

УДК 541.64:547.345

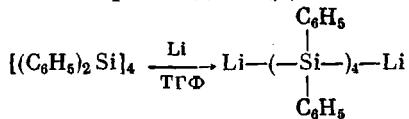
**ПОЛУЧЕНИЕ α , ω -ДИМЕТАКРИЛОИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО
ОКТАФЕНИЛЦИКЛОТРАСИЛАНА И ПОЛИМЕРОВ НА ЕГО
ОСНОВЕ**

C. Л. Сосин, Ю. В. Шевченко, А. А. Аскадский

Получено ранее не описанное соединение — α , ω -диметакрилоилоктафенилтетрасилен (ДИМФ), которое полимеризуется по радикальному и ионному механизмам с образованием полимера циклического строения, устойчивого к термоокислительной деструкции до 350°. Получен ряд сополимеров ДИМФ с метилметакрилатом при различных соотношениях компонентов. Обнаружено, что при небольшом содержании ДИМФ в сополимерах с ММА их температура размягчения повышается, что обусловлено увеличением кинетической жесткости цепи полимеров. При увеличении содержания ДИМФ в сополимерах их температура размягчения понижается и приближается к температуре размягчения ПММА за счет разрыхления упаковки цепей макромолекул и роста свободного объема.

Настоящая работа является продолжением исследований [1, 2] по синтезу новых типов полимеров с полидифенилсилиленовыми блоками в основной цепи; такие полимеры представляют интерес в связи с их повышенной термостойкостью.

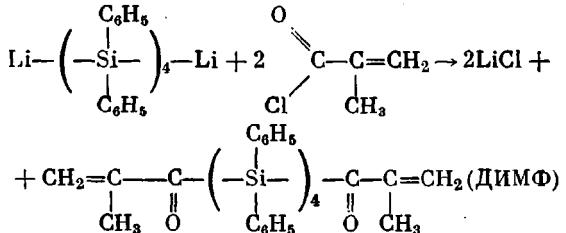
Исходным соединением для получения вышеуказанных полимеров является октафенилциклотрасилен (ОФЦ), который при реакции с металлическим литием в ТГФ по методике [3] с размыканием цикла превращается в α , ω -дилитиевое производное (ДЛП)



ДЛП представляет собой реакционноспособный бифункциональный мономер, применяемый в виде раствора в ТГФ, в котором он легко взаимодействует с разнообразными соединениями.

В предыдущих работах [1, 2] были описаны реакции ДЛП с дихлорэтаном, *n*-бромксилиленом, дихлоргидридом терефталевой кислоты, эпихлоргидрином и рядом других соединений.

Целью настоящей работы явилось получение не описанного ранее α , ω -диметакрилоильного производного ДЛП и исследование его гомо- и сополимеризации. Это производное образуется при взаимодействии ДЛП с хлорангидридом метакриловой кислоты



Реакцию проводили в растворе в абсолютном ТГФ в атмосфере аргона. К вишнево-красному раствору ДЛП, отфильтрованному от избытка металлического лития и охлажденному до $0-2^{\circ}$, медленно прибавляли раствор хлорангидрида метакриловой кислоты в ТГФ. Реакция проходит очень быстро, сопровождается обесцвечиванием реакционной смеси и выпадением LiCl. После окончания реакции ТГФ отгоняли, оставшуюся смесь обрабатывали бензолом, отфильтровывали осадок LiCl, отгоняли растворитель и полученный ДИМФ сушили до постоянного веса; выход 92%.

ДИМФ представляет собой кристаллический порошок желтого цвета с т. пл. 30° , растворимый в ТГФ, бензole, ацетоне и толуоле; $d_4^{35}=1,115 \text{ г/см}^3$.

Найдено, %: C 77,54; H 5,93; Si 12,78; $C_{56}H_{50}Si_4O_2$.

Вычислено, %: C 77,51; H 5,87; Si 12,92.

В ИК-спектрах (прибор UR-20) этого соединения (рис. 1) имеются полосы поглощения связей $C_6H_5 - Si$ (1120 и 1420 см^{-1}) монозамещенного бензольного кольца

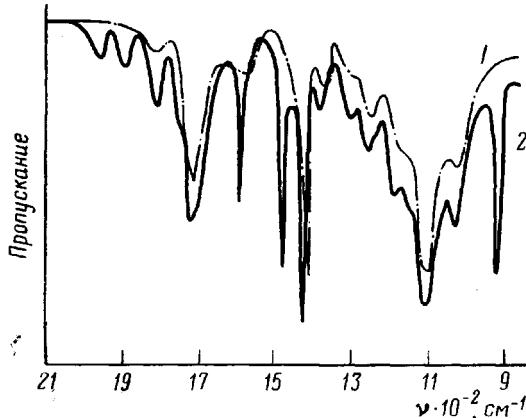


Рис. 1. ИК-спектры ДИМФ (1) и его гомополимера (2)

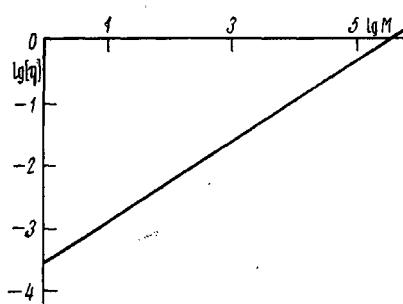


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$

(760 см^{-1}), карбонильной группы (1720 см^{-1}), связей $>C=C<$ (900 и 1600 см^{-1}). По данным ЯМР (прибор РЯ-2310, внутренний стандарт ТМС, раствор в CCl_4), в полученном соединении обнаружены химические сдвиги $\tau=2,4; 5$ и 8 м. д. , соответствующие протонам бензольного кольца, группам $CH_2=$ и $-CH_3$ в соотношении ($20:2:3$).

Исследована способность ДИМФ к радикальной и ионной полимеризации. Радикальную полимеризацию проводили в растворе в бензole в присутствии перекиси бензоила или динитрила азодиизомасляной кислоты при 80° в течение 10 час. Ионную полимеризацию проводили в растворе абсолютированного ТГФ, в аргоне в присутствии следующих катализаторов: ДЛП, $C_{10}H_7Na$, $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$. Полимеры переосаждали из бензola и ТГФ этиловым спиртом в виде порошков белого или светло-желтого цвета.

Данные о полученных полимерах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Выход и некоторые свойства гомополимеров ДИМФ

Инициатор или катализатор *	Выход полимера, %	Мол. масса **	Т. размягч., $^{\circ}\text{C}$
Перекись бензоила	63	26 000	220
ДАК	50	12 000	200
ДЛП	62	8600	180
$C_{10}H_7Na$	60	8700	180
$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$	60	6100	170

* Количество катализатора или инициатора 1 вес. %.

** Молекулярную массу определяли методом эбулиоксопии в бензole.

Из сопоставления вязкости растворов гомополимеров ДИМФ известной молекулярной массы (растворитель — бензол, 25°), приведенных в табл. 1, определены константы K и α в уравнении $[\eta]=K \cdot M^\alpha$ (рис. 2): $K=2,51 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=0,65$.

Как видно из табл. 1, наибольшую молекулярную массу имеет полимер, полученный методом радикальной полимеризации с перекисью бензоила. Термомеханическая и термогравиметрическая кривые этого полимера представлены на рис. 3 соответственно. Учитывая растворимость этого полимера и наличие на термомеханической кривой области вязкого течения, можно считать, что полимер не является трехмерным, чего можно было бы ожидать исходя из наличия в исходном ДИМФ двух двойных свя-

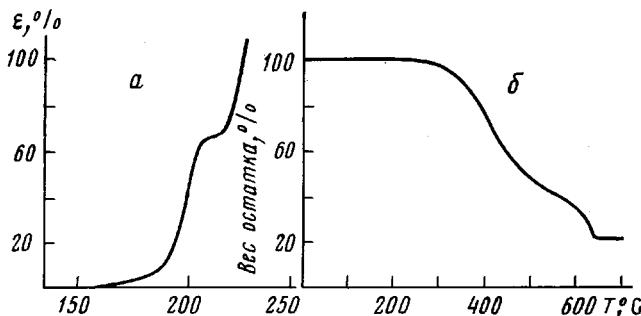
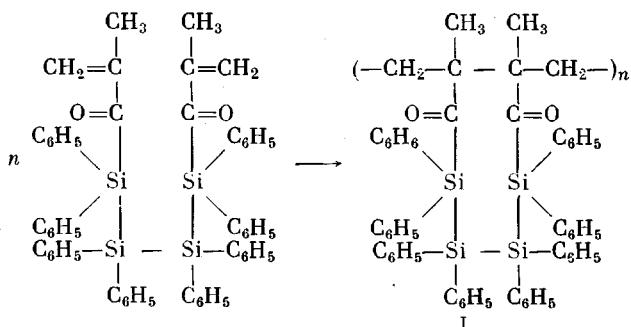


Рис. 3. Термомеханическая (а) и термогравиметрическая кривые гомополимера ДИМФ (б)

зей. Образование растворимого линейного полимера можно объяснить либо участием в полимеризации только одной двойной связи, либо циклолинейным строением полимера. Первое предположение не подтверждается данными ИК-спектра полимера (рис. 1, б), в котором отсутствуют полосы поглощения двойных связей. Поэтому более вероятно циклолинейное строение полимерных цепей, которые образуются по схеме, известной для других диеновых соединений [4]



Особенностью предложенной структуры I и ее отличием от известных циклолинейных полимеров является гетероциклический характер восьмичленного цикла, включающего наряду с углерод-углеродными также и кремний-углеродные и кремний-кремниевые связи. Линейные полимеры со связью C-Si в основной цепи описаны в ряде работ Наметкина и сотр., их получали в результате полимеризацииmono- и дисилциклогексанов [5, 6]. Можно полагать, что в нашем случае процесс циклизации в ходе реакции полимеризации связан с образованием менее напряженных циклов. Возможность реализации гетероциклической структуры I была подтверждена ее моделированием по Стюарту.

В связи с образованием объемистых циклов, препятствующих плотной упаковке макромолекул, полимер ДИМФ имеет плотность несколько меньшую, чем мономер.

Из кривой ТГА полимера (рис. 3, б) следует, что он довольно устойчив к термоокислительной деструкции (начало потери в весе на воздухе 350°).

ДИМФ способен вступать в реакции сополимеризации с винильными мономерами. При сополимеризации его со стиролом и метилметакрилатом (ММА) в блоке в присутствии перекиси бензоила (1%) при 80° в тече-

Рис. 4. Кривая турбидиметрического титрования сополимера 5

Рис. 5. Термомеханические (а) и термогравиметрические кривые сополимеров ДИМФ с MMA (б)

Номера кривых соответствуют номерам сополимеров в табл. 2; 6 — ПММА. Скорость нагревания на воздухе 1 (а) и 5 град/мин (б) а — постоянно приложенная нагрузка $80 \text{ кг}/\text{см}^2$

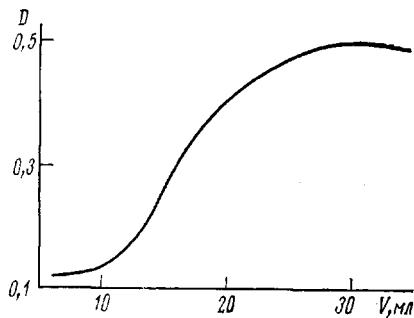


Рис. 4

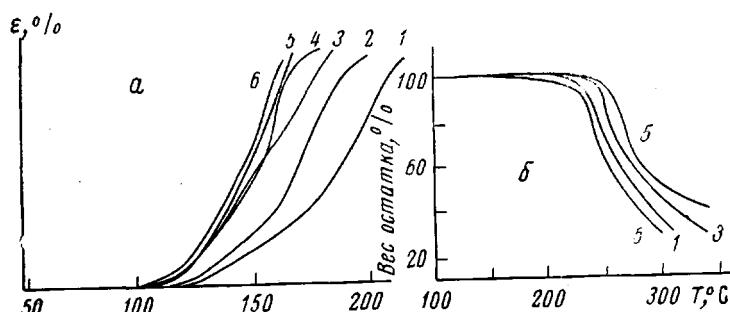


Рис. 5

ние 6 час. были получены твердые, прозрачные сополимеры, растворимые в бензоле, толуоле, ацетоне и ТГФ. Образование сополимеров с MMA подтверждает кривая турбидиметрического титрования растворов полимера в ацетоне (осадитель — вода) (рис. 4).

Данные о сополимерах, полученных при сополимеризации ДИМФ с MMA, приведены в табл. 2, а их термомеханические и термогравиметрические кривые — на рис. 5.

Термомеханические кривые сополимеров имеют область вязкого течения, а сами сополимеры растворимы. Отсюда следует, что они так же, как и гомополимер ДИМФ, не являются трехмерными; по-видимому, макромолекулы сополимеров имеют линейное строение с включением приведенных выше циклических звеньев типа I.

При небольшом содержании звеньев ДИМФ в сополимерах их термомеханические кривые смещаются в область более высоких температур, а при значительном содержании ДИМФ (от 10 до 20%) начинают смещаться в область низких температур, приближаясь к термомеханической кривой ПММА. Это явление можно объяснить тем, что введение объемистого цикла в боковую цепь полимера приводит к увеличению кинетической жесткости цепи. Однако большее содержание объемистых циклов в нерегулярном полимере может привести к разрыванию упаковки цепей макромолекул и росту свободного объема, в результате чего температура размягчения понижается. Для того чтобы проверить правильность этого предположения, нами были рассчитаны коэффициенты молекулярной упаковки для исходного ПММА и всех его сополимеров. Расчет проводили по

формуле

$$K = \frac{N_A (n_1 \Sigma \Delta V_{i,1} + n_2 \Sigma \Delta V_{i,2})}{(n_1 M_1 + n_2 M_2)/d},$$

где N_A — число Авогадро, $\Sigma \Delta V_{i,1}$ — вандерваальсовый объем повторяющегося звена ПММА, $\Sigma \Delta V_{i,2}$ — вандерваальсовый объем повторяющегося звена ДИМФ, n_1 и n_2 — числа молей соответственно ММА и ДИМФ, M_1 и M_2 — молекулярные массы ММА и ДИМФ, d — плотность гомополимера или сополимера.

Для расчета мы воспользовались инкрементами вандерваальсовых объемов атомов. Недостающие инкременты ΔV_i были рассчитаны нами (табл. 3).

Таблица 2
Некоторые свойства сополимеров ДИМФ с ММА

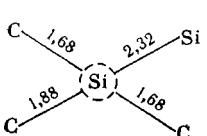
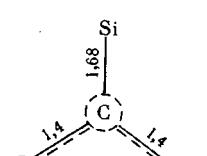
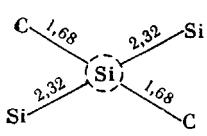
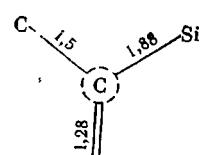
Сополи- мер, №	Мольное соотно- шение		Элементный состав, % *			$M \cdot 10^{-3} **$	Т. размягч., °C ***	K
	ДИМФ	ММА	C	H	Si			
1	1	165	61,0	7,92	0,70	140	180	0,696
			60,92	7,89	0,64			
2	1	114	61,80	7,81	0,95	80	160	0,965
			61,25	7,84	0,91			
3	1	78	62,0	8,0	1,39	140	130	0,693
			61,74	7,78	1,30			
4	1	43	63,10	7,82	2,30	80	130	0,692
			62,90	7,63	2,17			
5	1	35	63,60	7,42	2,60	60	130	0,691
			63,50	7,56	2,56			

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

** Определяли вискосиметрически в бензole с использованием констант k и a для ПММА, близких по значениям к константам гомополимера ДИМФ.

*** По термомеханической кривой.

Таблица 3
Инкременты для расчета коэффициента молекулярной упаковки

Атом	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$	Атом	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$
	20,3		6,2
	19,5		11,3

Как видно, по мере увеличения в полимерной цепи сополимеров звеньев ДИМФ величина K (табл. 2) незначительно убывает, т. е. действительно наблюдается некоторое разрыхление молекулярной упаковки цепей. Однако даже такого незначительного разрыхления может быть достаточно для увеличения свободного объема и уменьшения температуры размягчения при большом содержании ДИМФ в сополимере.

При сопоставлении кривых ТГА сополимеров (рис. 5, б) видно, что увеличение доли ДИМФ в сополимере повышает его устойчивость к окислительной деструкции.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Сосин, Ю. В. Шевченко, Ю. Г. Чикишев, Высокомолек. соед., *B16*, 567, 1974.
2. С. Л. Сосин, Ю. В. Шевченко, Высокомолек. соед., *A17*, 2001, 1975.
3. H. Gilman, G. Z. Schwebke, in: *Advances in Organometallic Chemistry*, ed. G. A. Stone, R. West, v. 1, New York — London, 1964, p. 117.
4. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, перевод с англ. М. А. Бука, «Химия», 1973.
5. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. Н. Завьялов, Докл. АН СССР, *209*, 621, 1973.
6. В. А. Полетаев, В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, Докл. АН СССР, *208*, 1112, 1973.