.  $138^\circ/2$  тор,  $n_D^{20}$  1,4440;  $\alpha,\omega$ -*bis-( $\beta$ -хлорформиатоэтоксилоксаны* ( $n=11$ ; 57) получали фосгенированием соответствующих диолов, Cl – 6,52 и 2,14% соответственно.

Хлористый метилен промывали 10%-ным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , дистиллированной водой, сушили прокаленным  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли. Пиридин кипятили над  $\text{KOH}$  и перегоняли. Метанол перегоняли над  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ .

**Синтез полисилоксанкарбонатов в растворе.** В четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, холодильником и делительной воронкой, растворяли 5,64 г (0,02 моля) *bis-( $\beta$ -оксиэтоксигометил)тетраметилдисилоксана* в 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , добавляли 4,8 мл (0,03 моля) сухого пиридина и при перемешивании прикарпывали 7,06 г (0,02 моля) бихлорформиата дифенилолпропана в 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Смесь нагревали при  $30^\circ$  в течение 1 часа. Раствор полимера промывали 12%-ным раствором  $\text{HCl}$ , отделяли органический слой от водного, промывали водой до нейтральной реакции на хлор и высушивали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Раствор фильтровали и выливали в метанол, выпавшее масло отделяли и сушили при  $40^\circ/2$  тор. Получали 8,5 г вязкой прозрачной жидкости, вытягивающейся в нити.

**Синтез сополимерных силоксанкарбонатов межфазной поликонденсацией.** К раствору 2,28 г (0,01 моля) дифенилолпропана в 35 мл воды, 5 мл хлористого метиленена и 0,81 г  $\text{NaOH}$  (0,02 моля) добавили каплю триэтиламина и при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. смесь 2,66 г (0,0025 моля)  $\alpha,\omega$ -*bis-( $\beta$ -хлорформиатоэтоксигометил)полидиметилдисилоксана* ( $n=11$ ) и 2,65 г (0,0075 моля) бихлорформиата диана в 30 мл хлористого метиленена. После окончания прикарпывания раствор перемешивали еще 15 мин. Органический слой отделяли, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали прокаленным  $\text{CaCl}_2$ . Раствор фильтровали и выливали в метанол, выпавший порошок отделяли и сушили при  $80^\circ$ . Получали 5,75 г продукта, свойства которого приведены в табл. 2.

ИК-спектры образцов полимеров в виде пленок на стеклах из КВг снимали на спектрофотометре SP-1000; УФ-спектры – на спектрофотометре «Perkin-Elmer»-402.

Термогравиметрический анализ полимеров проводили на дериватографе; навеска образцов 100 мг, скорость нагревания 4,5 град/мин (на воздухе).

Механические свойства сополимеров изучали на пленках, отлитых из раствора, на приборе типа «Поляни» при комнатной температуре.

Турбидиметрическое титрование сополимеров проводили на фотокалориметре ФЭК-М при 20°, объем раствора сополимера 10 мл, концентрация – 0,01 вес. %.

Авторы выражают благодарность Е. А. Любавской и В. Ю. Левину за проведение физико-механических испытаний образцов полимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию  
24 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Goldberg, J. Polymer Sci., B4, 707, 1964.
  2. О. В. Смирнова, А. И. Сиднев, Т. П. Буракова, Е. В. Коровина, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A12, 917, 1970.
  3. И. И. Хухрева, А. С. Барков, С. В. Деревягина, А. М. Ветрохин, В. Н. Котрелев, Пласт. массы, 1972, № 1, 26.
  4. H. A. Vaughn, J. Polymer Sci., B7, 569, 1969.
  5. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Докл. АН СССР, 127, 1243, 1959.
  6. M. Wieber, M. Schmidt, J. Organomet. Chem., 1, 92, 1963.
-