

## 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 $\alpha,\omega$ -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  $\alpha$ ,  $\omega$ -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  $\alpha$ ,  $\omega$ -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  $\alpha,\omega$ -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.

Как видно из табл. 1, в отдельных случаях ММ увеличивается незначительно, в других сильно возрастает. Рост ММ свидетельствует о возникновении между олигофениленовыми фрагментами силоксановых цепей различной длины.

Во всех ОФ после гидросилирирования имеются остаточные двойные связи, за счет которых может происходить сшивание олигофениленсилоксанов с образованием трехмерной сетки. Совместное рассмотрение данных табл. 1 и рис. 1 указывает на то, что процесс гидролитической соконденсации ОФХС с ДМДХС идет не избирательно и сопровождается гидролитической конденсацией исходного ОФХС или соконденсацией ОФХС с

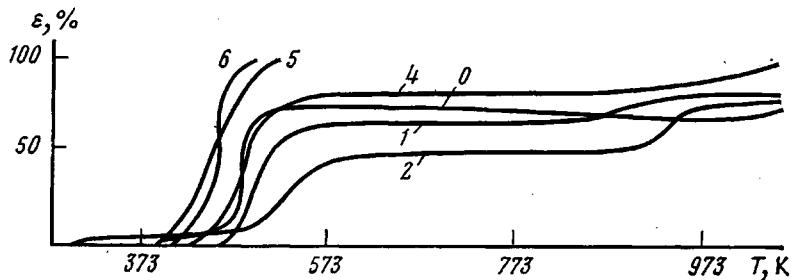


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов сополимеров, снятые при нагрузке 100 г, диаметре пулансона 4 мм и скорости нагревания 2 град./мин. Здесь и на рис. 2 номера кривых по табл. 1; 0 – исходный ОФ, 00 – ОФХС

ДМДХС с образованием коротких силоксановых звеньев с объемистыми олигофениленовыми звеньями. В этом случае текучесть сополимеров не возрастает даже при больших ММ (рис. 1, кривые 1 и 2) по сравнению с исходным ОФ (рис. 1, кривая 0). При значительном избытке ДМДХС возможно образование длинных цепочек в виде силоксанового «хвоста» на конце молекул ОФ, что способствует повышению текучести сополимера (рис. 1, кривая 5). Если в качестве исходного компонента в реакции ГСК использовали заранее синтезированный олигомер  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлордиме-

Таблица 1  
Данные гидролитической соконденсации ОФХС с ДМДХС

Полимер, №	Соотношение Si—Cl <sub>0</sub> ФХС : Si—Cl <sub>ДМДХС</sub>	Выход, %	Найдено, Si, %	M **
1	1 : 0	75,00	2,22	3560
2	1 : 1	81,57	3,09	16170
3	1 : 2	69,23	3,42	3250
4	1 : 3	68,30	3,79	2730
5	1 : 10	78,10	11,75	2380
6	1 : 1 *	62,06	23,12	4700

\* В качестве исходных компонентов были использованы ОФХС-2 и  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлордиметилсилоксан с  $n=20$ .

\*\* Эбуллиоскопически в хлороформе.

тилсилоксан ( $n \approx 20$ ), в результате процесса образовывалась структура, обеспечивающая высокую подвижность объемистых разветвленных ОФ-звеньев относительно друг друга, что способствовало возрастанию текучести конечного продукта реакции (рис. 1, кривая 6). В этом случае увеличение текучести возможно и вследствие уменьшения количества двойных связей в исходном ОФХС. Однако такие полимеры сохраняют термореактивность. Нагреванием при 573 К в течение 1,5–2 ч они могут быть приведены в нерастворимое каучукоподобное состояние.

В ИК-спектрах продуктов ГСК наблюдаются полосы поглощения, характерные для ОФХС. Кроме того, появляется интенсивное поглощение в области  $1020-1080 \text{ см}^{-1}$ , характерное для связи SiOSi. При этом исчезает полоса поглощения в области  $670 \text{ см}^{-1}$ , присущая связям Si - Cl.

Термическую деструкцию синтезированных полимеров изучали методом динамического ТГА на электронных термовесах В-60 фирмы «Setaram» в токе аргона при скорости подъема температуры 5 град/мин. Одно-

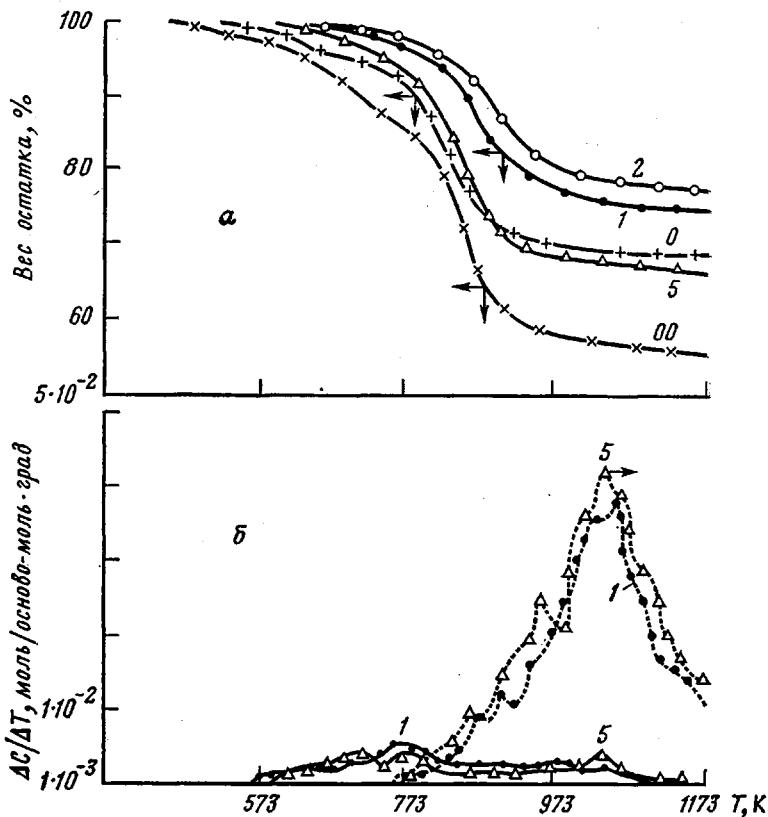


Рис. 2. Кривые ТГА образцов (а) и дифференциальные кривые газоизделия (б). Пунктир —  $\text{H}_2$ , сплошные линии —  $\text{CH}_4$

временно проводили количественный анализ газообразных продуктов деструкции по методу [3].

На рис. 2 изображены интегральные кривые ТГА и дифференциальные кривые газоизделия синтезированных сополимеров и исходного ОФ.

Как видно из кривых ТГА, потери веса для всех сополимеров в области 673–773 К составляют 3–5%; область интенсивных потерь веса лежит в интервале 773–973 К. При 1023 К кривые ТГА выходят на плато, что свидетельствует об образовании выше этой температуры стабильных структур. В то же время максимальные потери веса этих полимеров увеличиваются с ростом количества диметилсилоксановых групп в структурном звене.

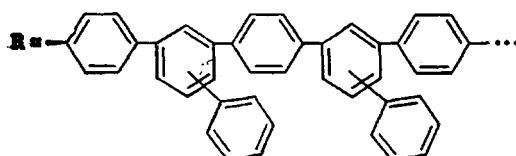
Процесс термической деструкции сополимеров, синтезированных на основе ОФХС и ДМДХС, сопровождается выделением  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  (табл. 2). Интенсивное выделение водорода начинается при 773–873 К и достигает максимальной скорости при 953–1048 К. Из данных табл. 2 видно, что количество выделившегося водорода возрастает по мере увеличения длины диметилсилоксановых фрагментов в цепи сополимера.

Таблица 2

Количество летучих продуктов деструкции сополимеров до 1173 К

Сополимеры, полученные при ГСК ОФХС-1 и ДМДХС при соотношении	Формула структурного звена сополимера *	Количество летучих, моль/осново-моль	
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1 : 0	R-CH=CH-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CHR	6,64	0,28
1 : 1	R-CH=CH[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CHR	6,97	0,35
1 : 10 ОФХС-1 ОФ	R-CH=CH[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>7</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH R-CH=CHSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl R-C≡CH	7,27 3,56 2,35	0,24 0,08 0,04

\*



Выделение водорода и метана, как показано в работах [3–6], связано, по-видимому, в основном с разрывом силоксановых связей. При этом образующиеся сильильные и силоксановые радикалы передают кинетическую цепь деструкции на метильные группы бокового обрамления у атомов кремния, инициируя разрыв связей Si—C и C—H, а также связей Ph—H и Ph—Ph ароматических группировок ОФ. Этот процесс сопровождается выделением водорода, метана и бензола и приводит к структурированию полимера. Кроме того, возможен параллельный процесс разрыва связей Ph—Ph в группировках ОФ, приводящий к образованию конденсированных ароматических структур по механизму радикального замещения.

Следует отметить уменьшение потерь массы полимеров, содержащих короткие силоксановые фрагменты (2–3 звена) по сравнению с исходными ОФ. Это связано, по-видимому, с активизацией процессов структурирования за счет отмеченных выше термохимических реакций силоксановых фрагментов.

Таким образом, процесс гидролитической соконденсации ОФХС с диметилдихлорсиланом или  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлоролигометилсилоксаном может приводить к увеличению ММ продукта реакции, а также к изменению его текучести и термостабильности. Так, текучесть продуктов ГСК возрастает по мере увеличения длины силоксановой цепочки между олигофениленовыми группировками, а термостабильность при этом уменьшается, и наоборот, для продуктов ГСК характерна относительно невысокая текучесть и повышенная термостабильность в тех случаях, когда олигофенилены соединены короткими силоксановыми звеньями.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 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.
- Микаутидзе А. С., Черномордик Ю. А., Завин Б. Г., Жданов А. А., Сергеев В. А., Хананашвили Л. М., Лекишвили Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 196.
- Толчинский Ю. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980.
- Ehlers G. F. L., Fisch K. R., Powell W. N. J. Polymer Sci. A, 1969, v. 1, № 7, p. 2931.
- Factor A. J. Polymer Sci. A, 1969, v. 1, № 7, p. 363.
- Davis A. Macromol. Chem., 1970, B. 132, № 2, S. 23.

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

Поступила в редакцию  
18.III.1983