

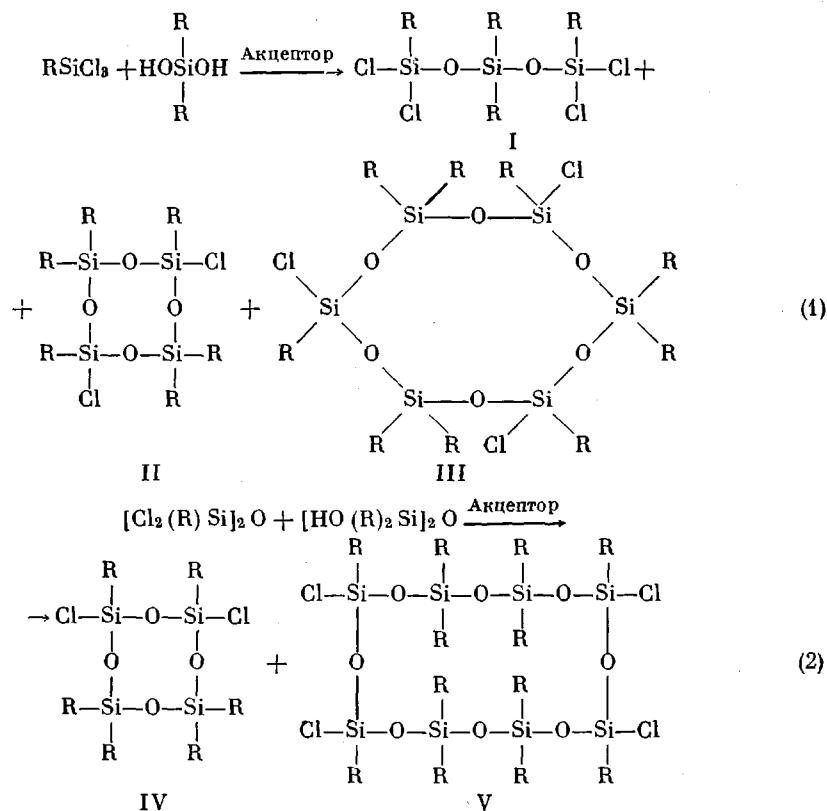
ПОЛИОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С РАЗЛИЧНЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ ЦИКЛА В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ

*К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Г. Л. Слонимский,
Б. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев,
О. В. Мукбаниани*

Синтез полимеров с циклотетрасилоксановыми фрагментами в цепи ранее был осуществлен реакцией согидролиза 1,5-дихлоргексаметилциклотетрасилоксана с диметилдихлорсиланом с последующей полимеризацией выделенных продуктов [1].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования реакции гетерофункциональной поликонденсации дихлоргексафенилциклотетрасилоксанов с различным расположением функциональных групп в цикле с α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами и изучено влияние положения цикла в макромолекулярной цепи на термостойкость и механические свойства образующихся полимеров.

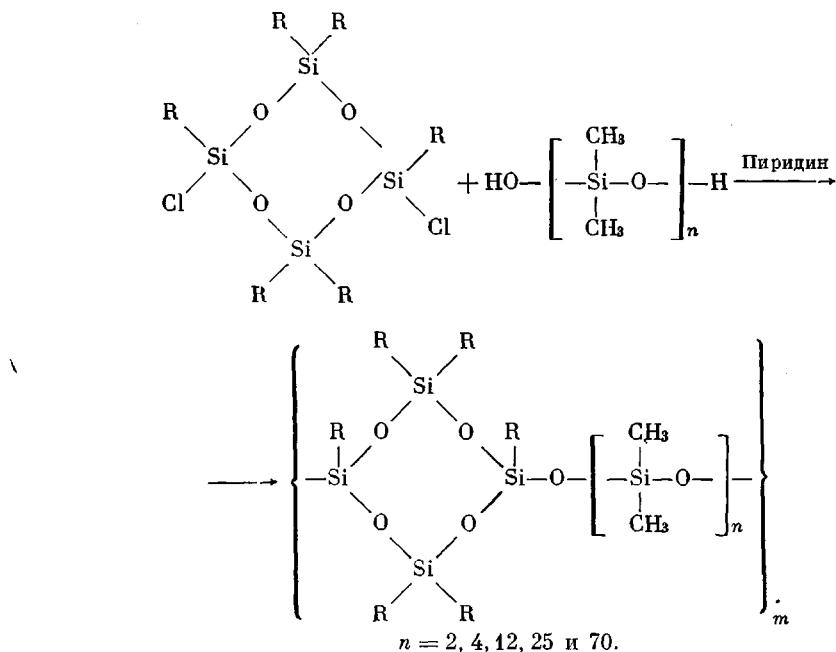
1,5- и 1,3-Дихлоргексафенилклоотетрасилоксаны были получены реакцией конденсации фенилтрихлорсилана с дифенилсилендиолом и 1,1,3,3-тетрахлор-1,3-дифенилдисилоксана с 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном (соответственно) по схемам (здесь и ниже R — фенил)



При эквимольном соотношении исходных соединений по реакции (1) в разбавленных растворах преимущественно образуется соединение II. Выделенные вещества идентифицированы на основании данных элементного анализа и молекулярной массы. В ИК-спектрах обнаружены полосы

поглощения, характерные для антисимметричных валентных колебаний Si—O—Si-связи в области 1070—1200 cm^{-1} , для Si—C₅H₆-связи при 1435 cm^{-1} , для колебаний ароматического кольца и валентных колебаний CH-групп при 1597 и 3030—3080 cm^{-1} соответственно.

При взаимодействии дихлоргексафенилциклотрасилоксана (1,3- или 1,5-изомеры) с α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами в растворе или блоке в присутствии пиридина при 60—180° были получены вязкие прозрачные продукты. После переосаждения из бензола метанолом были выделены полимеры с $\eta_{\text{уд}}$ 1%-ного раствора в бензоле 0,05—0,50. Ниже приведена схема реакции поликонденсации для 1,5-изомера (II) (для IV она протекает аналогично)



Термомеханические исследования для синтезированных полимеров выполнены по методике [2] (рис. 1). Как следовало ожидать, исходя из данных работ [3, 4], согласно которым наличие в полидиметилсилоксановой цепи любых по химической природе включений приводит к потере способности кристаллизоваться при расстояниях между этими включениями (n) порядка 30 звеньев Si—O, исследованные полимеры с $n = 2, 4, 12$ и 25 не кристаллизуются, а полимер с $n = 75$ ведет себя как типичный кристаллизующийся полидиметилсилоксановый полимер. Область температур, соответствующая процессу стеклования исследованных блок-сополимеров, закономерно повышается в сторону более высоких температур с уменьшением величины n . Обращает на себя внимание то, что расположение цикла в цепи блок-сополимера (исходные соединения II и IV) не оказывает заметного влияния на температуру стеклования. Существенно отметить, что введение в линейную цепь цикла, содержащего боковые фенильные группы, сопровождается повышением температуры стеклования по сравнению с линейноциклическими карбосилоксановыми полимерами, содержащими в обрамлении метильные группы [5]. Повышение температуры стеклования в случае четырехчленных циклов с фенильными группами более существенно, чем влияние узлов сетки, которые при $n = 20$ не изменяют температуру стеклования сетчатых полидиметилсилоксановых полимеров [6]. Последнее определяется существенным влиянием объемистых фенильных групп, наличие которых в любом месте полидиметилсилоксановой цепи существенно повышает температуру стеклования [7].

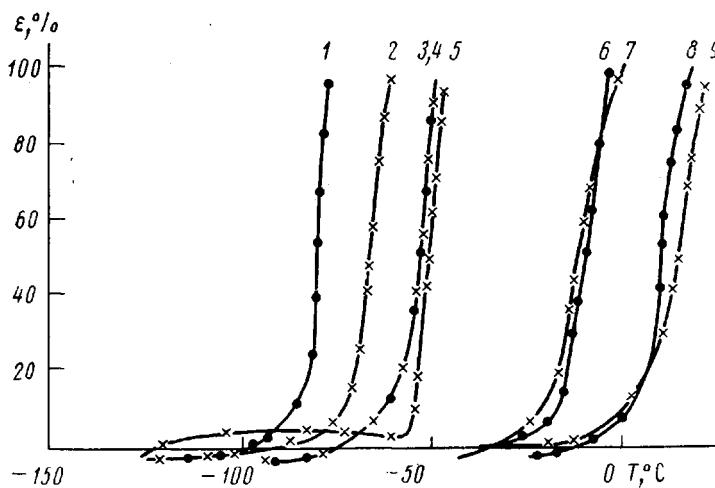


Рис. 1

Рис. 1. Термомеханические кривые полиорганических циклосилоксановых полимеров на основе II (1, 3, 7, 8) и IV (2, 4, 5, 6, 9). Значения n в исходном α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксане: 1, 2 — 25; 3, 4 — 12; 5 — 70; 6, 7 — 4; 8, 9 — 2

Рис. 2. Кривые ТГА полиорганических циклосилоксановых полимеров на основе IV (1, 2) и II (3, 4). Значения n в исходном α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксане: 1, 4 — 70; 2, 3 — 6

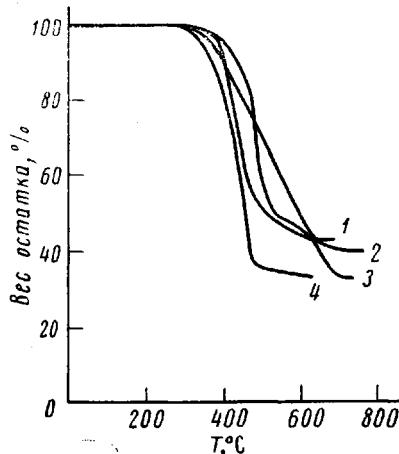


Рис. 2

Кривые ТГА, снятые на дериватографе при скорости нагревания 4,5 град/мин, показывают, что с увеличением длины полидиметилсилоксановой цепи в блок-сополимерах потери в весе возрастают от 20 ($n = 2$) до 65% ($n = 70$) при 500° для полимеров на основе 1,5-изомера II. Эти результаты согласуются с выводом, что введение различных группировок в полидиметилсилоксановую цепь препятствует реакции передачи цепи, идущей с выделением циклов [8]. Незначительные различия потери в весе обнаружены при температуре 700° между полимерами с различным положением цикла при $n = 6$ и 70 (рис. 2).

В колбу помещали 117,5 г (0,55 моля) фенилтрихлорсилана в 500 мл сухого бензола и при 20° вводили раствор 120,0 г (0,55 моля) дифенилсилацида и 87,8 г (1,10 моля) пиридина в 200 мл бензола. Образовавшийся осадок солянокислого пиридина отфильтровывали, бензол отгоняли, оставшийся маслянистый продукт разгоняли. При разгонке выделили первую фракцию (соединение I) с т. кип. 235—245°/0,002 тор в количестве 30,2 г (15,1%).

Найдено, %: С 50,58; Н 3,61; Si 14,50; Cl 23,24. $C_{24}H_{20}Si_3O_2Cl_4$. Вычислено, %: С 50,89; Н 3,73; Si 14,87; Cl 25,03.

Вторую фракцию (соединение II) с т. кип. 305—310°/0,002 тор выделили в количестве 90,7 г (55,4%).

Найдено, %: С 60,67; Н 4,25; Si 15,58; Cl 9,57. $C_{38}H_{30}Si_4O_4Cl_2$. Вычислено, %: С 60,91; Н 4,26; Si 15,83; Cl 9,99.

Третью фракцию (соединение III) с т. кип. 325—330°/0,002 тор выделили с выходом 20,1 г (10,0%).

Значения η_{ud} и выхода полимеров на основе II и IV

Исходное циклическое соединение	Значение n в исходном полидиметилсилоксане	η_{ud} 1%-ного раствора в бензоле, 20°	Выход полимера, %
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2 4 6 12 25 70	0,05 0,10 0,10 0,19 0,14 0,15	92 93 92 92 84 89
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2 4 6 12 25 70	0,06 0,10 0,11 0,31 0,17 0,49	83 92 91 90 90 78

Найдено, %: С 59,85; Н 4,54; Si 15,36; Cl 10,69. $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Si}_6\text{O}_6\text{Cl}_3$. Вычислено, %: С 60,91, Н 4,25, Si 15,82, Cl 9,98.

Синтез 1,3-дихлоргексафенилциклотрасилоксана (IV). В колбу помещали 18,0 г (0,0485 моля) 1,1,3,3-тетрахлор-1,3-дифенилдисилоксана в 160 мл сухого эфира и при перемешивании вводили раствор 20,0 г (0,0485 моля) 1,3-дихлортетрафенилдисилоксана и 7,7 г (0,097 моля) пиридина в 160 мл сухого эфира. Образовавшийся осадок солянокислого пиридина отфильтровывали, эфир отгоняли. Продукт реакции перегоняли в вакууме, выделили первую фракцию (соединение IV) с т. кип. 270—275°/0,002 тор; выход 18,3 г (47,5%).

Найдено, %: С 60,94; Н 4,12; Si 15,83; Cl 10,12, мол. масса 740. $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$. Вычислено, %: С 60,91; Н 4,26; Si 15,83; Cl 9,99, мол. масса 709,9. Вторая фракция имела т. кип. 350—355°/0,002 тор; выход 10,0 г (26,3%).

Найдено, %: С 70,35; Н 4,30; Si 16,25; Cl 8,85. $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Si}_8\text{O}_8\text{Cl}_4$. Вычислено, %: С 60,91; Н 4,26; Si 15,83; Cl 9,99.

Поликонденсация IV с α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаном ($n = 12$). В 4-горлую колбу помещали 1,7 г IV в 0,7 мл ац. бензола, из капельной воронки прибавляли раствор 2,2 г полидиметилсилоксана и 0,38 мл сухого пиридина в 0,5 мл ац. бензола. В ходе реакции наблюдалось нарастание вязкости; для завершения реакции реакционную смесь подогревали на водяной бане до 60°. Во время реакции систему продували аргоном. Продукт реакции растворяли в 3 мл бензола, отфильтровывали от солянокислого пиридина, промывали водой и переосаждали метиловым спиртом. Получили 3,3 г (90,1%) полимера с η_{ud} 1%-ного раствора в бензоле равным 0,31 и $T_c = 65^\circ$.

Данные элементного анализа этого и других полимеров хорошо совпадают с вычисленными значениями. Аналогично получали полимеры на основе других полидиметилсилоксанов, а также на основе II (таблица).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
9 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 144.
2. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
3. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, А. А. Жданов, Ю. К. Годовский, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1, 1972.
4. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, А. А. Жданов, Ю. К. Годовский, J. Polymer Sci., 10, A-1, 23, 1972.
5. А. П. Малыхин, Диссертация, 1974.
6. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Высокомол. соед., A10, 2102, 1968.
7. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, И. К. Кузнецова, Д. Я. Цванкин, В. А. Москаленко, Л. И. Кутейникова, Высокомолек. соед., A12, 1268, 1970.
8. T. H. Thomas, T. C. Kendrick, J. Polymer Sci., 7, A-2, 537, 1969.