

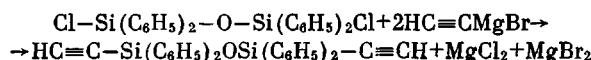
**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ СИЛОКСАННЫЕ СВЯЗИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

*Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Завин Б. Г.,
Жданов А. А., Микаутидзе А. С., Лекишвили Н. Г.,
Хананашвили Л. М.*

Известно, что при сополициклотримеризации *n*-диэтилнилбензола (ДЭБ) и фенилацетилена (ФА) на каталитической системе Циглера получаются олигофенилены (ОФ), содержащие остаточные этинильные группы в макромолекуле [1].

Ранее нами была показана [2] возможность использования остаточных этинильных групп в ОФ для введения диметилсилоxановых фрагментов в макромолекулярную цепь по реакции гидросилирирования.

В настоящем сообщении с целью введения силоxановых звеньев в ОФ проведено изучение реакции сополициклотримеризации с использованием диэтилнилтетрафенилдисилоxана (ДЭДС), который впервые был получен нами при взаимодействии реагента Иоичи с дихлортетрафенилдисилоxаном по методике, описанной в работе [3]



(выход продукта 70%, т. пл. 341,5–343 K).

Найдено, %: C 77,74; H 5,31; Si 11,96. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 78,14, H 5,12; Si 13,02.

В ИК-спектрах продукта реакции присутствуют полосы поглощения 1020–1080 cm^{-1} , характерные для связей Si—O—Si, 1419 cm^{-1} группы Si—C₆H₅, 3030 cm^{-1} (Саром—H) и 3300 cm^{-1} (этинильные группировки). Соотношение этинильных групп к фенильным, определенное методом ИК-спектроскопии по внутреннему стандарту, составляет 1:2.

Влияние соотношения исходных реагентов на некоторые свойства олигофениленов

Поли- мер, №	Мольное со- отношение ДЭДС : ДЭБ : ФА	Выход полифени- лена *, %	Раство- римость в бен- золе, толуо- ле, хлоро- форме **	Ненасыщен- ность сополи- меров ***	Элементный состав (найдено/вычислено)			M ****
					C	H	Si	
1	1:0:0	75,00	p	0	76,65 78,1 78,30	5,66 5,11 5,16	11,67 13,6 10,72	2930
2	1:0,1:0	65,09	ч. р (93%)	1:35	80,69 78,78 81,22	5,24 5,20 5,05	12,98 9,51 10,67	—
3	1:0,75:0	63,60	ч. р (78%)	1:12,5	78,00 79,67 82,74	6,14 5,19 4,95	10,24 11,62 7,29	—
4	1:0:0,5	84,25	p	0	78,9 81,47 83,89	5,27 5,14 5,17	7,4 10,27 8,51	—
5	1:0,5:0,5	53,36	p	1:13,5	82,7 83,03 82,7	5,21 5,11 5,21	9,27 9,22 9,27	—
6	1:1:1	71,89	p	1:12,5	82,7 83,89 83,03	5,17 5,11 5,11	8,51 9,22 9,22	—
7	1:1:0,5	75,97	p	1:22,94	92,66 94,62	5,42 5,38	—	5520 1440
8	0:1:1,5	65,0	p	1:10				

* По сумме мономеров.

** p — растворимый, ч. р — частично растворимый.

*** ИК-спектроскопически по внутренним стандартам.

**** Определен эбуллиоскопически в хлороформе.

В ПМР-спектре имеются сигналы при 2,7 м.д., характерные для протонов этиильных групп, и 7–8 м.д., присущие протонам фенильных групп; соотношение интегральных интенсивностей протонов составляет 1:10 соответственно. Масс-спектр: $m/e=430$ (M^+).

Синтезированный ДЭДС далее был использован для получения полифениленов и сополифениленов по реакции полициклотримеризации с ФА и ДЭБ.

Полициклотримеризацию осуществляли в присутствии катализатора $3\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)-\text{TiCl}_4$ по методике, описанной в работе [4]. Реакцию проводили при 288–293 К, варьируя соотношение исходных компонентов. Продукт полициклотримеризации выделяли и очищали переосаждением из бензольного раствора спиртом. Результаты опытов представлены в таблице.

Продукты реакции представляют собой окрашенные порошкообразные вещества светло-желтого цвета.

Как следует из данных, представленных в таблице, при реакции ДЭДС образуются полностью растворимые полимеры, тогда как в случае

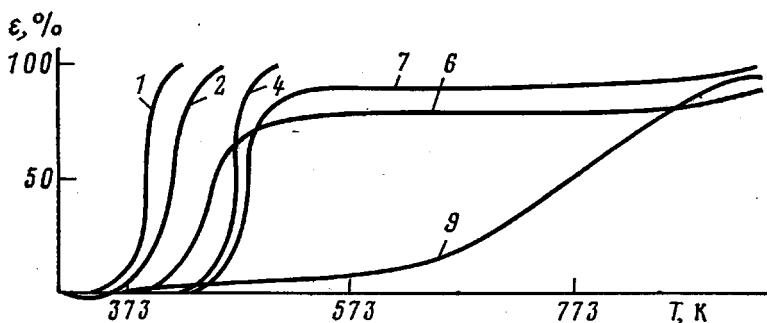


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов сополимеров, снятые при нагрузке 100 г, диаметре пuhanсона 4 мм и скорости нагревания 2 град/мин. Здесь и на рис. 2 и 3 номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице; 9 – продукт сополициклотримеризации ДЭБ и ФА (1:1)

полициклотримеризации ДЭБ для получения растворимого полимера необходимо проведение процесса в присутствии добавок ФА при соотношении последнего к ДЭБ не менее, чем 1,5:1,0 [1,5]. Сополициклотримеризация ДЭДС в присутствии малых количеств ДЭБ (при соотношениях ДЭДС:ДЭБ=1,0:0,1 или 1,0:0,75) приводит к образованию лишь частично растворимых олигофениленов (таблица, опыты 2 и 3). Проведен также синтез тройных сополимеров из ДЭДС, ДЭБ и ФА.

Анализ ИК-спектров полученных полимеров показывает, что в ходе полициклотримеризации ДЭДС полностью исчезают этиильные группы, причем одновременно появляется полоса поглощения в области 810 см^{-1} , характерная для трех замещенных производных бензола. В ИК-спектрах также обнаружены полосы поглощения в области 1020 – 1080 см^{-1} , присущие связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, 1409 см^{-1} , группы $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ и 3030 см^{-1} (бензольное кольцо). В ИК-спектрах тройных сополимеров и двойных сополимеров из ДЭДС и ДЭБ наблюдается кроме того полоса поглощения при 3300 см^{-1} , характерная для остаточных этиильных групп.

На рис. 1 представлены термомеханические кривые образцов полифениленов. Из рисунка видно, что продукт полициклотримеризации ДЭДС (таблица, опыт 1) имеет высокую относительную деформацию. Высокая деформация может быть обусловлена вероятностью образования циклических фрагментов за счет введения гибкой силоксановой связи между этиильными группами.

Совместная полициклотримеризация ДЭДС, ДЭБ и ФА (таблица, опыты 5–7) приводит к образованию растворимых полифениленов и высокотекучих полифениленов; так например, тройные сополифенилены, полученные при мольных соотношениях 1:0,5:0,5 и 1:1:1 соответственно, полностью растворялись в обычных органических растворителях

(бензол, толуол, хлороформ), в то время как сополимер на основе равномольных количеств ДЭБ и ФА нерастворим [5]. Вышеуказанные тройные сополимеры обладают и более высокой относительной деформацией (рис. 1, термомеханические кривые 6, 7 и 9). Эти полимеры были получены со значительными выходами.

Анализ ИК-спектров показывает, что они содержат остаточные этинильные группы. Температуры размягчения по термомеханическим кривым составляют 418–463 К. Полимеры обладают высокой текучестью: величина необратимой деформации достигает почти 85%; при нагревании сополимеров выше 463 К они сживаются за счет превращения остаточных этинильных групп.

Нагревание сополимера, полученного без добавок ДЭБ (таблица, опыт 4), показало, что образец сохраняет текучесть при 453–573 К и не переходит в сплошное состояние.

На рис. 2 представлены результаты анализа образцов сополимеров из ДЭДС, ДЭБ и ФА методом ТГА. Из рис. 2 видно, что образцы тройных сополимеров обладают хорошей термоокислительной устойчивостью. Интенсивные потери веса начинаются при температурах выше 673–773 К. Термоокислительная устойчивость растворимых тройных сополифениленов несколько выше, чем сополимера из ДЭБ и ФА, полученного при их соотношении 1 : 1,5.

Для оценки влияния химического строения на теплостойкость была

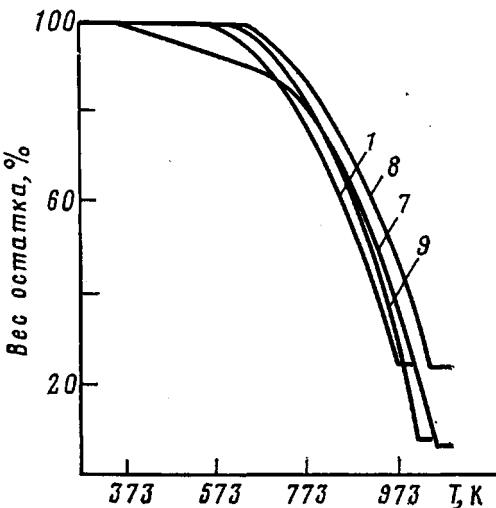


Рис. 2. Кривые ТГА сополимеров, снятые при нагревании со скоростью 5 град/мин. 9 – продукт получен при мольном отношении ДЭБ : ФА = 1 : 1,5

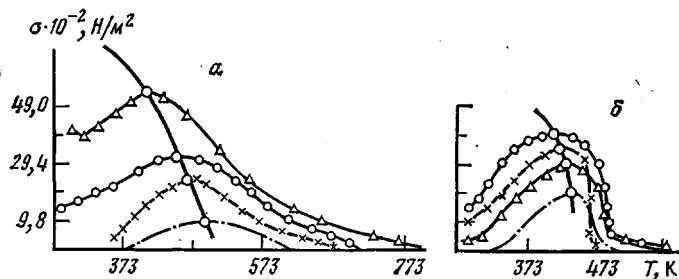


Рис. 3. Область работоспособности сополифениленов: а – полимер 7; б – продукт 9 полученный при мольном отношении ДЭБ : ФА = 1 : 1,5

определенна область работоспособности тройного сополимера (рис. 3). Из рисунка видно, что область механической работоспособности тройного сополимера несколько выше, чем для полифенилена на основе ДЭБ и ФА [6].

Таким образом, введение силоксановых фрагментов в цепи олигофенилена приводит к повышению его текучести, тепло- и термоокислительной устойчивости и соответственно создает предпосылки для улучшения монолитизации при его переработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 12, с. 886.
2. Сергеев В. А., Жданов А. А., Черномордик Ю. А., Завин Б. Г., Лекишвили Н. Г., Микаутидзе А. С., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1581.
3. Лунева Л. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1966.
4. Лебедев Н. Н., Сергеев В. А., Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Шиховцев Е. Б., Черномордик Ю. А., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 7, с. 16.
5. Душек К., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1368.
6. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Толчинский Ю. И., Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2193.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

Поступила в редакцию
18.III.1983

УДК 541.64 : 547.1'128

О РЕАКЦИИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СОКОНДЕНСАЦИИ ОЛИГОФЕНИЛЕНХЛОРСИЛАНОВ С ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНОМ ИЛИ α,ω -ДИХЛОРОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОМ

Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Микаутидзе А. С.,
Завин Б. Г., Жданов А. А., Хананашвили Л. М.,
Толчинский Ю. И.

Ранее нами была проведена реакция гидросилирования разветвленных олигофениленов (ОФ), полученных в результате сополициклотримеризации n -диэтилбензола и фенилацетилена и имеющих остаточные этинильные группы с α , ω -дигидриддиметилсилоxанами, и показано, что в определенных условиях гидросилирование может протекать стехиометрически [1]. В аналогичных условиях была осуществлена реакция гидросилирования ОФ органохлорсиланами и гидролитическая конденсация полученных хлорсиллпроизводных [2].

В настоящей работе проведена гидролитическая соконденсация (ГСК) олигофениленхлорсиланов (ОФХС) с диметилдихлорсиланом (ДМДХС) или α , ω -дихлоролигодиметилсилоxаном и изучены возможности этого процесса для увеличения ММ и текучести продуктов реакции и их термостабильности.

Для реакции использовали ОФХС, полученные при гидросилировании ОФ диметилхлорсиланом (ДМХС). Исходный ОФ, на основе которого были получены ОФХС, содержал одну этинильную группу на 8 фенильных и имел $M=1670$. Синтез исходных ОФХС осуществляли по методике [2]. ОФХС были получены гидросилированием ОФ с ДМХС при соотношении $-C\equiv CH\equiv Si-H = 1:1$ (ОФХС-1) и $1:2$ (ОФХС-2).

Гидролитическую соконденсацию ОФХС с ДМДХС или α,ω -дихлоролигодиметилсилоxаном $Cl[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_2Cl$ ($n \approx 20$) проводили в присутствии анилина в качестве акцептора HCl. В четырехгорлую колбу емкостью 0,25 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, загружали смесь расчетных количеств ОФХС и ДМДХС в виде 10%-ного раствора в сухом бензоле и при перемешивании прибавляли раствор анилина и воды в диоксане. Реакцию проводили при комнатной температуре. После введения раствора анилина и воды, реакционную смесь перемешивали при 323–333 К в течение 3 ч. Отфильтровывали осадок $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ и из фильтрата выделяли продукт ГСК осаждением спиртом. Выпавший полимер отфильтровывали и сушили. Очистку синтезированных сополимеров осуществляли переосаждением продукта из бензольного раствора спиртом. Результаты исследования представлены в табл. 1 и на рис. 1.