

ПМФА положение полос поглощения можно связать с наличием свернутых и распрямленных конформеров соответственно. В случае более упорядоченной системы наблюдается низкочастотное положение этой полосы поглощения. Для всех изученных соединений (табл. 1 и 3) имеющиеся в указанной области полосы претерпевают низкочастотный сдвиг при переходе от раствора к блочному аморфному состоянию данного полимера. Это может быть связано с некоторым развертыванием цепей полимеров, сопровождающим процесс их высаживания.

Для полиамидокислотных растворов в амидных растворителях характерно присутствие полос поглощения с частотами 737 и 757 см⁻¹, интенсивность которых резко уменьшается с проведением реакции циклодегидратации. В указанном интервале частот отсутствуют полосы поглощения, ответственные за колебания бензамидных группировок, и отнесение поглощения в области 740 и 760 см⁻¹, вероятно, следует искать в ионизованных формах СОО⁻ группировок.

Таким образом, присутствие ряда полос поглощения в спектральной области 1000–700 см⁻¹ позволяет решать задачи не только структурного типа, но и вопросы аналитических измерений, например при определении концентрации ПА и ПАК систем в аprotонных растворителях, состава сополимеров, механической смеси гомополимеров или изучать механизм циклодегидратационных реакций при получении полиимидов из соответствующих полиамидокислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А. А., Краснов Е. П., Степаньян А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 386.
2. Шаблыгин М. В., Пахомов П. М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 386.
3. Шаблыгин М. В., Белоусова Т. А., Никитина О. А., Бондарева Л. В., Бондаренко О. А., Волохина А. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1229.
4. Иовлева М. М., Платонов В. А., Милькова Л. П., Бандурян С. И., Иванова Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 431.
5. Шаблыгин М. В., Белоусова Т. А., Куличихин В. Г., Платонов В. А., Калмыкова В. Д., Панков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 942.
6. Пахомов П. М., Новак И. И., Шаблыгин М. В., Корсуков В. Е. // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 43. № 2. С. 253.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
9.VI.1986

УДК 541.64:547.1'128:532.77

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ СВЯЗИ $\text{Si} \cdots \text{O} \cdots \text{Si}$ В ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАХ К ФЕНОЛАМ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ И БЛОКЕ

Твердохлебова И. И., Шитиков В. К., Аббасов Г. У.,
Суткевич О. И., Сергеев В. А.

Проблема изыскания путей получения фенолокремнийорганических олигомеров и полимеров и определения их химической устойчивости обусловлена тем, что такие олигомеры и изделия на их основе сравнительно легко перерабатываются, обладают высокой механической прочностью наряду с рядом свойств, присущим кремнийорганическим соединениям — термическая стойкость, высокие диэлектрические свойства.

В настоящее время имеются обширные публикации о способностях си-

локсановой связи к расщеплению фенолами в присутствии щелочей и кислот [1–3]. В работах [2, 3] указывается, что в присутствии щелочей и спиртов фенолы с гексаалкилдисилоксанами не реагируют. На способность связи —Si—O—Si— расщепляться фенолами в присутствии сильных кислот указывалось в работе [3]. Авторы этой работы осуществили расщепление гексаметилдисилоксана фенолом, изомерами крезола и диоксидифенила, 4-хлорфенолом. Наилучшими кислотными катализаторами для этих систем оказались ароматические сульфокислоты, серная кислота и хлористый цинк.

Вопрос о возможности расщепления силоксанов силанолами, силоксанолами и тем более фенолами в отсутствие катализатора, как отмечается

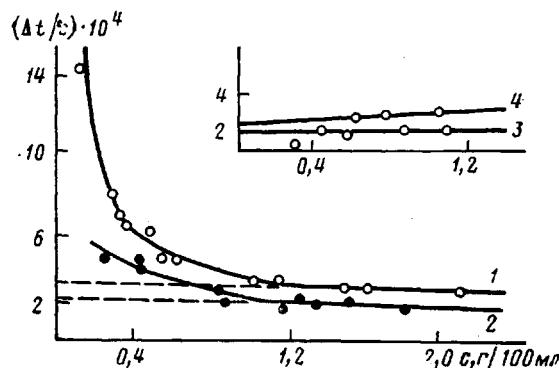


Рис. 1. Зависимости $\Delta t/c$ от c для ПДМС в бензole: 1 – исходный ПДМС-1; 2 – ПДМС-1 после прогревания с гидрохиноном в бензole (опыт в колбе); 3 – ПДМС-1 (в гептане); 4 – ПДМС-4 (в гептане)

в обзорной работе [1], до сих пор не обсуждался. Поэтому мы провели исследование устойчивости связи —Si—O—Si— к действию фенолов в отсутствие катализатора с использованием прецизионного эбулиографа ЭП-75 и химически инертных растворителей (бензола, гептана).

Применение прецизионного эбулиографа позволило проводить реакции и одновременно изучать изменение M_n в реагирующей системе в очень разбавленном растворе ($<2\%$). Выбор растворителей для оценки M_n полиорганосилоксанов представлял определенные трудности ввиду того, что при подаче раствора полимера по насосу Коттреля в эбулиографе растворы полиорганосилоксанов, а именно ПДМС, пенятся. Это можетискажать истинное значение M_n , особенно в области низких концентраций ($<0,5\%$), что хорошо видно из рис. 1 (кривые 1 и 2). Поэтому в качестве растворителя для системы полиорганосилоксаны – фенолы выбрали бензол, в котором хорошо растворимы полимеры и частично фенолы, но раствор при кипении пенится, и гептан, в котором хорошо растворимы полимеры, плохо растворяется гидрохинон, но раствор практически не пенится при его подаче по насосу Коттреля (рис. 1 (кривые 3 и 4)). Бензол и гептан перед измерением тщательно очищали и осушали.

M_n измеряли как до M_{n0} , так и после M_n введения фенолов в реакционную систему в эбулиографе.

Исследования показали, что фенол и резорцин медленно растворяются даже в бензоле и установление значения $\Delta t/c$ – разницы в температуре кипения растворов Δt при различных концентрациях с фенолом и резорцином – требуют нескольких часов. Кроме того, фенол частично возгоняется при кипении в эбулиографе. Поэтому все исследования проводили в основном с использованием свежеперекристаллизованного гидрохинона.

Для реакции с гидрохиноном брали четыре образца ПДМС, при получении которых инициаторами служили соединения: trimетилсиланолят калия (ПДМС-1), три-

метилсиланоляттетраметиламмония (ПДМС-2), графит калия С₈К (ПДМС-3) и NaOH (ПДМС-4). ПДМС-1 – ПДМС-3 – лабораторные образцы. ПДМС-1 переосаждали из бензола метанолом и концы блокировали обработкой триметилхлорсиланом. ПДМС-4 – промышленный образец, у которого концы не блокированы.

Кроме того, исследовали взаимодействия с гидрохиноном полифенилметилсилоксанов (ПФМС-1 – ПФМС-4) – лабораторных образцов с блокированными концевыми группами. ПФМС-2 – ПФМС-4 – узкие фракции, ПФМС-1 – нефракционированный образец. Для получения ПФМС в качестве инициатора применяли триметилсиланолят калия. Олигофенилэтоксисилоксан (ОФЭС) – промышленный образец марки ФЭС-50.

Взаимодействие полиоргансилоксанов с гидрохиноном в растворе проводили в эбуллиографе и в колбе с обратным холодильником при температуре кипения растворителя. Для образцов в блоке реакцию осуществляли при 150°. Для очистки ПДМС-1

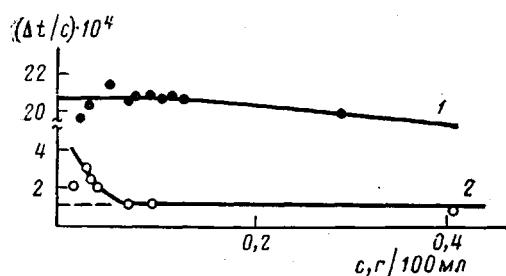


Рис. 2

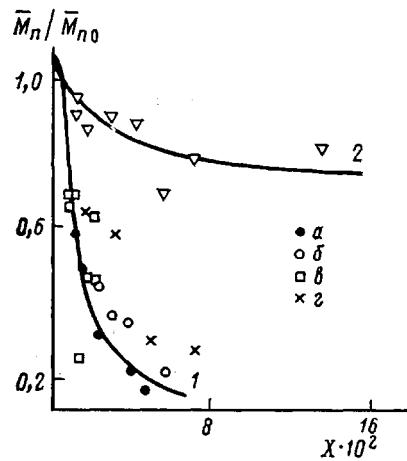


Рис. 3

Рис. 2. Изменения $\Delta t/c$ в зависимости от концентрации с азобензолом (1) и гидрохиноном (2) в бензоле

Рис. 3. Изменения \bar{M}_n/\bar{M}_{n0} для образцов, растворенных ПДМС в бензоле в зависимости от мольного содержания гидрохинон/звено полимера X (опыт в эбуллиографе): 1 – теоретическая кривая, 2 – ПФМС; точки нанесены для ПДМС-1 (а), ПДМС-2 (б), ПДМС-3 (в), ПДМС-4 (г)

от гидрохинона (после синтеза в колбе) использовали неоднократное переосаждение полимера из раствора в бензоле метанолом и последующее растворение ПДМС в гептане.

Характеристики азобензола, гидрохинона и олигооргансилоксанов до и после их взаимодействия с гидрохиноном в бензоле и в блоке приведены в таблице и на рис. 1–3.

Для определения полноты растворения гидрохинона в бензоле при кипении раствора в эбуллиографе были установлены значения $\Delta t/c$ при концентрации раствора от 0,02 до 0,4 г/100 мл. Продолжительность определения при каждой концентрации 1 ч. Полученные значения для гидрохинона сравнили с аналогичными данными по азобензолу в бензоле. Из рис. 2 видно, что в среднем за 1 ч эксперимента растворяется $\frac{1}{5}$ часть гидрохинона. Эти данные использовали при расчете теоретической кривой \bar{M}_n/\bar{M}_{n0} (1 моль гидрохинона на 1 моль звена полимера).

О характере взаимодействия ПДМС, ПФМС и ОФЭС с гидрохиноном в бензоле в отсутствие катализатора судили по данным, приведенным на рис. 3 и в таблице. Результаты, полученные при взаимодействии гидрохинона с полимерами в гептане, не обсуждаем в связи с малой величиной полученных $\Delta t/c$, что обусловлено малым количеством гидрохинона, которое растворилось в гептане.

**Характеристики исследованных олигофенилэтоксисилоксанов
(взаимодействие с гидрохиноном)**

Метод синтеза	Среда, °	Время синтеза, ч	$\bar{M}_{n0} \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_n / \bar{M}_{n0}	$X \cdot 10^4$, моли
В эбулиографе	Бензол, 80	1	0,94	0,92	0,98	72
		3	0,94	15,0	16,0	312
		4,5 **	0,94	4,8	5,1	3060
В колбе, раствор	Бензол, 80	1	0,94	0,91	0,96	214
В колбе, блок	150	1	0,87	1,725	1,98	2
	130	1,33 ***	0,94	1,76	1,87	5550
	150	0,5	0,94			

* Содержание гидрохинона на звено полимера.

** Взаимодействие с резорцином.

*** Реакция проведена в присутствии борной кислоты (10 мол.%).

На рис. 3 показано изменение \bar{M}_n / \bar{M}_{n0} ПДМС после и до их взаимодействия с гидрохиноном в бензole в эбулиографе. Данные эксперимента сравнивали с расчетным значением \bar{M}_n / \bar{M}_{n0} , исходя из веса вступившего в реакцию гидрохинона и полимера, если предположить, что протекает только реакция взаимодействия гидрохинона и полимера или в растворе присутствует растворенный полимер и гидрохинон, но реакция взаимодействия не произошла. Расчет проводили согласно соотношению

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum \omega_i}{\sum (\omega_i / M_i)} = \frac{\omega_{пл} + \omega_{rx}}{(\omega_{пл} / M_{исх} + \omega_{rx} / M_{rx})},$$

где $\omega_{пл}$ и ω_{rx} — вес в граммах полимера и гидрохинона соответственно, введенных в реакцию, M_{rx} — ММ гидрохинона, равная 110.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о том, что при взаимодействии гидрохинона с ПДМС ($\bar{M}_n = 8,7 \cdot 10^3$) в бензole отклонения экспериментально полученных от расчетных значений \bar{M}_n / \bar{M}_{n0} несущественны (рис. 3) и не могут служить достоверным подтверждением разрыва связи $-Si-O-Si$. Изменения \bar{M}_n / \bar{M}_{n0} ПФМС (рис. 3) можно объяснить наличием или образованием в полимере разветвленных макромолекул.

При идентификации продуктов реакции ПДМС-1 ($\bar{M}_n = 4,3 \cdot 10^3$) с гидрохиноном в бензole при опыте в колбе были выделены как высокомолекулярный полимер с $\bar{M}_n = 4,6 \cdot 10^3$ (до 70%), олигомерный продукт (2% с $\bar{M}_n = 760$), так и остатки непрореагировавшего гидрохинона (черного цвета) с $\bar{M}_n = 124$ (вероятно, со следами мономера и димера).

При взаимодействии ПДМС с гидрохиноном в блоке, в широком диапазоне соотношений моль гидрохинона/моль звена полимера (от 0,015 до 0,074) изменений \bar{M}_n вообще не наблюдается.

Исследование характера изменения \bar{M}_n / \bar{M}_{n0} при взаимодействии ОФЭС с гидрохиноном в растворе и в блоке показало (таблица), что для ОФЭС возможными являются реакции по связи $-Si-O-Si$ и реакции, в результате которых происходит разветвление макромолекул. К образованию разветвленных макромолекул может приводить фенолиз боковых этоксильных групп, что и имеет место в нашем случае при большом количестве гидрохинона и увеличении продолжительности реакции.

Взаимодействие ОФЭС с гидрохиноном в блоке требует высоких температур (130 — 150°), длительного времени и присутствия в качестве инициатора борной кислоты. Так, в присутствии борной кислоты и $0,2$ мг гидрохинона возрастает \bar{M}_n , что может быть связано с образованием разветвленных макромолекул (таблица).

К более резкому увеличению \bar{M}_n , т. е. протеканию реакций сшивания, приводит введение в реакционную систему в блоке вместо гидрохинона $0,034$ моля борной кислоты и $0,0034$ моля карбонилметилметилдиэтилоксисилана. Резкое снижение \bar{M}_n ОФЭС, т. е. разрыв связи

$$-\text{Si}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}-\text{Si}-$$

наблюдается при введении в реакционную систему в блоке вместо гидрохинона $0,0058$ молей борной кислоты и $0,29$ моля октафторпентанола.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при взаимодействии ПДМС с гидрохиноном в растворе и в блоке в отсутствие катализатора реакции не происходит существенных изменений M_n полимеров. Взаимодействие ОФЭС с гидрохиноном в растворе и в блоке в отсутствие катализатора увеличивает \bar{M}_n , что обусловлено образованием разветвленных макромолекул в результате фенолиза боковых этоксильных групп.

Кроме того, исследования показали, что использование эбуллиографа для оценки характера протекающих в растворе реакций является перспективным методом для изучения процессов синтеза полимеров. Следует учитывать, что при измерении \bar{M}_n ПДМС, бензол в качестве растворителя возможно использовать только для установления относительного изменения \bar{M}_n , ввиду нелинейности зависимости $\Delta t/c$ от c в области низких концентраций. Это обусловлено тем, что раствор при подаче по насосу Коттреля в эбуллиографе пенится. Лучшим растворителем для определения \bar{M}_n ПДМС является гептан (рис. 1) и ацетон.

Авторы выражают благодарность А. А. Жданову и Б. Г. Завину за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Милишкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск, 1976.
2. Воронков М. Г. Гетеролитические реакции расщепления силоксановых связей. М., 1961.
3. Воронков М. Г., Шибарова З. И. // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. № 5. С. 1955.

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

Поступила в редакцию
11.VI.1986