

© 1990 г. М. Г. Карчадзе, Р. Ш. Ткешелашвили,
Л. М. Хананашвили, О. В. Мукбаниани

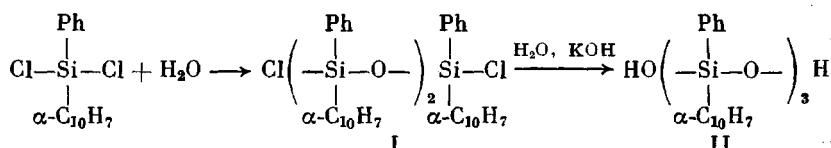
БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С ФЕНИЛ- α -НАФТИЛСИЛОКСАНОВЫМИ БЛОКАМИ В ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЦЕПИ

Гомофункциональной конденсацией 1,5-дигидрокси-1,3,5-трифенил-1,3,5-три- α -нафтилтрисилоксана в различных условиях синтезированы соответствующие α,ω -дигидроксифенил- α -нафтилсилоксаны с разной степенью полимеризации. Гетерофункциональной конденсацией последних с α,ω -бис-(диметиламино)диметилсилоксанами получены и охарактеризованы блок-сополимеры с фенил- α -нафтилсилоксановыми блоками в диметилсилоксановой цепи. При определенных длинах фенил- α -нафтилсилоксановых и диметилсилоксановых фрагментов в цепи проявляются блочные свойства сополимеров.

В литературе отсутствуют сведения о блок-сополимерах с фенил- α -нафтилсилоксановыми блоками в диметилсилоксановой цепи.

С целью синтеза олигофенил- α -нафтилсилоксанных блоков нами изучена реакция гомофункциональной конденсации 1,5-дигидрокси-1,3,5-трифенил-1,3,5-три- α -нафтилтрисилоксана (II) в различных условиях.

исходный продукт II был получен частичным гидролизом фенил- α -нафтилхлорсулана в эфире с последующим гидролизом 1,5-дихлор-1,3,5-трифенил-1,3,5-три- α -нафтилтрисилоксана (I) в различных условиях.

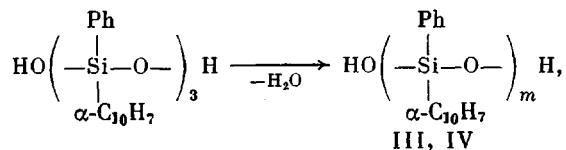


Соединение II после перекристаллизации из смеси толуола и гексана (1 : 3) представляет собой кристаллический продукт светло-коричневатого цвета.

В ПМР спектре соединения II присутствует уширенный сигнал протонов групп Si—OH с хим. сдвигом в области 2,6–3,2 м.д.

Гомофункциональную конденсацию соединения II проводили в различных растворителях как в присутствии неуравновешивающего катализатора (активированный уголь), так и без него при температуре кипения применяемых растворителей.

Гомофункциональная конденсация трисилоксана II во всех случаях протекает по схеме



где $m=6$ (III) и 9 (IV).

На глубину гомофункциональной конденсации существенное влияние оказывают условия реакции.

При проведении реакции без катализатора и в среде кипящего толуола образуется α,ω -дигидроксифенил- α -нафтилсиликсан со средней степенью полимеризации $m=6$ (III), в то время как гомофункциональная конденсация в присутствии активированного угля (7 вес.%) в кипящем толуоле и в ДМФ в отсутствие катализатора протекает более глубоко и приводит к образованию олигомера со степенью полимеризации $m=9$ (IV).

Таблица 1

Некоторые характеристики и выход соединений I—IV *

| Соединение | Выход, % | $T_{\text{пл}}^{\circ}$ | Молекулярная масса | |
|------------|----------|-------------------------|--------------------|-----------|
| | | | найдено | вычислено |
| I | 46 | 68–70 | 840 | 799 |
| II | 48 | 45–47 | 749 | 762 |
| III | 74 | 62–63 | 1493 | 1506 |
| IV | 72 | 75–76 | 2236 | 2250 |

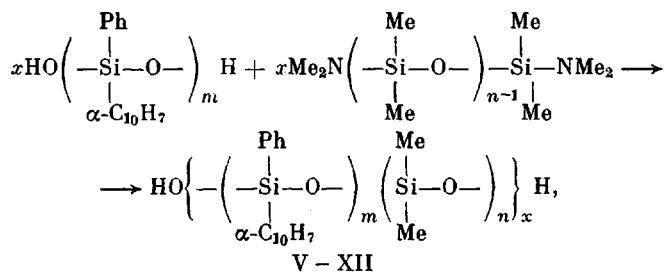
* Элементный состав соединений I—IV близок к вычисленному для соответствующих формул.

Олигомеры III и IV после их переосаждения из толуольного раствора тексаном являются светло-коричневыми порошкообразными продуктами, хорошо растворимыми в органических растворителях.

Состав и строение соединений I—IV установлены элементным анализом, определением молекулярных масс (табл. 1) и ИК-спектроскопией.

В ИК-спектрах соединений II—IV наблюдаются характерные полосы поглощения для связей Si—O—Si (1030 — 1100 см^{-1}), Si—C₆H₅ (1430 см^{-1}), C—H (2900 — 3000 см^{-1}), CH=CH (3045 см^{-1}) и Si—OH (3300 — 3500 см^{-1}).

Синтез блок-сополимеров осуществляли гетерофункциональной конденсацией (ГФК) α,ω -дигидроксифенил- α -нафтилсилоксанов III и IV с α,ω -бис-(диметиламино)диметилсилоксанами при эквивалентном соотношении исходных компонентов



где при $m=6$ $n=4$ (V), 9 (VI), 20 (VII), 38 (VIII) и при $m=9$ $n=4$ (IX), 9 (X), 20 (XI), 38 (XII).

Реакцию ГФК олигомеров III и IV с α,ω -бис-(диметиламино)диметилсилоксантами проводили как в блоке, так и в растворе с одновременным продуванием азотом для удаления диметиламина, а на завершающей стадии продукт реакции вакуумировали до постоянной вязкости.

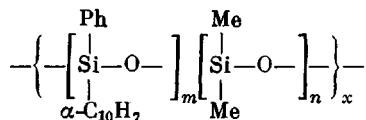
Полученные блок-сополимеры являются светло-коричневыми твердыми продуктами, хорошо растворимыми в обычных органических растворителях: $\eta_{\text{уд}}=0,14$ — $0,24$.

Дробным фракционированием блок-сополимера VII из толуольного раствора метанолом было получено пять фракций близкого состава; значение $\eta_{\text{уд}}$ 1%-ного раствора в толуоле высокомолекулярной фракции равно 0,19 (ее весовая доля $\sim 34\%$), а наиболее низкомолекулярной — 0,11 ($\sim 10\%$).

В ПМР-спектре блок-сополимера IX присутствует синглетный сигнал метильных групп с хим. сдвигом 0,233 м.д., что свидетельствует о чередовании блоков и находится в соответствии с работой [1].

В ИК-спектрах блок-сополимеров присутствуют полосы поглощения, характерные для связей Si—Me, Si—Ph, C—H и CH=CH в области 1265, 1430, 2900—3000 и 3045 см^{-1} соответственно, а также полосы поглощения, характерные для асимметричных валентных колебаний Si—O—Si связи в области 1030—1100 см^{-1} .

Таблица 2

Выход, η_{ud} и температуры 10%-ной потери в весе блок-сополимеров

| Блок-со-полимер | <i>m</i> | <i>n</i> | Выход, % | η_{ud} 1%-ного раствора в толуоле | Температуры 10%-ных потерь в весе, °C |
|-----------------|----------|----------|----------|---|---|
| IV | 6 | 4 | 873 | 0,147 | — |
| V | 6 | 9 | 85,8 | 0,152 | 390 |
| VII | 6 | 20 | 88,2 | 0,166 | 375 |
| VIII | 6 | 38 | 88,8 | 0,173 | 370 |
| IX | 9 | 4 | 89,2 | 0,149 | — |
| X | 9 | 9 | 89,8 | 0,161 | 440 |
| XI | 9 | 20 | 90,3 | 0,184 | 415 |
| XII | 9 | 38 | 91,4 | 0,200 | — |

Выход, значения η_{ud} и температуры 10%-ной потери в весе синтезированных блок-сополимеров приведены в табл. 2.

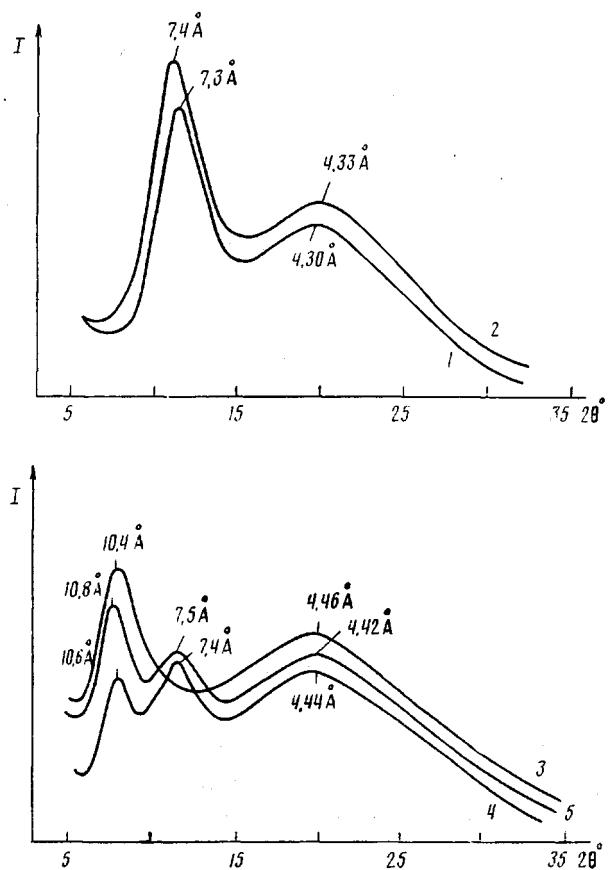
Термогравиметрические исследования показали, что полученные блок-сополимеры характеризуются повышенной термоокислительной стабильностью по сравнению с ПДМС: 10%-ные потери в весе у них наблюдаются при 370–440° (табл. 2), причем с увеличением доли фенил- α -нафтилсилоксановых блоков в цепи термоокислительная стабильность блок-сополимеров закономерно возрастает. Это согласуется с выводом о том, что введение более жестких звеньев в ПДМС-цепь препятствует циклической деполимеризации [2, 3].

Из дифрактограмм блок-сополимеров видно (рисунок), что в зависимости от значения *m* и *n* проявляется их блочная структура. В случае *m*=6 при любом значении длины диметилсилоксанового фрагмента в блок-сополимерах наблюдается дифракционный максимум d_1 в области 7,2–7,4 Å (рисунок, кривые 1, 2). Следовательно, эти сополимеры являются однофазными системами. С увеличением длины фенил- α -нафтилсилоксанового блока (*m*=9) в зависимости от длины диметилсилоксанового звена на дифрактограммах (рисунок, кривые 3–5) появляются несколько дифракционных максимумов. При *m*=9 и *n*=4 наблюдается максимальное значение межплоскостного расстояния $d_1=10,4$ Å. С увеличением длины диметилсилоксанового звена до *n*=20 и выше на дифрактограммах имеется два дифракционных максимума — в области $d_1=10,6$ –10,8 Å, характеризующий межплоскостное расстояние между фенил- α -нафтилсилоксановыми фрагментами, и в области $d_1'=7,4$ –7,5 Å, характеризующий межплоскостное расстояние в ПДМС [4] (рисунок, кривые 3–5).

Таким образом, в блок-сополимерах XI (*n*=20) и XII (*n*=38) проявляется двухфазная структура, обусловленная блочной природой сополимеров.

1,5-Дихлор-1,3,5-трифенил-1,3,5-три- α -нафтилтрисилоксан получали по описанной методике [5] частичным гидролизом фенил- α -нафтилдихлорсилана в эфирной среде. После отгонки эфира остаток разгоняли под вакуумом, собирая фракцию с т. кип. 287–293°/1,33 Па, полученный продукт I затем закристаллизовался.

Синтез 1,5-дигидрокси-1,3,5-трифенил-1,3,5-три- α -нафтилтрисилоксана. В колбу загружали 11,5 г NaOH, 288 г дистилированной воды и 288 мл диэтилового эфира. При температуре –10...–12° прикалывали раствор 115 г соединения I в 150 мл сухого эфира. Эфирный слой промывали водой



Дифрактограммы блок-сополимеров VII (1), VIII (2), IX (3), XI (4) и XII (5)

до нейтральной реакции и сушили безводным Na_2SO_4 . Полученный вязкий продукт переосаждали из толуольного раствора гексаном. Получено 52,6 г (48 % от теории) соединения II.

Гомофункциональная конденсация соединения II. В колбу помещали 17 г соединения II и 15 мл толуола. Смесь кипятили 20 ч с ловушкой Дина-Старка. Растворитель отгоняли, продукт отвакуумировали до постоянного веса. После перекристаллизации из толуольного раствора гексаном получили 12 г порошкообразного соединения III.

В аналогичных условиях проводили конденсацию соединения II в растворе в ДМФА. Получали порошкообразный продукт IV.

17 г соединения II, растворенного 15 мл толуола и 1 г активированного угля кипятили 20 ч с ловушкой Дина — Старка. Продукт реакции отфильтровывали, растворитель отгоняли и после перекристаллизации из толуольного раствора гексаном получали 12 г олигомера IV.

Синтез блок сополимеров. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником, трубкой для продувания сухого газа, загружали 2,1437 г олигомера III, 0,5238 г 1,7-бис-(диметиламино)диметилсилоxсана и 5 мл абс. толуола (для создания гомогенной системы). Смесь подключали к вакууму, температуру повышали до 120—150° и продолжали нагревание до постоянной вязкости. Полимер переосаждали из толуольного раствора метанолом. Получили 2,3 г полимера V.

Остальные типовые реакции ГФК дигидроксидиорганосилюксанов в α,ω -бис-(диметиламино)диметилсилоxсанами проводили по указанной выше методике.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20.

Термоокислительную стабильность полимеров исследовали на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин. Дифрактограммы снимали на приборе УРС-50ИМ, съемку проводили без фильтра; угловая скорость 1 град/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bostick E. E.* // Polymer Preprints. 1969. V. 10. № 2. P. 877.
2. *Thomas T. H., Kendrich T. C.* // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 3. P. 537.
3. *Папков В. С.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979. 391 с.
4. *Жданов А. А., Завин Б. Г., Рабкина А. Ю., Левин В. Ю.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 327.
5. *Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Ключкова Т. А., Куамина Т. М., Бочкарев В. Н.* // Журн. общ. химии. 1976. Т. 45. № 10. С. 2229.

Тбилисский государственный
университет

Поступила в редакцию
15.03.90

УДК 541(64+49+183.12)

© 1990 г. Ю. Р. Колесник, А. В. Голощапов, И. В. Коваль,
А. П. Греков

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОЛИГОВИОЛОГЕНОРГАНОСИЛОКСАНА С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

В зависимости от условий реакции поли-N,N'-1,3-бис-(метилен)тетраметилдисилокси-4,4'-дипиридилийдихлорид с полиакриловой кислотой образуют комплексы различного состава. Повышение ионной силы растворов вызывает разрушение комплексов. Способность виологеновых групп переходить в возбужденное катион-радикальное состояние при облучении УФ-светом определяется свойствами противоионов.

Интерес к синтезу интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) вызван протеканием процессов, не имеющих аналогии у модельных низкомолекулярных соединений [1, 2]. Изучение их свойств приближает к пониманию биологического действия функциональных полиэлектролитов [3], межфазных процессов адсорбции [4]. В ряде случаев образование ИПЭК из смеси полиэлектролитов сопровождается избирательным взаимодействием макромолекул с гидрофобными фрагментами [3].

В связи с этим поставлена цель исследовать реакцию водорастворимого кремнийорганического поликатиона (КОП) — поли-N,N'-1,3-бис-(метилен)-тетраметилдисилокси-4,4'-дипиридилийдихлорида с полиакриловой кислотой (ПАК) и оценить способность дипиридилиевых групп переходить в возбужденное состояние при облучении в составе ИПЭК.

ПАК синтезировали по методике [5], $\bar{M}_n=1 \cdot 10^6$, $[\eta]=0,17$ дл/г, $\bar{P}_1=-1400$; использовали КОП, полученный в работе [6], $M_n=7000$, $\bar{P}_2=18$. Во всех экспериментах применялись растворы полимеров концентрацией 0,005 осново-моль/л. Изменение pH контролировали ламповым потенциометром ЛПМ-60М со стеклянным электродом, оптическую плотность измеряли на приборе МФМ-69. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре SE/X-2543 при 300 К в изопропанольных растворах. ИК-спектры записывали в таблетках с KBr на спектрометре «Specord IR-75».

При титровании растворов ПАК блокирующим полимером наблюдали падение pH системы (рис. 1), очевидно, за счет выделения HCl, до соот-