

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. E. Polmanter, M. J. Hunter, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 1, 1959.
2. J. A. Barrie, M. J. Fredrickson, R. Sheppard, *Polymer*, **13**, 431, 1972.
3. В. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., **2**, 572, 1960.
4. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. О. Осипчук, Высокомолек. соед., **A10**, 1097, 1968.
5. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. П. Тимофеева, Т. Д. Доликая, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., **A13**, 183, 1971.
6. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Т. М. Карасева, Н. В. Перцова, Высокомолек. соед., **8**, 352, 1966.

УДК 541.64:547.1'128

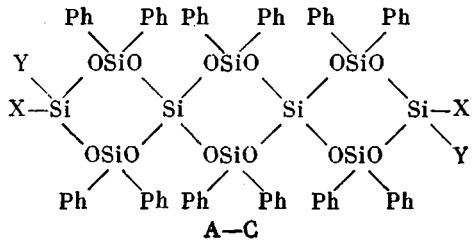
## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Жданов А. А., Курашева Н. А., Хынку Е. С.*

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации были получены циклолинейные кремнийорганические полимеры и блок-сополимеры, макромолекулы которых содержат органоциклотрисилоксановые [1], органоциклотетрасилоксановые [2], полиорганополицикlosилоксановые [3] и полиорганосилsesквиоксановые [4] блоки.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию свойств кремнийорганических циклолинейных полимеров, макромолекулы которых содержат органоспироцикlosилоксановые и  $\alpha,\omega$ -полидиметилсилоксановые блоки или только органоспироцикlosилоксановые звенья, соединенные между собой атомом кислорода.

Для получения таких полимеров были синтезированы дифункциональные органоспироцикlosилоксаны следующей структуры:



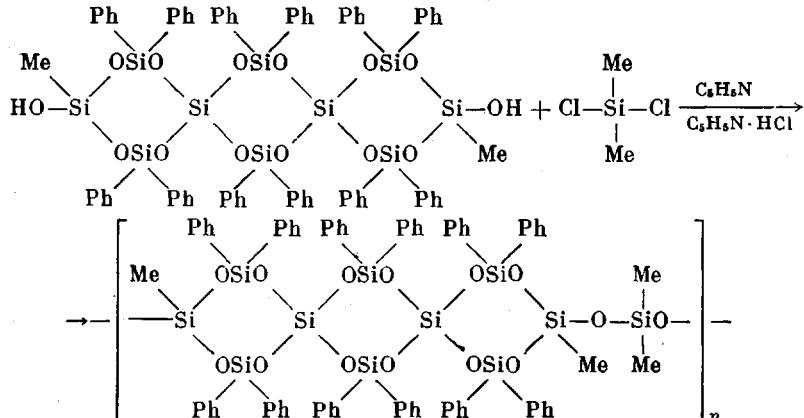
(A : X=Cl, Y=Me; B : X=Cl, Y=Ph; C : X=OH, Y=Me).

А: т. пл. 139–141°; содержание хлора 4,64% (вычислено 4,72%). Соотношение сигналов ПМР фенильных и метильных групп 10,3 : 1 (вычислено 10,0 : 1).

Б: т. пл. 198–200°; содержание хлора 4,54% (вычислено 4,36%).

С: т. пл. 153–155°;  $H_{C_6H_5} : H_{C_2H_5} = 29,6 : 1$  (вычислено 30,0 : 1).

Предполагаемая схема поликонденсации (таблица, полимер II)



**Циклонейные кремнийорганические полимеры**  
 (Соотношение исходных веществ равномольное, время реакции 10 час)

Полимер	Исходные соединения	Температура реакции, °C	Элементный анализ *, %			[η] (толуол, 25°), дЛ/г	T°c	Соотношение интегральных интенсивностей сигналов прото- нов C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : CH <sub>3</sub> *	Химические сдвиги протонов метильных групп, м. δ	Выход полимера, %
			C	H	Si					
I	A, C	50–100	60,47 61,54	4,49 4,60	19,26 19,44	0,21	150	10,1 : 1 10,0 : 1	-0,25	86,0
II	C, Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	50–100 **	60,17 60,12	4,97 4,78	20,08 20,34	0,40	65	1,06 : 1 1,00 : 1	-0,37 *** 0,00	88,9
III	A, HO–[–Si(Me) <sub>2</sub> O–] <sub>8</sub> –H	50–100	53,17 53,05	5,46 5,64	24,05 24,81	0,10	3	1,15 : 1 1,11 : 1	0,08	91,0
IV	B, HO–[–Si(Me) <sub>2</sub> O–] <sub>10</sub> –H	100–150	39,91 39,80	7,26 7,30	33,20 33,24	0,28	-125	1 : 6,20 1 : 6,00	0,08	88,1
V	B, HO–[–Si(Me) <sub>2</sub> O–] <sub>242</sub> –H	100–150	34,78 34,88	7,70 7,87	35,06 36,31	0,37	-125	1 : 20,60 1 : 20,70	0,08	92,5

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

\*\* Продолжительность реакции 12 час.

\*\*\* Метильная группа фрагмента С.

Некоторые условия поликонденсации приведены в таблице. Гетерофункциональную поликонденсацию проводили в смеси толуол : ТГФ (2 : 1) для полимеров I—III и в ксиоле для полимеров IV и V. В зависимости от растворимости исходных компонентов их концентрация в реакционной смеси составляла 50—70 %. Вначале растворяли наиболее труднорастворимый мономер, затем добавляли второй компонент и через несколько минут интенсивного перемешивания добавляли расчетное количество сухого пиридина в качестве акцептора HCl. В случае полимера II сначала растворяли мономер С, затем в колбу добавляли диметилдихлорсилан.

За ходом реакции следили по изменению вязкости реакционной среды (рис. 1). Из рисунка видно, что максимальной удельной вязкостью обладает полимер II, хотя казалось полимеры IV и V должны были бы иметь большую вязкость, учитывая большую молекулярную массу  $\alpha$ ,  $\omega$ -диокси-полидиметилсилоксанов.

Полученные полимеры переосаждали метанолом или этанолом и сушили до постоянного веса в вакууме при 100—150°.

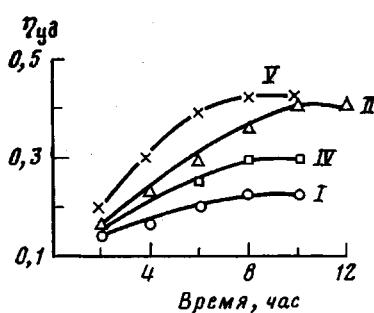


Рис. 1

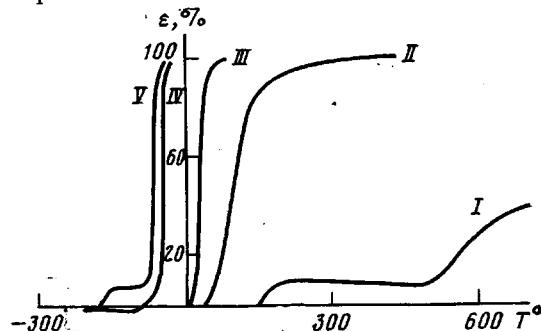


Рис. 2

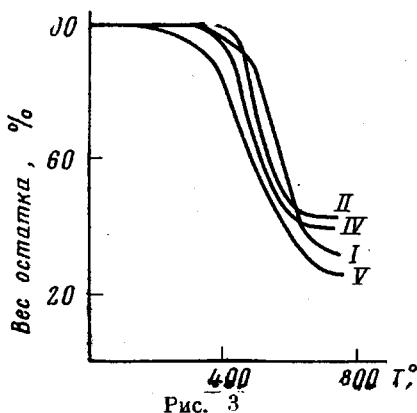


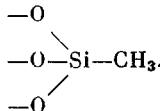
Рис. 3

Рис. 1. Изменение удельной вязкости полимеров в процессе поликонденсации. Здесь и на рис. 2, 3 обозначения кривых соответствуют обозначениям номеров в таблице

Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров, снятые при постоянно приложенной нагрузке 100 (I—III) и 500 кг/см<sup>2</sup> (IV, V)

Рис. 3. Кривые ТГА полимеров при нагревании на воздухе

В ИК-спектрах полимеров наблюдается расщепление полосы асимметричного валентного колебания связей Si—O—Si на два пика 1100 и 1030 см<sup>-1</sup>, характерное для спироатома кремния [5]. В спектрах полимеров III—V деформационным колебанием  $\equiv$ Si—CH<sub>3</sub> соответствует полоса поглощения 1265 см<sup>-1</sup>. Для полимеров I и II эта частота сдвигается на 10 см<sup>-1</sup> в более коротковолновую область (1275 см<sup>-1</sup>). В полимерах III—V метильная группа связана с атомом кремния полидиметилсилоксановой цепи, а в полимерах I и II — с атомом кремния силлесквиоксановой структуры. По-видимому, смещение частоты деформационного колебания  $\equiv$ Si—CH<sub>3</sub> на 10 см<sup>-1</sup> обусловлено жесткостью связи метильной группы в группировке



Интересно, что найденные величины длины связи метил — кремний в этой группировке, по данным рентгеноструктурного анализа, 1,837 Å [6] и 1,82 Å [7] отличаются от принятой для этой связи величины в полидиметилсилоксанах 1,84–1,87 Å [8].

Все полученные полимеры представляют собой твердые, хрупкие вещества (I, II) или вязкие продукты (IV, V) и растворимы в бензоле, толуоле, ксиоле,  $\text{CCl}_4$ , плохо или совсем не растворяются в предельных углеводородах.

Термомеханические кривые полимеров сильно отличаются друг от друга в зависимости от молекулярных масс, от наличия и длины полидиметилсилоксанового звена между спироциклическими фрагментами (рис. 2). Так, шарнирное влияние диметилсилоксанового звена и, как следствие, увеличение гибкости макромолекул полимера, существенно отражается на величине  $T_c$  полимера (кривая 2).

Данные ТГА (дериватограф, скорость нагревания на воздухе 5 град/мин) приведены на рис. 3. Потери веса полимеров I и II при 450° не превышают 5–7%, а для полимера V они достигают 10% уже при 350°.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 VIII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Бурлова, Авт. свид. 602510, 1976; Бюлл. изобретений, 1978, № 14, 85.
2. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев, О. В. Мукбаниани, Высокомолек. соед., B18, 359, 1976.
3. К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Д. Я. Цванкин, А. И. Ногайдели, Н. Н. Макарова, О. В. Мукбаниани, М. Г. Витовская, Я. В. Генин, Г. Ф. Колбина, Высокомолек. соед., A18, 890, 1976.
4. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Д. Я. Цванкин, Н. Н. Макарова, О. В. Мукбаниани, Докл. АН СССР, 229, 1353, 1976.
5. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 191, 347, 1970.
6. В. Е. Шкловер, П. Адъяасурэн, Ю. Т. Стручков, Е. А. Жданова, В. С. Свистунов, Г. В. Котрелев, К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 241, 377, 1975.
7. Gy. Menczel, J. Kiss, Acta crystallogr., B31, 1214, 1975.
8. Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 1968, № 2, 722.

УДК 541.64:542.954

#### СВОЙСТВА СПИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА

Коршак В. В., Грибова И. А., Кронгауз Е. С.,  
Краснов А. П., Травникова А. П., Мамацашивили Г. В.,  
Беломоина Н. М.

Ранее нами были показаны пути получения спитых полифенилхиноксалинов в процессе их переработки за счет реакций по концевым группам [1]. В случае полифенилхиноксалина, синтезированного из 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксида и 3,3'-бис-(фенилглиоксалил)бензофенона, взятых в стехиометрическом соотношении, поперечные азометиновые связи также образуются при взаимодействии концевых аминогрупп с карбонильными группами основной цепи. В результате образования спитой структуры заметно улучшаются термомеханические свойства полифенилхиноксалина. Следовало ожидать, что, изменяя количество карбонильных групп в цепи макромолекулы, можно в широких пределах варьировать свойства спитых полифенилхиноксалинов. С этой целью были синтезиро-