

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 7

1977

УДК 541.64 : 547.1'128

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЕНОЛЬНО-КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

*Сергеев В. А., Шитиков В. К., Колоскова Г. Н.,  
Нечаев А. И., Пахомов В. И.*

На основе бисфенолов различного строения получены фенольно-кремнийорганические олигомеры и полимеры, термоокислительная устойчивость которых в динамических и изотермических условиях уменьшается в следующей последовательности (приведены исходные бисфенолы): 4,4'-диоксидифенилметан, 4,4'-диоксидифенилкетон, 4,4'-диоксидифенилпропан, фенолфталеин, 4,4'-диоксидифенилсульфон.

Известно, что фенольно-кремнийорганические олигомеры можно легко перерабатывать методами термического формования в присутствии отвердителей, а изделия на их основе имеют хорошие диэлектрические и физико-механические свойства [1, 2]. Однако свойства фенольно-кремнийорганических олигомеров и полимеров исследованы только на нескольких примерах [1–4].

В настоящей работе рассмотрены свойства фенольно-кремнийорганических олигомеров (ФКО) и полимеров (ФКП), полученных переэтерификацией олигомерных фенилэтоксисилоксанов бисфенолами различного строения.

Олигомерные фенилэтоксисилоксаны получали частичным гидролизом фенилтриэтоксисилана при температурах 70–75° в присутствии 0,01–0,02 вес.% соляной кислоты в течение 7 час [5].

В качестве исходных бисфенолов использовали 4,4'-диоксидифенилметан (т. пл. 158°), 4,4'-диоксидифенилкетон (т. пл. 207°), фенолфталеин (т. пл. 257°) и 4,4'-диоксидифенилсульфон (т. пл. 237°).

Переэтерификацию олигофенилэтоксисилоксанов бисфенолами осуществляли в растворе или расплаве в присутствии катализаторов (тетраборатоксититана или хлорного железа), взятых в количестве 0,5 и 0,1–2,0%, соответственно

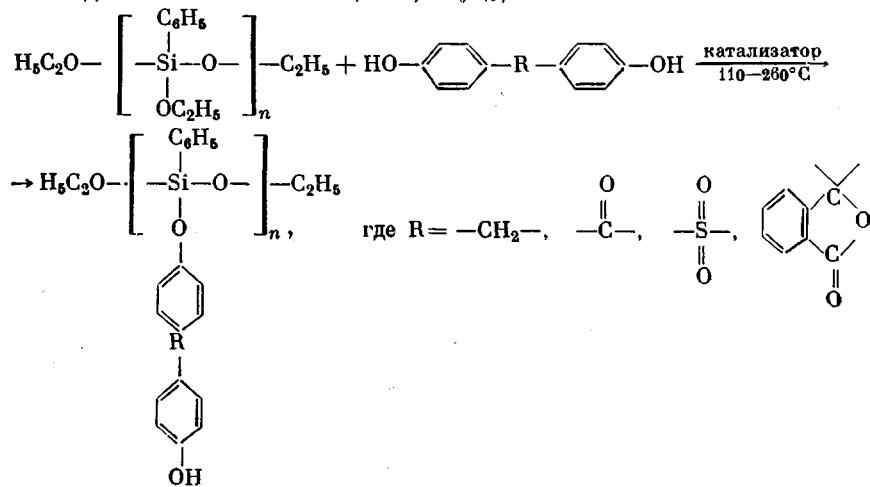


Таблица 1

## Некоторые свойства олигофенилэтоксисилоксанов, полученных при частичном гидролизе фенилтриэтилосилана

опыт, №	Мольное соотно- шение вода:PhSi(OEt) <sub>3</sub>	Характеристика олигомера								
		С, % *		H, %		Si, %		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , %		
		найдено (вычислено)	найдено (вычислено)	найдено (вычислено)	найдено (вычислено)	найдено (вычислено)	найдено (вычислено)	найдено (вычислено)	найдено (вычислено)	
1	0,5	47,20; 47,21 (47,43)	5,60; 5,62 (5,92)	5,60; 5,62 (5,92)	14,19; 14,21 (13,80)	44,88; 44,90 (44,40)	1,4875	10,0	475/506	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2	0,65	58,20; 58,23 (58,71)	6,80; 6,82 (6,99)	6,80; 6,82 (6,99)	15,24; 15,27 (15,17)	38,25; 38,40 (39,40)	1,4992	22,5	530/575	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
3	0,75	58,03; 58,06 (58,18)	6,57; 6,58 (6,77)	6,57; 6,58 (6,77)	16,48; 16,50 (15,27)	31,53; 31,58 (36,58)	1,5213	29,4	690/730	C <sub>36</sub> H <sub>50</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
4	0,80	58,53; 58,54 (58,40)	6,42; 6,44 (6,63)	6,42; 6,44 (6,63)	16,80; 16,82 (15,48)	29,40; 29,43 (34,84)	1,5318	31,5	840/904	C <sub>44</sub> H <sub>60</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>11</sub>
5	0,83	58,60; 58,61 (58,70)	6,48; 6,50 (6,54)	6,48; 6,50 (6,54)	17,51; 17,55 (15,70)	28,53; 28,58 (33,64)	1,5432	34,6	780/1070	C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>
6	0,87	59,17; 59,19 (59,32)	6,80; 6,82 (6,63)	6,80; 6,82 (6,63)	17,83; 17,85 (16,50)	26,20; 26,50 (33,16)	1,5618	38,4	1100/1357	C <sub>68</sub> H <sub>90</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>17</sub>
7	0,9	59,65; 59,67 (59,85)	6,80; 6,82 (6,73)	6,80; 6,82 (6,73)	17,90; 17,91 (17,50)	31,50; 31,52	1,5821	40,6	— 1734	C <sub>84</sub> H <sub>110</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>27</sub>

8

\* В скобках даны вычисленные для приведенной брутто-формулы значения.

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

Содержание гидроксильных групп определяли по методике Верлея [6], этоксильных групп – по методике [7]. Термическую и термоокислительную деструкцию ФКО исследовали методами динамического и изотермического ТГА на воздухе. Динамический ТГА на воздухе осуществляли на дериватографе при скорости нагревания 4,5 град/мин. Изотермический ТГА проводили на воздухе на весах непрерывного взвешивания [8]. Термомеханические испытания сжатия проводили на приборе с постоянно приложенной нагрузкой, скорость нагревания 1,5 град/мин.

В табл. 1 приведены некоторые свойства олигофенилэтоксисилоксанов, полученных гидролизом фенилтриэтоксисилана различным количеством воды. Как видно из этой таблицы, с увеличением содержания воды с 0,5 до 0,9 молей на моль фенилтриэтоксисилана молекулярные массы олигофенилэтоксисилоксанов увеличиваются с 500 до 1730, а содержание

Таблица 2

Условия синтеза и свойства фенольно-кремнийорганических олигомеров

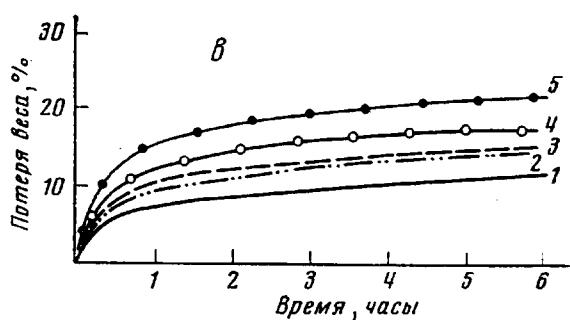
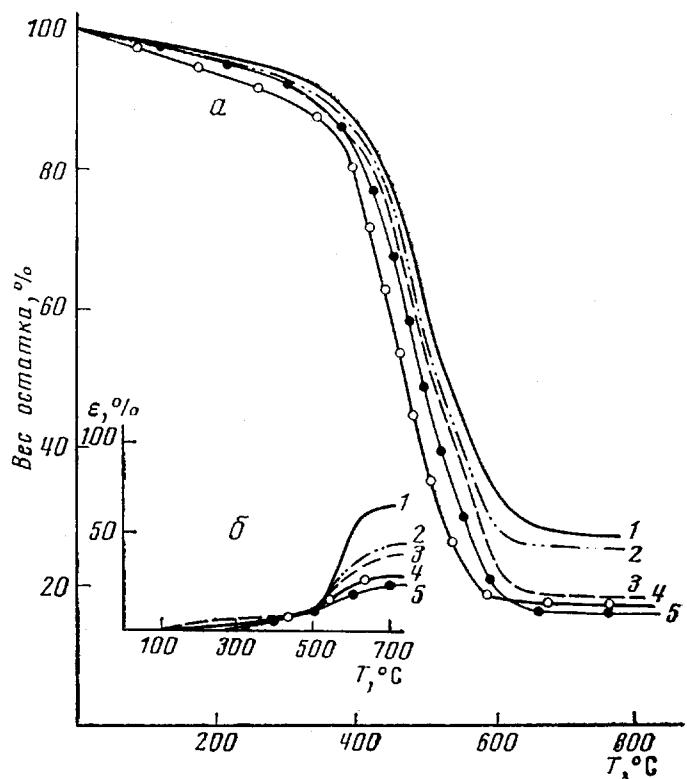
Опыт, %	Исходный бисфенол	Мольное соотношение бисфенол:ФЭС	T, °C	Время, мин.	Выход, %	Характеристика олигомеров						
						найдено, %						
						C	H	Si	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	M <sub>n</sub>	T. разм.гч., °C
1	4,4'-Диоксидифенилметан	1:1	160–170	60	96,6	58,70	5,53	12,18	12,03	1,30	—	105–107
2	То же	2:1	160–170	90	95,2	64,52	5,10	12,46	7,33	2,30	1800	104–106
3	4,4'-Диоксидифенилкетон	1:1	200–210	40	93,3	58,49	5,43	13,73	12,30	—	—	135–137
4	То же	2:1	200–210	50	93,9	61,70	5,30	12,13	4,02	1,12	2100	130–134
5	Фенолфталеин	1:1	250–260	30	95,0	62,97	4,54	12,60	11,5	0,80	—	140–148
6	То же	2:1	250–260	40	94,5	65,39	5,14	11,47	6,75	2,04	2300	127–135
7	4,4'-Диоксидифенилсульфон	2:1	235–245	30	96,1	73,16	5,26	6,77	8,75	—	—	125–130

Таблица 3

Зависимость продолжительности отверждения ФКО при 150° от исходного соотношения бисфенол:олигофенилэтоксисилоксан

Исходный бисфенол	Мольное соотношение бисфенол:ФЭС	Продолжительность отверждения при 150°, мин.	Содержание растворимой фракции, %
4,4'-Диоксидифенилметан	1:1	75	2,80
То же	2:1	25	2,65
4,4'-Диоксидифенилкетон	1:1	95	2,70
То же	2:1	40	2,88
Фенолфталеин	1:1	90	2,75
То же	2:1	65	2,46
4,4'-Диоксидифенилсульфон	2:1	70	2,98

этоксигрупп в них уменьшается с 44,88 до 22,50% соответственно. Полученные олигофенилэтоксисилоксаны представляли собой слaboокрашенные вязкотекущие жидкости, которые хорошо растворялись в бензоле, гексане, CCl<sub>4</sub>, хлороформе, ацетоне, диоксане. Олигофенилэтоксисилоксаны с молекулярной массой 904 и более, вязкостью 31,5 cP·as и более (опыты 4–7) представляли собой продукты, имеющие значительную вязкость при повышенных температурах, поэтому для переэтерификации бисфенолами были использованы олигофенилэтоксисилоксаны с ММ 690, вязкостью 29,4 cP·as и содержанием кремния и этоксигрупп 16,5 и 31,5% соответственно (опыт 3, табл. 1). Такие олигомеры в дальнейшем будут сокращенно называться ФЭС.



Кривые динамического (а) и изотермического ( $300^{\circ}$ ) ТГА (б) при нагревании на воздухе, а также термомеханические кривые (б) фенольно-кремнийорганических полимеров, полученных при взаимодействии ФЭС с бисфенолами:

1 — 4,4'-диоксидифенилметан, 2 — 4,4'-диоксидифенилкетон, 3 — 4,4'-диоксидифенилпропан, 4 — 4,4'-диоксидифенилсульфон, 5 — фенолкфталеин

Так как при переэтерификации в растворе (например, в толуоле) выход целевых продуктов через 3 часа при температуре кипения растворителя составлял всего 17–20%, то в табл. 2 приведены некоторые свойства ФКО, полученных с выходом до 96,6% в условиях высокотемпературной переэтерификации ФЭС бисфенолами различного строения в расплаве в атмосфере аргона.

Исходные бисфенолы были взяты в количестве одного или двух молей на один моль ФЭС, и переэтерификацию осуществляли при 160–260°, используя 0,5% тетрабутоксититана в качестве катализатора. Контроль реакции переэтерификации осуществляли по выделению этилового спирта. Незначительные количества непрореагировавших бисфенолов отделяли в виде остатков при фильтровании бензольных растворов реакционной массы.

Олигомеры, выделенные из бензольных растворов реакционной массы, имели температуры размягчения от 105 до 148°, ММ 1800–2300 и содержали этоксильные и гидроксильные группы, количество которых зависело от условий переэтерификации. Содержание этоксигрупп в фенольно-кремнийорганических олигомерах несколько меньшее теоретически рассчитанного. Это, по-видимому, можно объяснить реакциями, связанными с превращениями этоксигрупп за счет гидролиза в присутствии следов влаги и дальнейших процессов конденсации [9].

В табл. 3 приведены результаты опытов по отверждению ФКО в присутствии 10% уротропина. Из этой таблицы видно, что все полученные ФКП при нагревании на воздухе при 150° образуют спичевые продукты, в которых содержание низкомолекулярных веществ, растворимых при кипении в ацетоне, составляет менее 3%. С увеличением содержания бисфенолов в исходной смеси образуются ФКО, имеющие большую скорость отверждения. Так олигомеры, полученные на основе равномольных количеств ФЭС и 4,4'-диоксидифенилметана, 4,4'-диоксидифенилкетона или фенолфталеина, имели продолжительность отверждения при 150° 75–95 мин. в отличие от 25–70 мин. для олигомеров, полученных на основе тех же бисфенолов и ФЭС, взятых в мольном соотношении 2:1.

На рисунке приведены термомеханические кривые сжатия и кривые динамического ТГА отверженных фенольно-кремнийорганических полимеров, полученных при мольном соотношении бисфенол:ФЭС=2:1. Как видно из этого рисунка, все отверженные фенольно-кремнийорганические полимеры имеют при температурах до 500° деформационные изменения не более 15%. По данным динамического ТГА потеря в весе до 300° составляет около 5%. Это обусловлено, по-видимому, процессами поликонденсации за счет дальнейших превращений функциональных групп. При температурах 400–600° происходит интенсивное разложение ФКП и образование с выходом около 15–25% вторичных продуктов, скорость деструкции которых (при температурах до 800°) значительно снижается. На рисунке, *a* для сравнения приведены данные динамического ТГА полимера, полученного переэтерификацией ФЭС и 4,4'-диоксидифенилпропаном по методике [1]. Из рисунка, *b* видно, что после потери в весе 7–10% на первых стадиях изотермического нагревания при 300° (30–45 мин.) все образцы разлагаются практически с одинаковой скоростью.

Таким образом, на основе бисфенолов различного строения могут быть получены фенольно-кремнийорганические олигомеры и полимеры, термоокислительная устойчивость которых в динамических и изотермических условиях уменьшается в следующей последовательности (приведен исходный бисфенол): 4,4'-диоксидифенилметан, 4,4'-диоксидифенилкетон, 4,4'-диоксидифенилпропан, фенолфталеин, 4,4'-диоксидифенилсульфон.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
10 XII 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. С. Бакшеева, Пласт. массы, 1964, № 5, 23.
  2. Г. Н. Колоскова, В. И. Пахомов, Сб. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, НИИТЕХим, 1972, № 7, стр. 22.
  3. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, Н. Н. Пацурия, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 1971.
  4. G. Grebe, J. prakt. Chem., 313, 461, 1971.
  5. Т. С. Баженова, Диссертация, 1975.
  6. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1962, стр. 93.
  7. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967, стр. 148.
  8. В. В. Родз, И. В. Журавлева, Заводск. лаб., 30, 1518, 1964.
  9. К. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии, «Наука», 1968, стр. 576.
-