

ЛИТЕРАТУРА

1. Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Чиффери А., Уорда И. Л.: Химия, 1983.
2. Shimada T., Zachariades A. E., Watts M. P. C., Porter R. S. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, p. 1309.
3. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980.
4. Баранов А. О., Ерина Н. А., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 4, с. 900.
5. Баранов А. О., Левин В. П., Перепечко И. И., Прут Э. В., Ерина Н. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 5, с. 1151.
6. Sakurada I., Kaji K. J. Polymer Sci. C, 1970, v. 31, p. 57.
7. Ениколопян Н. С., Жорин В. А., Крючков А. Н., Никольский В. Г., Прут Э. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 6, с. 1392.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28.II.1985

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР В ОРГАНИЧЕСКОМ РАДИКАЛЕ

Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И.,
Ле Нгог Кхань, Мамаева И. И., Твердохлебова И. И.,
Павлова С.-С. А.

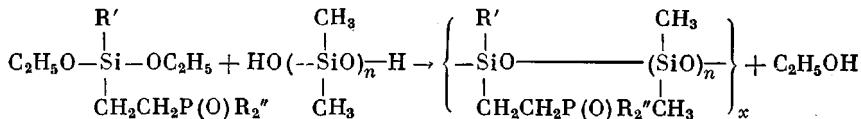
Ранее было показано [1], что при поликонденсации метил[3-(дифенилфосфорил)пропил]диэтоксисилана с α, ω -диоксиполидиметилсилоксантами образуются фосфорсодержащие линейные ПДМС.

Синтезировав ряд новых алкил(арил){2-[диалкил(арил)фосфорил]-этил}диалкоксисиланов с различными заместителями как у атома кремния, так и у атома фосфора [2], мы продолжили исследования в настоящей работе.

Интересно было изучить, как меняются свойства полимеров в зависимости от взятых в поликонденсацию алкил(арил){2-[диалкил(арил)фосфорил]этил}диэтоксисиланов, а также от длины используемого α, ω -диоксиполидиметилсилоксана.

С этой целью проведена поликонденсация метил[2-(диэтилфосфорил)-этил]диэтоксисилана с α, ω -диоксиполидиметилсилоксантами с $n=4, 9, 25$ и 60 (табл. 1 полимеры 1–4), поликонденсация α, ω -диоксиполидиметилсилоксана с $n=40$ с фосфорсодержащими алкил(арил)диэтоксисиланами, имеющими различные радикалы у атома кремния (полимеры 5–9), в табл. 1 и, наконец, поликонденсация метил{2-[диалкил(арил)фосфорил]-этил}диэтоксисиланов с различными радикалами у атома фосфора и α, ω -диоксиполидиметилсилоксаном $n=25$ (полимеры 10–12).

Поликонденсацию проводили при эквимольном соотношении исходных компонентов и $100^\circ/300$ Па. Реакция протекает по схеме



Полимеры 1–4: $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$; $n=4, 9, 25, 60$.

Полимеры 5–9: $\text{R}'=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 ; $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$; $n=40$.

Полимеры 10–12: R' = CH₃; R'' = C₂H₅, n-C₃H₇, C₆H₅; n = 25.

В ходе реакции улавливали этиловый спирт и определяли изменение удельной вязкости 1%-ного раствора полимера в толуоле. Процесс поликонденсации заканчивали по достижении постоянного значения удельной вязкости, при этом полимеры сохраняли растворимость, а их состав по данным элементного анализа и в некоторых случаях по данным ПМР-спектров соответствовал приведенному на схеме (табл. 1).

Так как синтезированные полимеры по своему строению близки к ПДМС, представляло интерес провести исследование такого типа поли-

Таблица 1

Некоторые свойства синтезированных полимеров
(Время конденсации 65 ч)

Поли- мер, №	<i>n</i> в исход- ном диоле	R'	R''	[η] дл/г	$\frac{1}{M_w}$	$\frac{1}{M_n}$	Кисло- родный индекс	Элементный анализ **, %			
								Si	P	C	H
1	4	CH ₃	C ₂ H ₅	0,09 *	—	—	—	7,32	38,18	8,51	
								6,56	38,13	8,68	
2	9	CH ₃	C ₂ H ₅	0,16 *	—	—	26,5	32,23	3,61	34,86	8,41
								32,63	3,61	34,97	8,28
3	25	CH ₃	C ₂ H ₅	0,17 *	—	—	28,0	35,73	1,47	33,84	8,28
								35,65	1,52	33,43	8,18
4	60	CH ₃	C ₂ H ₅	0,33 *	—	—	34,0	36,91	0,69	32,76	8,17
								36,91	0,67	32,94	8,04
5	40	CH ₃	C ₂ H ₅	0,12	288	307	—	36,20	0,94	32,93	8,26
								36,42	0,98	33,12	8,15
6	40	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0,12	306	307	—	36,31	0,93	33,49	8,28
								36,26	0,98	33,49	8,28
7	40	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	0,17	509	468	—	35,75	0,91	33,51	8,48
								36,10	0,97	33,58	8,20
8	40	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	0,10	272	247	—	35,91	0,86	33,92	8,03
								35,94	0,97	33,81	8,23
9	40	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	0,18	564	502	—	35,63	1,02	34,50	8,09
								35,72	0,96	34,35	8,06
10	25	CH ₃	C ₂ H ₅	0,16	467	435	27,0	34,80	1,46	32,60	8,10
								35,65	1,52	33,43	8,18
11	25	CH ₃	n-C ₃ H ₇	0,10	298	247	27,5	34,86	1,80	33,62	8,23
								35,17	1,50	34,20	8,20
12	25	CH ₃	C ₆ H ₅	0,23	735	674	—	33,71	1,20	—	—
								34,05	1,45		

* Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в толуоле.

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

меров гидродинамическими методами и полученные результаты сравнить с аналогичными характеристиками, полученными ранее для ПДМС. Для исследования нами выбран полимер 9 (табл. 1), представляющий собой продукт конденсации фенил[2-(диэтилфосфорил)этил]диэтоксисилана и α, ω-диоксиполидиметилсилоксана с *n* = 40. Мы полагали, что именно этот полимер должен иметь наиболее существенные различия в свойствах исследуемого ряда полимеров и ПДМС, если таковые имеются.

Этот полимер был расфракционирован на 13 фракций методом экстрагирования коацервата при 25° из системы бензол — метанол. Для каждой фракции были измерены [η] в вискозиметре с висячим уровнем при 25° и *M_w* методом светорассеяния на фотогониодиффузометре фирмы «Fica» в толуоле. Инкремент показателя преломления *dn/dc* = -0,09. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Уравнение Марка — Куна — Хаувинка, полученное нами на основании экспериментальных данных, имеет вид $[\eta] = 2,259 \cdot 10^{-5} \bar{M}_w^{0.83}$. Параметры a и K в этом уравнении практически совпадают с гидродинамическими параметрами, полученными для ПДМС [3]. Такая корреляция экспериментальных результатов дает возможность сделать вывод о том, что гидродинамические свойства такого ряда полимеров можно описать моделью гауссового непроницаемого клубка.

Таким образом, модификация ПДМС введением фосфорсодержащих заместителей к 2,5% звеньев практически не влияет на гидродинамические свойства растворов полимеров. Поэтому для остальных нефракциониро-

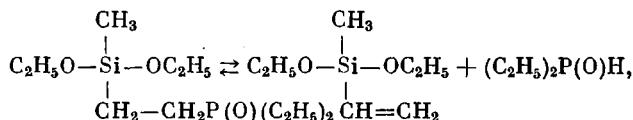
Таблица 2
Результаты фракционирования полимера 9

Фракция, №	Весовая доля фракций W_i	ΣW_i	$[\eta] \cdot 10^2, \text{ см}^3/\text{г}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$
1	0,1070	0,0535	0,15	404
2	0,0860	0,1500	0,16	269
3	0,1391	0,2625	0,17	466
4	0,0607	0,3624	0,18	368
5	0,0738	0,4297	0,20	551
6	0,0902	0,5117	0,24	693
7	0,1241	0,6188	0,28	—
8	0,0724	0,7171	0,29	808
9	0,0443	0,7755	0,38	1010
10	0,0768	0,8360	0,42	1430
11	0,0610	0,9045	0,43	1520
12	0,0430	0,9569	0,59	1670
13	0,0412	0,9990	0,70	2700

нированных полимеров 5–12 были измерены $[\eta]$, \bar{M}_w и рассчитаны \bar{M}_n по уравнению Марка — Куна — Хаувинка, полученному нами (табл. 1). Хорошее соответствие между найденными и рассчитанными результатами позволяет использовать это уравнение для быстрого определения ММ.

Коэффициент полидисперсности исследованного образца (полимер 9) равен 1,42. Такое отличие коэффициента полидисперсности от теоретического значения для поликонденсационных полимеров обусловлено потерей низкомолекулярных фракций при фракционировании. Это доказано сопоставлением значений $[\eta]$, измеренных до фракционирования и рассчитанных по данным фракционирования. Значение $[\eta]$ исследованного образца, полученное из кривой фракционирования, составляет 0,28; измеренное значение $[\eta]$ равно 0,18.

При поликонденсации α, ω -диоксиполидиметилсилоксанов с алкил-(арил)диэтоксисиланами, содержащими фосфор в органическом радикуле, как правило, образуются растворимые линейные полимеры. Но в некоторых случаях образуются нерастворимые продукты. Причиной этого, вероятно, является наличие в реакционной смеси диэтилфосфиноксида (ДЭФО), так как было установлено, что при нагревании α, ω -диоксиполидиметилсилоксана при 100°/300 Па в присутствии ДЭФО через 20 ч образуется спицкий полимер. Причиной появления ДЭФО в реакционной смеси (он был обнаружен в летучих продуктах наряду с этиловым спиртом и алкилвинилидиэтоксисиланом с помощью ГЖХ), вероятно, является то, что при 100° и остаточном давлении 300 Па наряду с поликонденсацией протекает следующая реакция:



и в тех случаях, когда в летучих содержание ДЭФО составляет >5% (10–15%) можно наблюдать образование спиральных полимеров.

Определение температуры стеклования показало, что практически во всех случаях она близка к температуре стеклования линейного ПДМС (-123°), т. е. наличие гетерозвеньев не влияет на температуру стеклования.

Были проведены термогравиметрические исследования полученных полимеров. Оказалось, что с изменением расстояния между вводимыми в

цепь ПДМС гетерозвеньями $\text{CH}_3\overset{|}{\text{Si}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ температуры 10%-ной

потери в весе зависят от расстояния между гетерозвеньями только при небольших n ; при $n \geq 25$ температуры 10%-ной потери не изменяются и лежат в области 350° .

Изучение термической деструкции образцов 5 и 9 методом динамического ТГА на электронных термовесах фирмы «Setaram» в токе аргона при скорости нагревания 5 град/мин с одновременным хроматографическим анализом газообразных продуктов деструкции показало, что температура 10%-ной потери в весе для обоих полимеров равна 375° ; при 400° наблюдается выделение H_2 и к этому времени образцы теряют $\sim 15\%$ веса. При 410 – 415° в продуктах разложения появляется метан, причем количество выделяющихся H_2 и CH_4 невелико. При 590 – 600° образцы практически полностью «выгорают».

Исследования полимеров в условиях термоокисления показало, что температура до 10%-ной потери веса зависит от природы радикала у атома кремния в гетерозвене: при $R=\text{C}_2\text{H}_5$ она равна 270° , при $R=n\text{-C}_3\text{H}_7$ – 340° , при $R=n\text{-C}_4\text{H}_9$ – 350° . Замена радикала у атома фосфора в гетерозвене не влияет на температуру 10%-ной потери в весе (полимеры 10–12).

Таким образом, в результате термогравиметрических исследований установлено, что введение 0,7–1,5% фосфора не влияет на термические свойства ПДМС-полимеров; увеличение содержания фосфора до 3,6% понижает температуру разложения.

Алкил(арил){2-[диалкил(арил)фосфорил]этил}диэтоксисилианы $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{R}'\overset{|}{\text{Si}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2''$ получены по методике работы [2]. Ниже приведены их константы.

R'	Me	Et	$n\text{-Pr}$	$n\text{-Bu}$	Ph	Me	Me
R''	Et	Et	Et	Et	Et	$n\text{-Pr}$	Ph
$T_{\text{кип}}$	131–132	142–143	145–147	145–147	187	158–161	$T_{\text{пл}}=72^\circ$
p (Па)	133	133	200	133	200	200	

α , ω -Диоксиполидиметилсилоксаны получены по методике работы [4]. $T_{\text{кип}}$ ($^\circ\text{C}$) для продукта с $n=4$ составляло 111–114/133 Па, $[\text{OH}] = 9,6\%$, с $n=9$ 159–160/260 Па, $[\text{OH}] = 4,5\%$; олигомеры с $n=25,40$ и 60 вакуумировали до постоянного веса: при $n=25$ $[\text{OH}] = 1,78\%$, при $n=40$ $[\text{OH}] = 1,3\%$; при $n=60$ $[\text{OH}] = 0,43\%$.

ЛИТЕРАТУРА

- Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 36.
- Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 1, с. 183.
- Takimoto H., Forbes C., Landerlager R. J. Appl. Polymer Sci., 1961, v. 5, № 14, p. 153.
- Андреанов К. А., Астахин В. В., Пыжов В. И. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, № 12, с. 2243.

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

Поступила в редакцию
5.III.1985