

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1980

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГОАРИЛОКСИСИЛОКСАНОВ РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

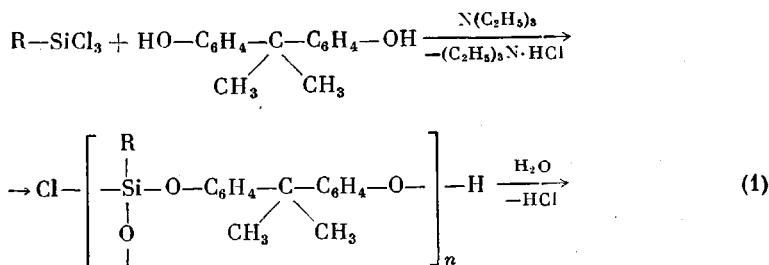
*Андреанов К. А., Жданов А. А., Шапиро Д. А.,
Черничкина А. С.*

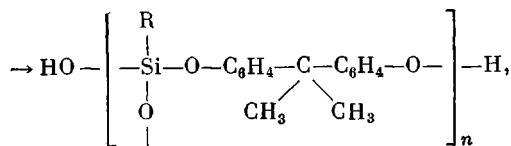
Реакцией органохлорсиланов с дифенилолпропаном получены разветвленные олигоарилоксисилюксаны. Изучено влияние температуры, продолжительности процесса, функциональности исходных реагентов, присутствия монофункционального вещества, концентрации и природы растворителя на ход реакции. Показано, что в присутствии монофункционального вещества (триметилхлорсилана) можно регулировать ход реакции, останавливая ее в начале гелеобразования. Аналогично позволяет контролировать реакцию и использование в качестве растворителя смеси ацетон—толуол.

Известно, что полимеры, основная цепь которых построена из чередующихся гибких и жестких звеньев, обладают комплексом ценных свойств: механической прочностью, растворимостью и др. Силюксановое звено, являясь гибким элементом макромолекул связующего, придает также материалу на его основе и термическую стабильность. Это обусловливает тот большой интерес, который проявляется к полиарилсилюксанам — полимерам с чередующимися силюксановыми и ароматическими фрагментами. Оказалось, что целесообразно получать такие материалы в виде полиарилоксисилюксанов — полимеров, в которых ароматическое звено связано с атомом кремния связью Si—O—C (арил). Такой подход обусловлен более простой технологией получения исходных мономеров, а также возможностью в широком диапазоне регулировать их молекулярные массы.

Наиболее полно методы синтеза и свойства этих полимеров обсуждены в обзоре [1]. Однако в литературе имеется мало данных о полиарилоксисилюксанах разветвленного строения [2, 3]. Олигомеры такой структуры были использованы для создания термореактивных материалов и композиций с небольшим временем отверждения.

В отличие от метода синтеза, выбранного в указанных работах, мы получали олигомеры по известной реакции между органохлорсиланами и фенолами в растворе в присутствии акцептора образующегося HCl. Разветвленная структура олигомера реализовалась за счет использования трехфункциональных органохлорсиланов





где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

Олигомеры на основе метилтрихлорсилана (M_1) и дифенилолпропана были получены следующим образом. В четырехгорную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, предварительно продутоую в течение 15 мин. сухим аргоном, помещали дифенилолпропан ($T_{\text{пл}} = 156-157^\circ$) и триэтиламин, растворенные в $\frac{2}{3}$ общего количества абсолютного толуола. Реакционную смесь охлаждали холодной водой до 10° , после чего в течение 1 часа добавляли метилтрихлорсилан ($T_{\text{кип}} = 66-66,5^\circ, n_D^{20} 1,4130$), растворенный в оставшемся количестве абсолютного толуола. Температура в колбе в процессе прибавления не превышала 15° . Когда весь раствор M_1 был добавлен, смесь переносили в термостат и перемешивали в течение 1 часа при 50° , затем охлаждали до комнатной температуры и разбавляли вдвое толуолом; после чего фильтровали под вакуумом. Осадок трижды промывали абсолютным толуолом, а объединенный фильтрат — дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору.

Полученный раствор высушивали безводным CaCl_2 в течение 24 час., отфильтровывали и упаривали досуха в роторном испарителе, получая твердое белое вещество. Оставшийся на фильтре осадок промывали 4-5 раз дистиллированной водой, 2 раза толуолом и высушивали на фильтре, после чего экстрагировали толуолом в течение 5-6 час., затем высушивали в вакууме 24 часа.

Вязкость золь-фракции определяли в вискозиметре Оствальда при 25° , используя раствор в абсолютном толуоле с концентрацией 1 г/100 мл раствора.

В дальнейшем эту методику использовали также для получения олигомеров на основе других органохлорсиланов.

Выбор дифенилолпропана в качестве ароматического компонента был обусловлен как необходимостью придания гидролитической стойкости связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ (арил) [4], так и практической доступностью мономера.

Нам представлялось наиболее интересным получить олигоарилоксисилоксаны в условиях, которые обеспечивали бы высокую степень разветвленности структуры. Таким образом, реакцию (1), по-видимому, следовало прекращать в момент начала гелеобразования, который определяется (для этой реакции) как функциональностью системы исходных реагентов, так и факторами, влияющими на кинетику процесса (температурой, продолжительностью, концентрацией и др.).

Из рис. 1, а, б видно, что с ростом как температуры, так и продолжительности реакции происходит увеличение содержания гель-фракции x_r ; выход золь-фракции x_z и значения ее $\eta_{\text{пп}}$ при этом уменьшаются, а при температуре более 50° остаются практически неизменными.

Полученные данные обусловлены, по-видимому, возрастанием конверсии мономеров с увеличением температуры и времени. Надо отметить также, что гель-фракция образуется даже при относительно небольших временах и температурах, что связано, очевидно, с высокой скоростью реакции. Это обстоятельство делает неэффективным регулирование процесса варьированием времени и температуры реакции. В дальнейших опытах проводили поликонденсацию при 50° в течение 1 часа.

На рис. 1, в представлена зависимость параметров реакции от функциональности системы исходных реагентов. Различные значения функциональности системы мономеров получали изменением соотношения реагентов; величину средневесовой функциональности определяли по формуле

$$f = \frac{f_i^2 n_i + f_j^2 n_j + \dots}{f_i n_i + f_j n_j + \dots}$$

где n_i, n_j — количество молей i - и j -реагента соответственно; f_i, f_j — их функциональность. В случае метилтрихлорсилана и дифенилолпропана $f_i=3, f_j=2$.

Из рис. 1, в видно, что кривые зависимостей x_r , x_z и $\eta_{\text{пп}}$ имеют узкий максимум при значении функциональности $f=2,55$, что с учетом необхо-

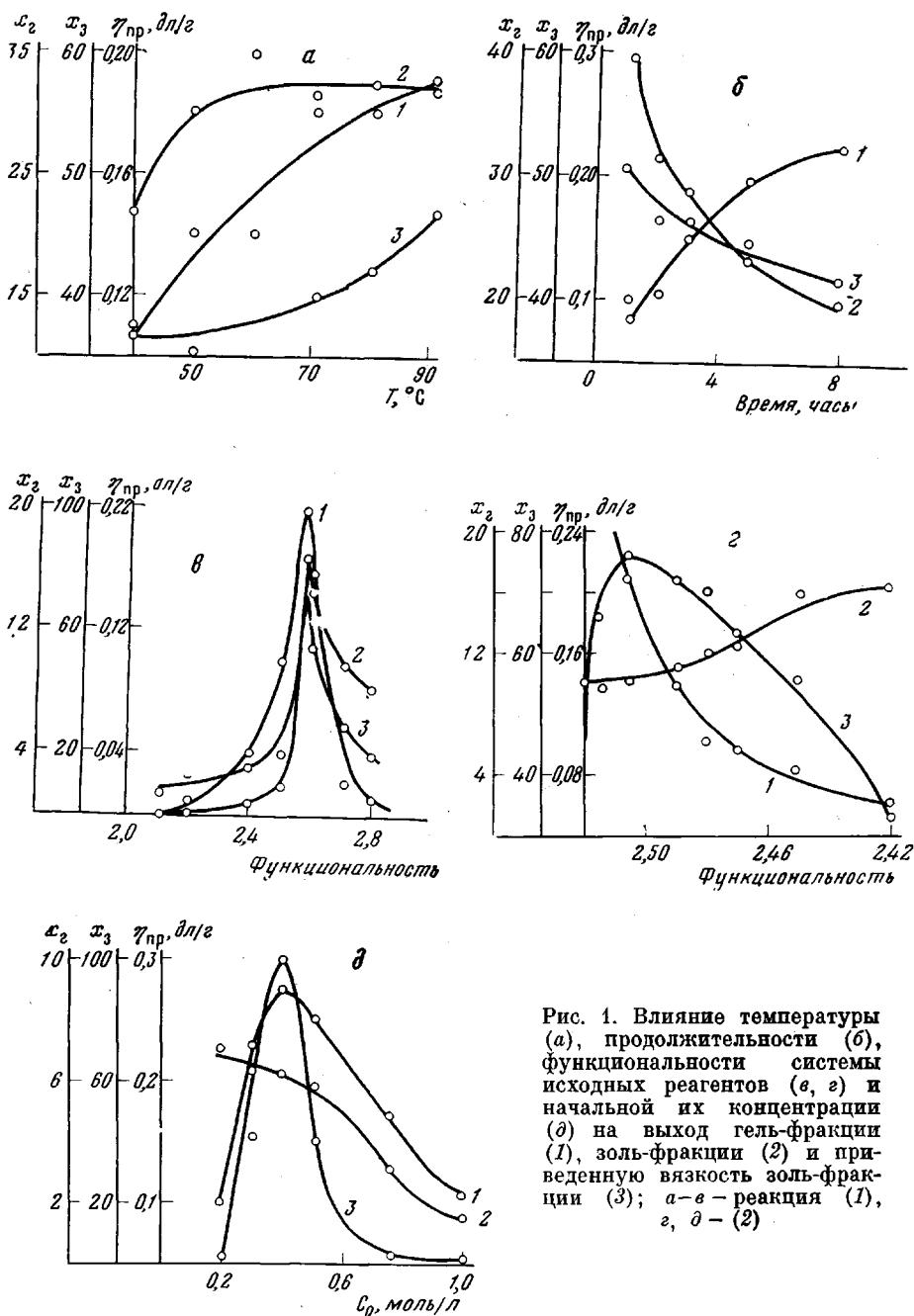
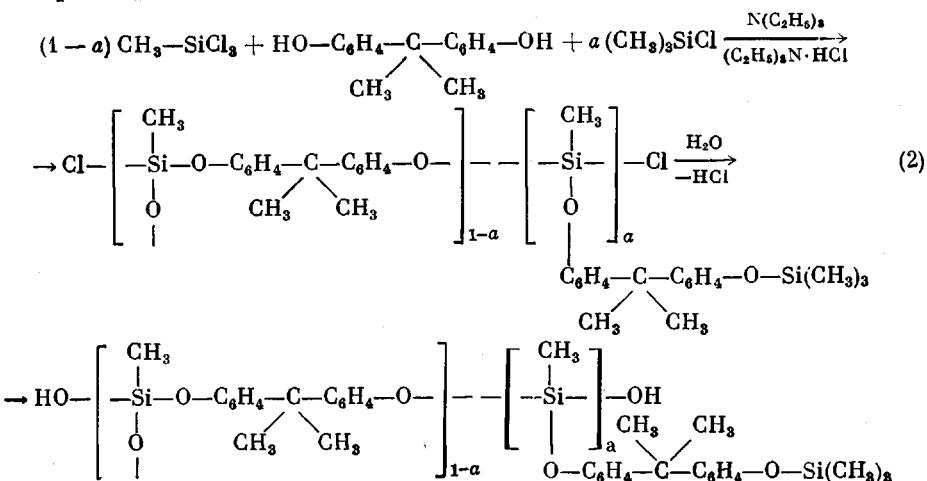


Рис. 1. Влияние температуры (а), продолжительности (б), функциональности системы исходных реагентов (с, г) и начальной их концентрации (д) на выход гель-фракции (1), золь-фракции (2) и приведенную вязкость золь-фракции (3); а-в — реакция (1), г, д — (2).

димого избытка хлорсилана на частичный гидролиз его в реакционной среде соответствует практически эквивалентному соотношению реагентов. В этом случае в реакцию вовлекается вся масса реагентов, так как в условиях опыта мономеры сами с собой не реагируют и, следовательно, достигается максимальная конверсия исходных веществ. Так как при минимальных величинах x_r выход золь-фракции x_3 и ее вязкость незначительны, с практической точки зрения могут быть выбраны лишь условия максимума ($f=2,55$), но поскольку при этом $x_r=20\%$, то указанные условия, по-видимому, не могут считаться оптимальными для сформулированной выше задачи.

На рис. 1, г показана зависимость параметров реакции



от функциональности системы исходных веществ, содержащей также и монофункциональное вещество — trimетилхлорсилан (M_3). Из представленных данных видно, что с уменьшением функциональности и в этом случае также происходит уменьшение x_t с одновременным увеличением x_a . Вязкость олигомера изменяется по экстремальной зависимости, что связано, по-видимому, с уменьшением степени разветвленности растущих цепей макромолекул до определенного содержания M_3 ; при большем содержании M_3 вязкость уменьшается за счет обрыва цепи макромолекулы на ранних степенях превращения.

Таким образом, изменением функциональности системы исходных компонентов за счет использования M_3 , можно эффективно регулировать ход реакции и получать растворимые олигомеры, по-видимому, с высокой степенью разветвленности.

Была исследована также роль концентрации исходных веществ (рис. 1, *д*) при постоянной функциональности системы исходных реагентов в реакции (2), равной 2,42.

из в реакции (2), равной 2,42. Из представленных данных видно, что в выбранных условиях при $C = 0,4$ моль/л на зависимостях x_r , x_3 и η_{sp} имеются максимумы. Вероятно, возрастание η_{sp} и x_r с повышением концентрации вызвано увеличением конверсии мономеров за счет ускорения процесса. По ходу дальнейшего увеличения концентрации, очевидно, из-за возрастания вероятности взаимодействия монофункционального вещества с растущей цепью макромолекулы на ранних степенях превращения происходит понижение молекулярной массы олигомера.

В работах [5-9] было показано специфическое воздействие таких веществ, как ацетон, ТГФ, диоксан, на гелеобразование при гидролизе системы хлорсиланов с функциональностью более 3. На наш взгляд, аналогичное влияние эти растворители могут оказывать и при взаимодействии хлорсиланов с фенолами, так как, по-видимому, роль указанных растворителей сводится к взаимодействию с атомами кремния, приводящему к изменению реакционной способности связи Si—Cl в реакциях нуклеофильного замещения у атома Si.

На рис. 2, а представлены зависимости x_r , x_2 и η_{sp} от содержания ацетона в смеси с толуолом, используемой в качестве растворителя при функциональности исходных мономеров в реакции (1), равной 2,55. Видно, что с уменьшением содержания ацетона до 10 об. % x_2 и η_{sp} возрастают, достигая максимума в точке гелеобразования, при дальнейшем его уменьшении до 0% происходит увеличение x_r с одновременным понижением x_2 и η_{sp} . По нашему мнению, указанный ход зависимостей свидетельствует об

уменьшении конверсии исходных веществ с увеличением содержания ацетона в реакционной смеси. То, что ацетон оказывает, по-видимому, воздействие на кинетику процесса, подтверждается и данными рис. 2, б, на котором приведены те же зависимости, что и на рис. 2, а, только при $C =$

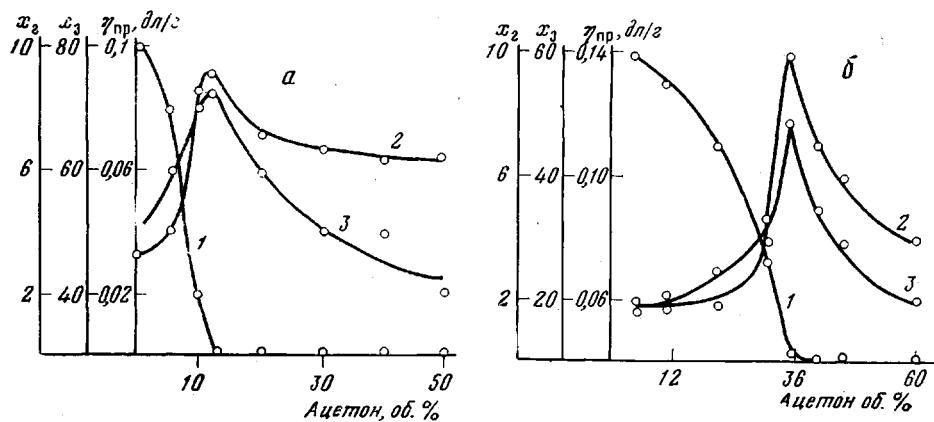


Рис. 2. Влияние содержания ацетона в смеси с толуолом на параметры реакции (1) при начальной концентрации реагентов 0,2 (а) и 0,5 моль/л (б). 1 — x_2 , 2 — x_3 , 3 — $\eta_{\text{пр}}$

=0,5 моль/л. Экстремум, аналогичный наблюдаемому на рис. 2, а, здесь проявляется при 36%-ном содержании ацетона. Представленные данные указывают также на то, что использование ацетона позволяет проводить

**Условия получения и некоторые свойства олигоарилоксисилоксанов
разветвленного строения на основе дифенилолпропана**
(Температура 50°, продолжительность реакции 1 час)

| Исходный хлорсилан | Функциональ- ность систем- мы исходных реагентов с. моль/л | Растворитель | Выход, % | $\eta_{\text{пр}},$ dL/g | Элементный анализ, % | | | | | | |
|--|--|--------------|--|--------------------------------------|----------------------|-------|-------|-----------|-------|-------|------|
| | | | | | найдено | | | вычислено | | | |
| | | | | | Si | C | H | Si | C | H | |
| M ₁ | 2,55 | 0,5 | Толуол — ацетон (64—36 об. %) | 60—65 | 0,12—0,15 | 9,13 | 68,08 | 6,01 | 9,82 | 67,37 | 5,96 |
| Φ ₁ * Б ₁ ** | | | | 50—55 | 0,1—0,12 | 7,69 | 72,98 | 5,61 | 8,07 | 72,62 | 5,48 |
| 50—55 | | | | 0,1—0,08 | 7,52 | 73,58 | 5,98 | 7,76 | 73,13 | 5,82 | |
| M ₁ +M ₃ Φ ₁ **+M ₃ | 2,42 | 0,4 | Толуол | 65—70 | 0,25—0,3 | 9,85 | 68,15 | 6,45 | 10,37 | 67,45 | 6,02 |
| | | | | 50—55 | 0,1—0,15 | 7,79 | 73,13 | 5,71 | 8,58 | 72,56 | 5,49 |

* Фенил-, ** бензилтрихлорсилан.

изучаемую реакцию до начала гелеобразования при приемлемых значениях x_3 и $\eta_{\text{пр}}$.

На основании проведенных исследований нами были получены олигомеры с различными заместителями у атома Si. Свойства продуктов и условия синтеза их представлены в таблице.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. W. R. Dunnivant, Inorgan., Macromolec. Rev., 1971, 165.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. С. Бакшеева, Пласт. массы, 1960, № 5, 18.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. С. Бакшеева, Пласт. массы, 1964, № 5, 23.
4. А. Г. Кузнецова, М. В. Соболевский, Ж. общ. химии, 34, 598, 1964.
5. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко, Е. И. Симановская, Б. В. Молчанов, С. А. Голубцов, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 76.
6. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко, Т. М. Карасева, Л. И. Макарова, Б. В. Молчанов, Ж. общ. химии, 43, 768, 1973.
7. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко, Н. М. Петровнина, Б. В. Молчанов, Е. И. Симановская, Ж. общ. химии, 43, 2454, 1973.
8. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко, Т. М. Карасева, Л. И. Макарова, Б. В. Молчанов, А. Н. Федосеев, Ж. общ. химии, 43, 2458, 1973.
9. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Т. А. Пряхина, Н. М. Петровнина, Б. И. Дьяченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 402.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF OLIGOARYLOXISILOXANES OF BRANCHED STRUCTURE

Andrianov K. A., Zhdanov A. A., Shapiro D. A., Tchernitchkina A. S.

Summary

The branched oligoaryloxisiloxanes have been obtained by the reaction of organochlorosiloxanes with diphenylolpropane. The effect of temperature, duration of the reaction, functionality of initial reagents, presence of monofunctional substances, concentration and nature of the solvent on the process was studied. It was shown that an addition of a monofunctional compound (trimethylchlorosilane) permits to regulate the reaction and quench it at the beginning of the gelation. The acetone/toluene mixed solvent can be used for the control of the reaction too.
