

УДК 541.64:547.1'128

**ЦИКЛОЛИНЕЙНЫЕ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ
С ОРГАНОЦИКЛОПЕНТАСИЛОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
В ЦЕПИ**

Мукбаниани О. В., Коява Н. А., Хананашвили Л. М.

Осуществлена реакция гетерофункциональной конденсации 1,5-дигидрокси-(дихлор)-1,5-диметил-(дифенил)гексафенилцикlopентасилоксанов с α , ω -диамино-(дигидрокси)диметилсилоксанами и синтезированы циклолинейные органосилоксановые сополимеры с регулярным расположением органоцикlopентасилоксановых фрагментов в диметилсилоксновой цепи. Установлено, что скорость гетерофункциональной конденсации зависит как от стерического эффекта, так и от индуктивного влияния обрамляющих радикалов у атомов кремния в силоксановом звене. Показано, что при малых длинах диметилсилоксанового компонента реакция конденсации протекает как по механизму межмолекулярной конденсации, так и по внутримолекулярной циклизации. Изучена термоокислительная стабильность и проведены сравнительные термомеханические и рентгенографические исследования синтезированных сополимеров.

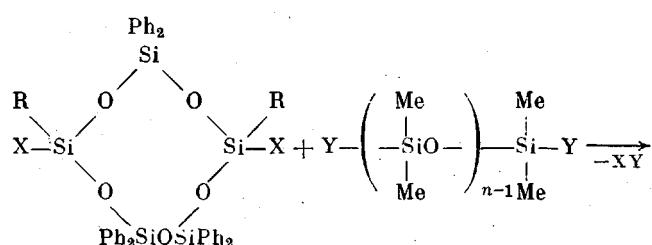
В литературе имеются сведения об органосилоксановых сополимерах циклолинейного строения с циклотетра- [1] и циклогексасилоксановыми фрагментами [2] в цепи, но практически отсутствуют данные о сополимерах с органоцикlopентасилоксановыми структурами.

С целью синтеза подобных сополимеров нами исследована реакция гетерофункциональной конденсации (ГФК) 1,5-дигидрокси-1,5-диорганогексафенилцикlopентасилоксанов с α , ω -диаминодиметилсилоксанами.

1,5 Дигидрокси-(дихлор)-1,5-диорганогексафенилцикlopентасилоксаны получены по методике [3].

ГФК проводили при 293–423 К в токе сухого азота как в блоке, так и в растворе. При проведении реакции в блоке реакционную массу нагревали при 323–333 К до образования гомогенной смеси, после чего реакцию продолжали в вакууме 1–2 гПа в температурном интервале 393–423 К до достижения продуктом постоянной вязкости. Выделяющийся в ходе реакции аммиак легко удаляется из реакционной смеси и не вызывает раскрытия органоцикlopентасилоксановых фрагментов в цепи. В случае же получения органосилоксановых циклолинейных сополимеров с короткими диметилсилоксизвеньями ($n \leq 6$) между цикlopентасилоксановыми фрагментами реакцию ГФК осуществляли между 1,5-дихлор-1,5 диорганогексафенилцикlopентасилоксанами и α , ω -дигидроксидиметилсилоксанами как в присутствии акцептора пиридина, так и без него.

Общая схема реакции имеет вид



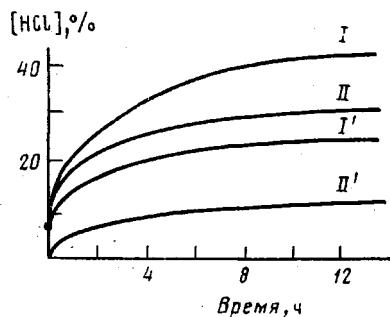
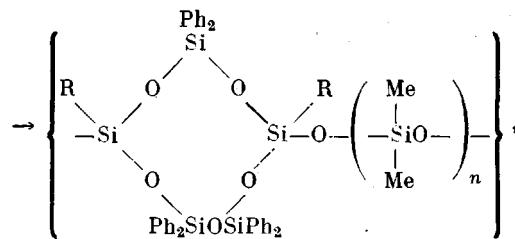


Рис. 1. Выделение HCl при конденсации 1,5-ди-хлор-1,5-диорганикло-пентасилоксанов с α, ω -дигидроксидиметилсиликсанами при синтезе полимеров I, II, I' и II'



где X=OH, Cl; Y=NH₂, OH; R=Me, n=2(I), 4(II), 6(III), 8(IV), 12(V), 40(VI), 51(VII); R=Ph, n=2(I'), 4(II'), 6(III'), 8(IV'), 12(V'), 40(VI'), 51(VII'). В случае ГФК 1,5-дихлор-1,5-диметилгексафенилцикlopентасилоксана с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном реакция без акцептора протекает с выделением HCl, и за 10 ч конверсия достигает 40–41% (рис. 1, кривая I); в дальнейшем скорость реакции резко замедляется. В случае ГФК того же циклосилоксана с 1,7-дигидроксиоктаметилтетрасилоксаном скорость реакции заметно ниже, и за 10 ч выделяется не более 30% HCl (рис. 1, кривая II).

Замена метильного радикала у кремния в циклопентасилоксане на фенильный приводит к еще большему замедлению скорости ГФК (рис. 1, кривые I' и II'). Поэтому в дальнейшем при проведении указанной реакции в качестве акцептора HCl использовали пиридин. Так как гомофункциональная конденсация 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксана при 293–298 К не происходит в присутствии и более основных аминов, то можно полагать, что при реакции ГФК не нарушается соотношение исходных реагирующих компонентов.

Следует отметить, что выход органосилоксанных сополимеров с циклопентасилоксанными фрагментами в цепи при малых значениях n в диметилсилоксанных звеньях (n=2,4) не превышает 77–84% (таблица). Заниженный выход циклонейных сополимеров в этом случае можно объяснить тем, что реакция ГФК может развиваться как по механизму межмолекулярной конденсации, так и по внутримолекулярной циклизации. Протекание реакции в двух направлениях при малых длинах линейного силоксанового звена наблюдало ранее в случае взаимодействия 1,5-дихлор-

Выход и вязкость сополимеров с органикло-пентасилоксанными фрагментами в цепи

Полимер	Выход, %	η_{ud} (1%-ный раствор в толуо- ле, 298 К)	Полимер	Выход, %	η_{ud} (1%-ный раствор в толуо- ле, 298 К)
I	77	0,08	I'	79	0,06
II	81	0,13	II'	83	0,08
III	93	0,14	III'	96	0,11
IV	96	0,18	IV'	97	0,14
V	97	0,20	V'	97	0,18
VI	98	0,25	VI'	96	0,23
VII	97	0,32	VII'	98	0,29

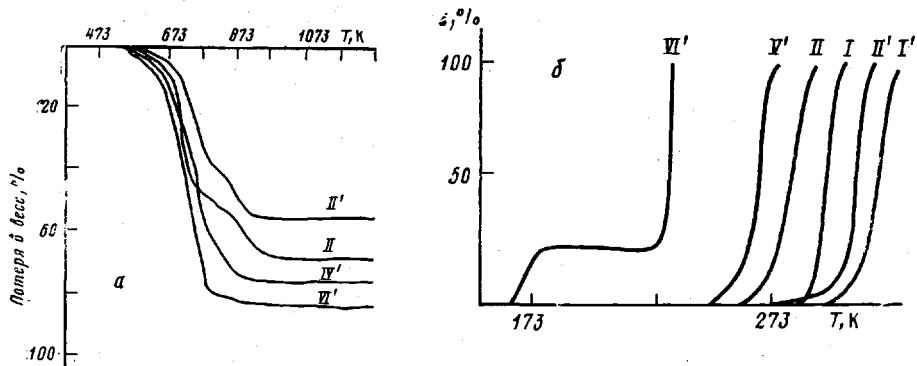
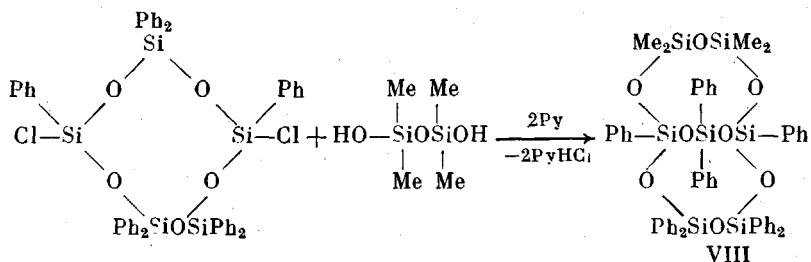


Рис. 2. Термогравиметрические (а) и термомеханические (б) кривые сополимеров:
а — скорость нагревания 5 град/мин, воздух; б — $\sigma = 0,05$ МПа

тексафенилциклотетрасилоксана с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном [4].

Для доказательства протекания реакции в двух направлениях при ГФК 1,5-дихлороктафенилциклопентасилоксана с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном нами проведен анализ продуктов реакции. Полученный конденсат фильтровали, промывали водой для удаления следов солянокислого пиридина и пересаждали метиловым спиртом. Полимерный продукт отделяли от маточника, растворитель из маточника удаляли и получали вязкий маслообразный продукт. В ПМР-спектре продукта, полученного из маточного раствора, соотношение метильных и фенильных протонов составляет 1,00 : 3,62; определенная методом эбулиоскопии ММ составила ~ 1200.

Это свидетельствует о том, что выделенный продукт может образовываться только при реакции внутримолекулярной циклизации. Для подтверждения полученных данных нами осуществлен встречный синтез — проведено взаимодействие 1,5-дихлороктафенилпентасилоксана с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном в присутствии пиридина в 5%-ном растворе в абсолютном толуоле



Разгонкой реакционной смеси получен 1,1,3,3,5,7,7,9-октафенил-11,11,13,13-тетраметилбициклооктасилоксан (VIII) с $T_{\text{кип}}=583-588$ К (при 4,33 гПа), который идентифицирован на основе элементного анализа, ММ, ИК- и ПМР-спектров. Для соединения VIII найдено, %: С 62,40; Н 5,13; Si 19,42; $M=1060$. $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{Si}_7\text{O}_8$. Вычислено, %: С 62,40; Н 5,20; Si 19,60; $M=1000$.

В ПМР-спектре обнаружен синглет для метильных протонов при 0,26 м.д. Кроме того, рассчитанное значение соотношения метильных и фенильных протонов $H_{\text{C}_6\text{H}_5} : H_{\text{C}_2\text{H}_5} = 1,00 : 3,33$ хорошо совпадает с найденными значениями $H_{\text{C}_6\text{H}_5} : H_{\text{C}_2\text{H}_5} = 1,00 : 3,40$.

Как видно, при синтезе сополимеров с циклопентасилоксановыми фрагментами в цепи в случае короткоцепных олигодиметилсилоксанов процесс протекает как с образованием бициклических соединений — продуктов внутримолекулярной циклизации, так и сополимеров с органоциклопентасилоксановыми фрагментами в цепи.

Синтезированные сополимеры с циклопентасилоксановыми фрагментами

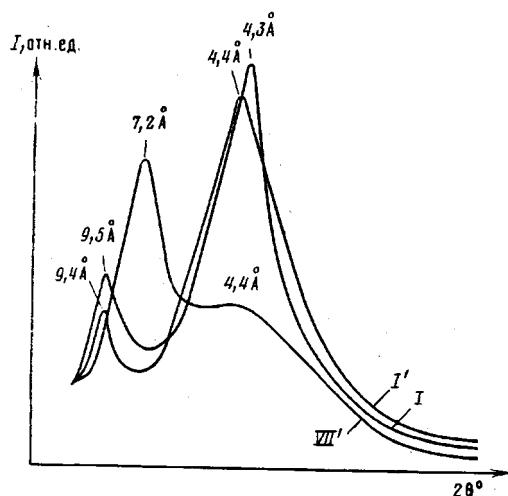


Рис. 3. Дифрактограммы сополимеров I, I' и VII'

ми в цепи — твердые или вязкие, прозрачные, слегка опалесцирующие вещества, хорошо растворимые в обычных органических растворителях.

В ИК-спектрах сополимеров в области $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, характерной для асимметричных валентных колебаний связей Si—O—Si наблюдается дублетное расщепление с максимумом при 1050 cm^{-1} , доказывающее наличие органоциклопентасилоксановых фрагментов в цепи. В спектрах присутствуют также полосы поглощения, характерные для связей Si—Ph (1435 cm^{-1}) и связей Si—Me (1275 cm^{-1}).

В ПМР-спектре сополимера IV' в силоксановом звене ($n=8$) присутствует синглет для метильных протонов, подтверждающий образование циклонинейного сополимера с регулярным расположением циклопентасилоксановых фрагментов в силоксановой цепи. Кроме того, найденные значения соотношений метильных и фенильных протонов хорошо совпадают с рассчитанными значениями, свидетельствуя о том, что реакция протекает по вышеуказанной схеме и находится в соответствии с работой [5].

Термогравиметрические исследования синтезированных сополимеров показали (рис. 2, a), что с увеличением длины линейного диметилсилокснового фрагмента увеличиваются потери веса.

Однако видно, что введение в диметилсилоксановую цепь органоциклопентасилоксановых фрагментов повышает температуру начала потери веса по сравнению с линейными диметилсилоксановыми полимерами [6–8]. Сравнительный анализ термоокислительной стабильности сополимеров с циклопентасилоксановыми фрагментами с сополимерами, содержащими органоциклогексасилоксановые фрагменты [2], показал, что сополимеры с органоциклопентасилоксановыми фрагментами в цепи более термостойкие.

Термомеханические исследования синтезированных сополимеров (рис. 2, б) показали, что с увеличением длины диметилсилокснового фрагмента в ряду n от 2 до 40 T_c меняется от 298 К до температуры стеклования ПДМС 150 К. Обнаружено, что при замене метильного радикала на фенильный в органоциклопентасилоксане T_c увеличивается на 283 К (рис. 2, б). Следует отметить, что примерно такая же зависимость наблюдается и в случае сополимеров с циклогексасилоксановыми фрагментами в цепи [2].

Проведено рентгенографическое исследование сополимеров с циклопентасилоксановыми фрагментами в цепи. Как видно из рис. 3, при малой длине гибкого диметилсилокснового фрагмента ($n=2$) достигается максимальное значение межплоскостного расстояния d_1 , величина которого меняется от $d_1=9,4\text{--}9,5$ ($n=2$, R=Me, Ph) до $7,2\text{ \AA}$ ($n=51$). Значение $d_1=7,2\text{ \AA}$ при $n=51$ равняется межплоскостному расстоянию, характерному для ПДМС [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андрисанов К. А., Ногайдели А. И., Слонимский Г. А., Левин В. Ю., Макарова Н. Н., Кеачев Ю. П., Мукбаниани О. В.* Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 359.
2. *Мукбаниани О. В., Меладзе С. М., Хананашвили Л. М.* Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 4, с. 250.
3. *Коява Н. А., Мукбаниани О. В., Хананашвили Л. М.* Журн. общ. химии, 1981, т. 51, № 1, с. 130.
4. *Андрисанов К. А., Ногайдели А. И., Макарова Н. Н., Мукбаниани О. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 6, с. 1388.
5. *Bostik E. E.* Amer. Chem. Soc., 1969, v. 10, № 2, p. 877.
6. *Pathnode W., Wilcock D. F.* J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 3, p. 356.
7. *Hunter M. J., Hyde J. F., Warrick E. L., Eletcher H. J.* Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 4, p. 667.
8. *Андрисанов К. А., Папков В. С., Жданов А. А., Якушкина С. Е.* Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 2030.
9. *Андрисанов К. А., Конопнов Л. М., Цванкин Д. Я.* Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 5, с. 320.

Тбилисский государственный
университет

Поступила в редакцию
7.X.1983

CYCLOLINEAR ORGANOSILOXANE COPOLYMERS HAVING ORGANOCYCLOPENTASILOXANE FRAGMENTS IN THE CHAIN

Mukbaniiani O. V., Koyava N. A., Khananashvili L. M.

Summary

By the reaction of heterofunctional condensation of 1,5-dihydroxy-(dichloro)-1,5-dimethyl-(diphenyl)hexaphenylcyclopentasiloxanes with α,ω -diamino-(dihydroxy)dimethylsiloxanes cyclolinear organosiloxane copolymers having the regular distribution of organocyclopentasiloxapentasiloxane fragments in the dimethylsiloxane chain have been synthesized. The rate of heterofunctional condensation was found to depend both on the steric effect and inductive effect of boarding radicals at the silicon atoms in the siloxane unit. For short dimethylsiloxane components the reaction was shown to proceed following both the mechanism of intermolecular condensation and intramolecular cyclization. The thermooxidative stability was studied and thermomechanical and X-ray studies of synthesized copolymers were performed.