

О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИЦИКЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

Шостаковский М.Ф., Федосеевский В.В., Антипин Л.М.,
Безбородова Л.А., Тихонов В.С.

Полициклические полиорганосилоксаны (ПОС) представляют собой сравнительно новый класс соединений, который интенсивно изучается в последние годы [1]. На основе этих соединений получают полимеры, обладающие комплексом специфических свойств, например повышенной термостойкостью. Основным методом синтеза ПОС является гидролитическая конденсация органохлорсиланов или органоалкоксисиланов с функциональностью выше двух [1, 2]. Состав и структура ПОС в сильной степени зависит от условий и вида исходных соединений. Образующиеся на первых стадиях гидролитической конденсации органогидроксисиланы $R(R')Si(OH)_2$, $RSi(OH)_3$ и др. обладают большой реакционной способностью, в частности способностью к образованию ассоциатов за счет водородных связей [3]. В случае гидролитической конденсации органотрихлорсиланов и конденсации органогидроксисиланов с объемными радикалами у атомов кремния преобладают реакции внутримолекулярной циклизации, приводящие к образованию низкомолекулярных полициклических органосилоксанов, при гидролитической конденсации метилтрихлорсилана и других органотрихлорсиланов с небольшими замещающими радикалами у атомов кремния имеют место реакции межмолекулярной конденсации, приводящие к образованию трехмерных структур.

Интересными в теоретическом и практическом отношениях являются реакции гидролитической соконденсации органохлорсиланов с различными радикалами у атомов кремния, лежащие в основе получения промышленно важных кремнийорганических полимеров. Однако эти реакции недостаточно изучены с точки зрения установления зависимости структуры и состава продуктов конденсации на первых стадиях, определяющих характер формирования полициклических полиорганосилоксанов в последующем, от условий конденсации и вида исходных органохлорсиланов. Это объясняется большой лабильностью низкомолекулярных гидроксиорганосиланов и силоксанов и связанной с этим трудностью их разделения и анализа. В связи с этим приобретают большое значение для исследования гидролитической конденсации полифункциональных органохлорсиланов экспериментальные методы, позволяющие устанавливать состав продуктов, прежде всего ММР, без разделения реакционной смеси.

В настоящей работе исследовано ММР полициклоорганосилоксанов, полученных различными реакциями, методом ГПХ [4].

Для построения калибровочного графика использовали модельные циклические фенилсилоксановые соединения: гидроксилсодержащие [5], с концевыми триметилсилоксигруппами [6], трициклические [7], а также полициклические [8].

В качестве гелей применяли полистирольный гель марки СДВ-40* с разрешающей способностью по молекулярной массе до 5000 и сефадекс LH-20. Элюентами служили обезвоженные толуол и диоксан.

На рис. 1 приведена гель-хроматограмма для гидроксилсодержащих соединений. Кривые элюирования образцов, взятых в качестве стандартов, соответствуют унимодальному (или близкому к нему) ММР. Аналогичный характер имеют хроматограммы других модельных соединений. На основании полученных экспериментальных данных построена калибровочная прямая, описываемая уравнением $V=173,40-471gM$.

* Авторы благодарят С. Б. Макарову за предоставление опытных партий геля.

Ранее изучалась гидролитическая соконденсация фенил- и винилтрихлорсилана. Были получены полициклические винилфенилсилоаны сложного состава [9, 10]. Эта реакция нами исследована в различных условиях с целью выяснения влияния условий гидролитической конденсации на ММР продуктов реакции. Как было установлено на основании полученных аналитических и спектроскопических данных, на характер ММР продуктов конденсации оказывают влияние концентрация реагентов и кислотность среды, температура реакции и степень гомогенности среды, а также соотношение исходных продуктов — фенилтрихлорсилана и ви-

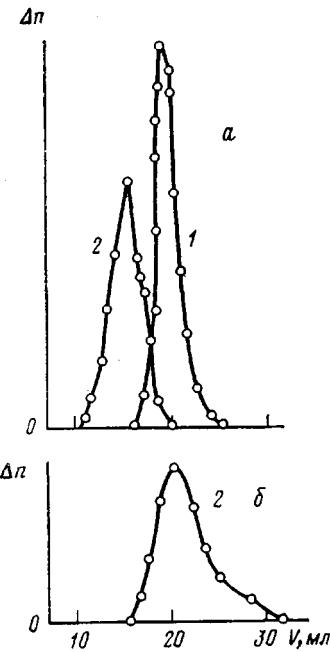


Рис. 1

Рис. 1. Кривые элюирования для тетрола числа 1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетрафенилциклогексасилюксана (1) и олигомера, полученного по реакции (1) (2):

а — гель сепадекс LH-20, элюент диоксан; б — гель СДВ-40, элюент толуол

Рис. 2. Данные ММР полицикловинилфенилсилоанов, полученных при мольном соотношении фенилтрихлорсилана к винилтрихлорсилану 3 : 1 (1) и 1 : 3 (2). Гель СДВ-40, элюент толуол

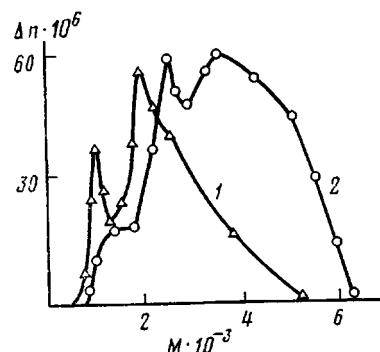
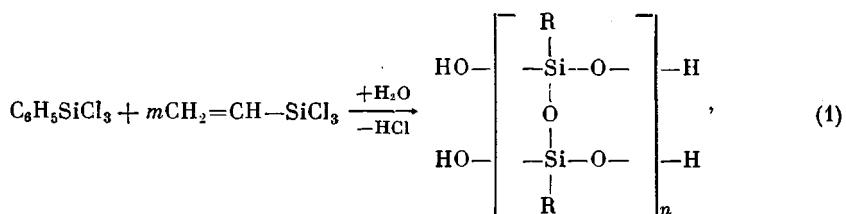


Рис. 2

нилтрихлорсилана. Проведение гидролитической конденсации в гомогенной среде при низкой температуре в условиях, аналогичных описанным в работе [5], позволяет получить низкомолекулярные гидроксилсодержащие полициклические соединения с высоким содержанием винилсилоановых звеньев. Схематически процесс гидролитической соконденсации может быть представлен следующим образом:



Для полученных в различных условиях полициклических винилфенилсилоанов был проведен гель-хроматографический анализ.

На рис. 2 представлены данные ГПХ для продуктов, полученных при разных соотношениях исходных фенил- и винилтрихлорсиланов, вводимых в реакцию, что приводит к увеличению средней молекулярной массы продукта. В то же время кривые зависимости разницы в показателе преломления элюата от молекулярной массы полимодальны в обоих случаях и

имеют аналогичные максимумы в областях, соответствующих по молекулярной массе продуктам с 8,16–18 и 22–24 силоксановыми звеньями в составе молекул.

Проведенное фракционирование продукта гидролитической соконденсации фенил- и винилтрихлорсилана в мольном отношении 3 : 1, осуществленное дробным осаждением, показало, что в реакционной смеси отсутствуют продукты раздельного гидролиза фенил- и винилтрихлорсилана. Данные ПМР-спектров показали, что во фракциях сохраняется отношение фенил- и винилсилоксановых звеньев, равное исходному (3 : 1). Данные по молекулярным массам (криоскопия) и содержанию гидроксильных групп, а также ИК-спектры для выделенных фракций подтверждают поликлическую структуру продуктов гидролитической конденсации. Следует отметить удовлетворительное совпадение значений молекулярных масс фракций, определенных криоскопией и гель-хроматографически: расхождение в значениях не превышает 10 отн. %.

Всесоюзный заочный
политехнический институт
Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Химия элементоорганических соединений. Кремний, «Наука», 1968, 555.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1033, 1954.
3. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, И. А. Шихеев, Успехи химии, 28, 741, 1959.
4. Л. М. Антипин, Применение метода гель-проникающей хроматографии для оперативного контроля качества элементоорганических соединений, НИИГЭХим, вып. 11, 1979, 161.
5. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, И. Ю. Клементьев, Фан Минь Нгок, ВИНТИ, Деп. № 4139-77, 1977.
6. К. А. Андрианов, И. Ю. Клементьев, Г. Н. Кацев, В. С. Тихонов, Ж. общ. химии, 42, 1342, 1972.
7. К. А. Андрианов, И. Ю. Клементьев, Б. Д. Лаврушин, В. С. Тихонов, Ж. общ. химии, 45, 2568, 1975.
8. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, С. А. Тверская, В. Н. Аланичев, М. Н. Черновкина, Ж. общ. химии, 40, 339, 1970.
9. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. С. Тихонов, Л. П. Варнакова, Б. А. Камаричий, Е. В. Сапрыкина, И. И. Картуков, Б. В. Киссин, М. А. Езерец, Э. С. Стародубцев, Г. А. Кауфман, Л. Н. Горбатенко, А. И. Маслюков, Авт. свид. 306147, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 19, 89.
10. К. А. Андрианов, А. Ю. Рабкина, Б. Г. Завин, Высокомолек. соед., А17, 360, 1975.

УДК 541.64 : 547 (313+256.2)

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4/MgO - Al(C_2H_5)_3$

Баулин А. А., Родионов А. Г., Иванчев С. С.,
Гольденберг Л. Л., Асиновская Н. С.

Ранее [1] нами было показано, что применение для сополимеризации этилена с пропиленом нанесенной катализитической системы $TiCl_4/MgO - Al(C_2H_5)_3$, позволяет в десятки раз увеличить выход сополимера (СЭП) с единицы массы титана, по сравнению с исходной катализитической системой без носителя, и получать продукт с хорошими показателями физико-механических свойств. Поэтому представлялось целесообразным более де-