

9. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A10, 894, 1968.
  10. R. Jamadera, M. Murano, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2259, 1967.
  11. М. Б. Нейман, Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, В. Д. Моисеев, Высокомолек. соед., 1, 1531, 1959.
  12. W. A. Ehrhart, J. Organ. Chem., 33, 2930, 1968.
  13. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 1, 549, 1959.
- 

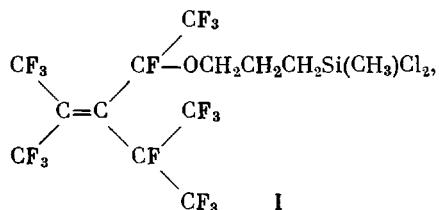
УДК 541.64:547.1'128

## НОВЫЕ ПОЛИМЕТИЛФТОРАЛКИЛСИЛОКСАНЫ

**Южелевский Ю. А., Федосеева Н. Н., Макаров К. Н.,  
Гервиц Л. Л.**

Первый и пока единственный используемый на практике бензомаслостойкий фторсилоксановый полимер — полиметил-(3,3,3-трифторпропил)-силоксан — устойчив к алифатическим и ароматическим углеводородам, но хорошо растворим в кетонах и сложных эфирах [1]. Он легче, чем полидиметилсилоксан, подвергается термоокислительной деструкции (температура начала окисления по данным ДТА 230°) и имеет более высокую температуру стеклования  $T_c$  (-76°) [1].

Представляло интерес синтезировать силоксановые полимеры, содержащие в боковой цепи разветвленный объемистый перфторированный радикал, и выяснить влияние такого радикала на морозостойкость полимера и растворимость его в различных органических средах. В качестве исходного мономера для синтеза таких фторсодержащих полисилоксанов был использован дихлорсилан



полученный на основе легкодоступного перфтетрафторизононенилаллилового эфира  $\text{C}_9\text{F}_{17}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ .

В настоящей работе из мономера I были получены как гомополимер, так и сополимер, содержащий звенья  $\text{C}_9\text{F}_{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$  ( $\Phi$ ) и  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  ( $\Delta$ ). Сополимер получен в две стадии. Гетерофункциональной конденсацией силана I с 1,3-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном с высоким выходом был получен смешанный циклотрисилоксан  $\Phi\Delta_2$ . Полимеризация последнего в присутствии серной кислоты привела к получению с 90%-ным выходом полимера, содержащего звенья  $\Phi$  и  $\Delta$  в соотношении 1:2. Этот полимер имеет  $T_c=-65^\circ$  и  $[\eta]=0,26 \text{ дL/g}$  (в гексафторбензоле, 25°). Он нерастворим в алифатических, ароматических углеводородах, кетонах и сложных эфирах. Эти данные свидетельствуют о том, что введение в боковую цепь полисилоксанов объемных и разветвленных перфторированных радикалов повышает устойчивость силоксановых каучуков к различным органическим растворителям.

Попытки получения полимера из циклотрисилоксана  $\Phi\Delta_2$  с помощью силоксандиолята калия (или натрия) оказались безуспешными. При взаимодействии  $\Phi\Delta_2$  с силоксандиолятами при 150–200° вязкость реакционной массы не меняется. Кроме того, в продуктах реакции обнаружен гид-

ролизуемый фтор в количестве 60 мол. % от взятого силоксандиолята. Очевидно, под действием сильных оснований, каковыми являются силоксандиолыты, происходит расщепление связи С—О во фторалкильном радикале с элиминированием фторидиона, что, в свою очередь, приводит к дезактивации катализатора.

Гидролитической поликонденсацией дихлорсилана I с 45%-ным выходом был получен низкомолекулярный полимер, нерастворимый в ароматических и алфатических углеводородах, кетонах и сложных эфирах с  $[\eta] = 0,08 \text{ д.л./г}$  (в гексафторбензоле при 25°) и  $T_c = -34^\circ$ .

**Синтез дихлорсилана I.** В автоклав емкостью 300 мл помещали 196 г (0,4 моля) перфторизоненениаллилового эфира  $\text{C}_9\text{F}_{17}\text{OC}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 60 г (0,52 моля) метилдихлорсилана и 0,5 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в изопропиловом спирте и нагревали при 120° 10 час. Получили 130 г (54%) дихлорсилана I с т. кип. 75–76°/2 тор,  $d_4^{20} 1,6294$ ,  $n_D^{20} 1,3705$ .

Найдено, %: C 26,00; F 54,0; Si 4,30; Cl 11,5; H 1,46.  $\text{C}_{13}\text{F}_{17}\text{SiCl}_2\text{H}_9\text{O}$ . Вычислено, %: C 25,9; F 53,6; Si 4,65; Cl 11,8; H 1,49.

**Синтез циклотрисилоксана ФД<sub>2</sub>.** В раствор, содержащий 8 г триэтиламина и 40 мл сухого этилацетата при 2–5° в течение 1 часа приливали при одновременной подаче раствор 69,2 г (0,11 моля) дихлорсилана I в 230 мл сухого этилацетата и смесь 19,2 г (0,11 моля) 1,3-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с 18 г триэтиламина в 230 мл сухого этилацетата. По окончании подачи реакционную смесь перемешивали еще 3 часа, отделяли от осадка солянокислого триэтиламина и отгоняли этилацетат от продуктов реакции, из которых при разгонке получали 43,7 г (63%) циклотрисилоксана ФД<sub>2</sub>;  $T_{\text{кип}} 290^\circ$ ,  $d_4^{20} 1,4136$ ;  $n_D^{20} 1,3669$ .

Найдено, %: Si 12,4; F 46,36; C 29,31; H 3,04.  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{F}_{17}\text{O}_3\text{Si}_3$ . Вычислено, %: Si 12,4; F 48,6; C 29,4; H 3,0.

**Полимеризация ФД<sub>2</sub> в присутствии серной кислоты.** 10 г циклотрисилоксана ФД<sub>2</sub> полимеризовали серной кислотой в количестве 0,02 г (0,2 вес.%) при комнатной температуре в течение 10 час., после чего в полимер вводили 0,01 г воды и 2 суток полимер «дозревал». Затем полимер растворяли в гексафторбензоле, отмывали водой от серной кислоты и высаживали спиртом. Получили 9,3 г (93%) полимера с  $[\eta] = -0,26 \text{ д.л./г}$  (гексафторбензол, 25°);  $T_c = -65^\circ$ .

**Синтез гомополимера гидролитической поликонденсацией.** К 10 г дихлорсилана I при перемешивании в течение 30 мин. прибавляли 5 мл соляной кислоты, затем реакционную массу перемешивали 1 час, кислоту сливали и продукты реакции вакуумировали 1 час при 100°; получали 5,4 г (54%) продукта, содержащего 8,7% хлора, в который добавляли 0,26 г  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в 0,6 мл воды, и реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в вакууме (1–2 тор) 24 часа. Получили 4,5 г полимера с  $[\eta] = 0,08 \text{ д.л./г}$  (гексафторбензол, 25°);  $T_c = -34^\circ$ .

**Полимеризация ФД<sub>2</sub> под действием полидиметилсилоксандиолята калия.** Смесь 1 г циклотрисилоксана ФД<sub>2</sub>, 0,98 г (0,66% раствора в толуоле) силоксандиолята калия ( $1,66 \cdot 10^{-4} \text{ г-ат}$  калия) нагревали 4 часа при 150°. Вязкость реакционной массы не изменилась. По данным ГЖХ, кроме исходного циклотрисилоксана в реакционной массе других продуктов не было обнаружено. При нагревании до 200° в течение 2 час. не наблюдалось изменений вязкости и состава смеси. В продуктах реакции найдено  $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ г}$  ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ г-ат}$ ) гидролизуемого фтора.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
10 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Карлин, В. О. Рейхсфельд, Е. Г. Каган, В. Д. Лобков, Ю. А. Южелевский, И. Г. Гринцевич, Химия и технология кремнийорганических эластомеров, «Химия», 1973.