

## (ФЕНИЛЭТИЛ)МЕТИЛДИМЕТИЛПОЛИСИЛОКСАНЫ

Жданов А. А., Игнатъева Г. М., Карпова И. В.,  
Одинец В. А.

Известно, что один из методов синтеза полиорганосилоксанов с различными заместителями у атома кремния — гетерофункциональная поликонденсация [1]. Эта реакция особенно удобна для синтеза полимеров с регулируемым распределением различных заместителей кремния в силоксановой цепи.

В настоящей работе исследовали взаимодействие  $\alpha, \omega$ -дигидроксидолиго-(фенилэтил)метилсилоксанов с  $\alpha, \omega$ -дихлор-полидиметилсилоксанами. Исходные  $\alpha, \omega$ -дихлорполидиметилсилоксаны были получены взаимодействием гексаметилциклотрисилоксана с диметилдихлорсиланом в присутствии безводного хлорного железа или расщеплением октаметилциклотетрасилоксана гидроокисью калия или натрия [2] с последующей обработкой реакционной смеси диметилдихлорсиланом [3].

$\alpha, \omega$ -Дихлорполи(фенилэтил)метилдихлорсилана получали частичным гидролизом (фенилэтил)метилдихлорсилана по известной методике [4], а  $\alpha, \omega$ -дигидроксиполи(фенилэтил)метилсилоксаны — гидролизом соответствующих хлорсилоксанов [4].

Гетерофункциональную поликонденсацию проводили в бензольном растворе. Течение реакции контролировали по количеству выделяющегося в ходе реакции HCl (в случае отсутствия акцептора HCl) или по изменению вязкости реакционной среды (в случае использования пиридина для связывания HCl).

При проведении гетерофункциональной поликонденсации (ГФК) в отсутствие акцептора выход сополимеров не превышал 15–20%, а их вязкость была невелика, что соответствует данным, приведенным в литературе относительно синтеза циклолинейных полидиметилсилоксанов [5]. Такое течение реакции ГФК, вероятно, можно объяснить тем, что образующийся HCl катализирует гомоконденсацию  $\alpha, \omega$ -дигидроксидолиго-силоксановых олигомеров, в результате чего выделяется вода и начинается ряд побочных процессов, приводящих к исключению из реакционной среды исходных компонентов реакции.

Нарушается стехиометрическое соотношение компонентов в реакционной смеси, а это приводит к образованию продуктов, обогащенных либо диметилсилокси-, либо (фенилэтил)метилсилокси-группами. Пропускание инертного газа в ходе ГФК с целью удаления HCl из реакционной среды практически не влияет на выход сополимера и его состав. Образуются продукты, элементный состав которых не соответствует ожидаемому. Чтобы по возможности исключить побочные процессы и увеличить глубину протекания реакции, ГФК проводили в присутствии пиридина. Использование акцептора позволило увеличить выход сополимеров с 15–20 до 60–75%.

Были получены хорошо растворимые в органических растворителях слабо опалесцирующие каучукоподобные вещества или высоковязкие жидкости с удельной вязкостью 1%-ного раствора 0,3–0,9. Полимеры очищали двухкратным переосаждением из бензольного раствора метанолом и сушили до постоянного веса при 60 град/665 Па.

Как видно из таблицы, элементный состав и соотношение интегральных интенсивностей протонов метильных и фенильных заместителей в синтезированных сополимерах достаточно близки к расчетным независимо от ММ исходных олигомеров, взятых в реакцию ГФК. Это подтверждает существование заданной последовательности (фенилэтил)метилсилокси- и диметилсилоксифрагментов в молекуле сополимера.

Вязкостные характеристики, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что при использовании в ГФК более низкомолекулярных  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлорполидиметилсилоксановых олигомеров образуются сополимеры более низкой ММ.

Из данных динамического ТГА следует, что с увеличением содержания модифицирующих (фенилэтил)метилсилоксигрупп в макромолекулах уменьшается термоокислительная стабильность. Так, полимер, содержащий 3 мол. % (фенилэтил)метилсилоксигрупп, теряет 5% своего веса при 400°, а для полимера с 14 мол. % модифицирующих групп те же потери веса наблюдаются уже при 300°.

Температура стеклования синтезированных сополимеров зависит от содержания модифицирующих групп в молекуле сополимера и от коли-

Состав и свойства (фенилэтил)метилдиметилполисилоксанов

Мольное соотношение ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SiO}$ ): [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiO}$ ]	Элементный состав *, %			$T_c^\circ$	Соотношение интегральных интенсивностей протонов метильных и фенильных радикалов *	$[\eta]$ (бензол, 20°), дл/г	Температура (°C) на начала распада, по данным ТГА
	C	H	Si				
100 : 3	34,5/34,3	8,1/8,4	36,6/36,8	-125	—	0,95	400
100 : 4	35,2/35,7	8,1/8,0	36,0/35,2	-120	30,6/29,7	0,85	400
100 : 8	36,4/36,0	8,0/7,9	34,7/35,3	-110	15,5/16,7	0,66	370
50 : 3	36,3/36,1	8,0/8,3	35,4/35,1	-120	20,6/20,0	0,61	380
50 : 4	36,4/36,9	8,0/7,8	34,7/34,3	-115	—	0,63	370
50 : 8	41,1/40,5	7,9/7,5	32,4/32,6	-105	8,1/8,6	0,53	350
30 : 3	38,4/38,3	8,0/8,2	34,1/33,9	-110	12,6/12,3	0,43	350
30 : 4	40,0/39,5	8,0/8,1	33,1/33,4	-95	—	0,35	330
25 : 3	39,4/39,3	8,0/7,9	33,5/33,4	-90	10,6/10,4	0,43	320
25 : 4	41,1/41,2	7,9/7,9	32,4/32,2	-90	—	0,31	300

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

чества диметилсилоксигрупп между ними. Во всех случаях увеличение длины полидиметилсилоксанового фрагмента в сополимере приводит к сдвигу  $T_c$  в область более низких температур вплоть до  $T_c$  чистого полидиметилсилоксана. Так, например, самая низкая  $T_c = -125^\circ$  наблюдается у сополимера, в котором расстояние между модифицирующими группировками составляет 100 диметилсилоксизвеньев, а самая высокая  $T_c = -90^\circ$  — у сополимеров с расстоянием между модифицирующими группировками 25 диметилсилоксизвеньев. Причем сополимеры, содержащие между модифицирующими (фенилэтил)метилсилоксановыми фрагментами 30 и 25 диметилсилоксизвеньев, не проявляют тенденции к кристаллизации, а термомеханическая кривая образцов с большим числом диметилсилоксизвеньев между модифицирующими фрагментами аналогична кривой чистого полидиметилсилоксана, что согласуется с литературными данными, приведенными для полидиметилсилоксанов, модифицированных дифенилсилоксигруппами [6].

В реакционную колбу помещали 100 г (0,456 моля) (фенилэтил)метилдихлорсилана в 100 мл толуола, смесь нагревали до 80–85° и при интенсивном перемешивании вводили в течение 2 ч раствор 9,2 мл (0,11 моля) пиридина в 4,1 г (0,228 моля) воды. Далее смесь охлаждали до 20°, фильтровали от солянокислого пиридина, удаляли растворитель, а кубовый остаток перегоняли под вакуумом. В результате получили 29,1 г (34,2%) 1,3-дихлор-1,3-ди-(фенилэтил)-1,3-диметилдихлорсилана с т. кип. 200–205° 67 Па,  $n_D^{20}$  1,5248,  $d_4^{20}$  1,1055. Найдено, %: C 56,41; H 6,23; Si 14,23; Cl 18,75.  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Si}_2\text{OCl}_2$ . Вычислено, %: C 56,37; H 6,30; Si 14,65; Cl 18,50. Далее отогнали 17,6 г (21%) 1,5-дихлор-1,3,5-три-(фенилэтил)-1,3,5-триметилтрисилоксана с т. кип. 230–235° 67 Па,  $n_D^{20}$  1,5286,  $d_4^{20}$  1,1002. Найдено, %: C 59,28; H 6,33; Si 15,45; Cl 12,99.  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Вычислено, %: C 59,20; H 6,62; Si 15,38; Cl 12,96. Из остатка отогнали

7,5 г (8,8%) 1,7-дихлор-1,3,5,7-тетра-(фенилэтил)-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксана с т. кип. 265–271°/67 Па,  $n_D^{20}$  1,5305,  $d_4^{20}$  1,0952. Найдено, %: С 60,26; Н 7,01; Si 15,20; Cl 9,64.  $C_{36}H_{48}Si_4O_3Cl_2$ . Вычислено, %: С 60,72; Н 6,79; Si 15,78; Cl 9,96.

В реакционную колбу помещали 23 г (0,06 моля) 1,3-дихлор-1,3-ди-(фенилэтил)-1,3-диметилдисилоксана в 50 мл абсолютного толуола, нагревали до 50° и при перемешивании вводили раствор 2,37 г (0,03 моля) пиридина и 10,2 г (0,015 моля) 1,7-дигидрокси-1,3,5,7-тетра-(фенилэтил)-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксана в 50 мл толуола в течение 1 ч. Смесь охлаждали, фильтровали, из фильтрата отгоняли растворитель и избыток 1,3-дихлор-1,3-ди-(фенилэтил)-1,3-диметилдисилоксана. Получили 18 г 1,15-дихлор-1,3,5,7,9,11,13,15-окта-(фенилэтил)-1,3,5,7,9,11,13,15-октаметилоктасилоксана.

Найдено, %: С 62,74; Н 6,81; Si 15,95; Cl 5,25.  $C_{72}H_{98}Si_8O_7Cl_2$ . Вычислено, %: С 63,16; Н 7,07; Si 16,41; Cl 5,18.

В реакционную колбу помещали 9 г бикарбоната натрия в 50 мл эфира и 0,12 мл воды. В течение 30 мин вводили 10 г (0,018 моля) 1,5-дихлор-1,3,5-три-(фенилэтил)-1,3,5-триметилтрисилоксана в 25 мл серного эфира при 20°. Реакционную смесь перемешивали до прекращения выделения  $CO_2$ , затем реакционную смесь фильтровали, от фильтрата отгоняли растворитель, а кубовый остаток доводили до постоянного веса; получили 8,6 г (93,4%) 1,3-дигидрокси-1,3,5-три-(фенилэтил)-1,3,5-триметилтрисилоксана. Найдено, %: С 63,25; Н 7,40; Si 16,25; ОН 6,65.  $C_{27}H_{38}Si_3O_4$ . Вычислено, %: С 63,47; Н 7,49; Si 16,49; ОН 5,89.

Из 15 г 1,7-дихлор-1,3,5,7-тетра-(фенилэтил)-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксана получили 12,8 г (90,2%) 1,7-дигидрокси-1,3,5,7-тетра-(фенилэтил)-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксана. Найдено, %: С 65,7; Н 7,36; Si 15,90; ОН 24,95.  $C_{36}H_{50}Si_4O_5$ . Вычислено, %: С 65,10; Н 7,46; Si 16,64; ОН 5,03. Аналогично из 10 г 1,15-дихлор-1,3,5,7,9,11,13,15-окта-(фенилэтил)-1,3,5,7,9,11,13,15-октаметилоктасилоксана получено 8,1 г (87,5%) 1,15-дигидроксиоктасилоксана. Найдено, %: С 65,72; Н 7,32; Si 16,48; ОН 2,55.  $C_{72}H_{98}Si_8O_8$ . Вычислено, %: С 64,99; Н 7,41; Si 16,87; ОН 2,51.

**Гетерофункциональная поликонденсация.** В реакционную колбу помещали 3,5 г  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлорполидиметилсилоксана (Cl 1,78%) и 0,6 г  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиполи(фенилэтил)-метилсилоксана (ОН 4,95%) с 0,14 мл пиридина в 1,2 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь помещали в термостатированную баню при 75°. Ход реакции контролировали по изменению вязкости 1%-ного раствора продукта ГФК в бензоле при 25°. По окончании реакции продукт растворяли в 15 мл бензола, промывали водой и переосаждали метанолом. Получили 3,1 г полимера с удельной вязкостью 0,63. Состав сополимера определяли с помощью элементного анализа и ЯМР-спектров. ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре с рабочей частотой 60 МГц, эталон – тетраметилсилан. Данные элементного анализа и некоторые свойства этого и других сополимеров, полученных ГФК, приведены в таблице.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Соколов Н. Н., Хрусталева Е. Н. Журн. общ. химии, 1956, № 4, т. 26, с. 1102.
2. Hyde J. F. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 9, p. 2166.
3. Андрианов К. А., Жданов А. А., Одинец В. А., Карпова И. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 10, с. 2238.
4. Wu T. C., Hirt C. A. J. Organomet. Chem., 1968, v. 11, № 1, p. 17.
5. Андрианов К. А., Ногайдели А. И., Макарова Н. Н., Мукбаниани О. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 6, с. 1388.
6. Andrianov K. A., Stonimskii G. L., Zhdanov A. A., Levin V. Yu., Godovskii Yu. K. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 1, p. 23.

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

Поступила в редакцию  
6.III.1985