

УДК 541.64:547.1'128

© 1991 г. О. В. Мукбаниани, В. А. Ачелашвили, В. Ю. Левин,  
Л. М. Хананашвили

**АРИЛЕНЦИКЛОСИЛОКСАНОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ  
И БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

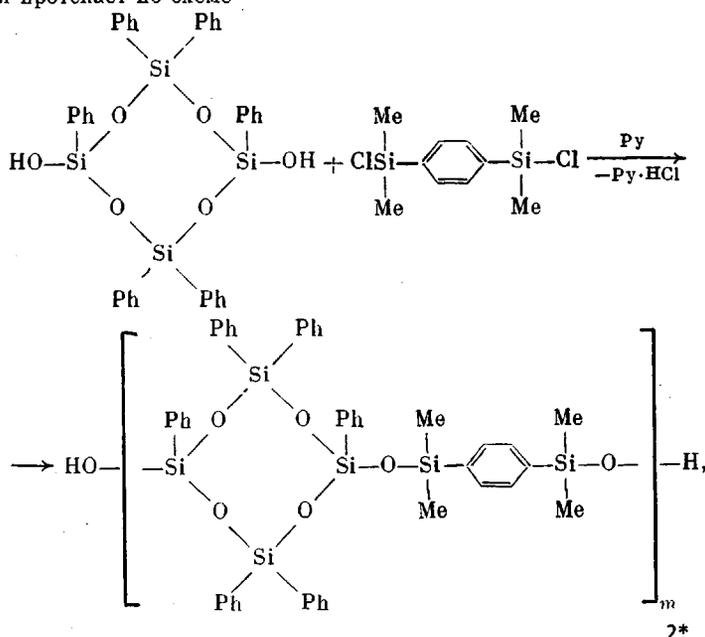
Реакцией гетерофункциональной поликонденсации *n*-*bis*-(диметилхлорсилил)бензола с 1,5-дигидроксигексафенилциклотетрасилоксаном при разном мольном соотношении исходных компонентов в присутствии пиридина синтезированы  $\alpha,\omega$ -дигидроксиариленициклоксилоксановые олигомеры с различной степенью полимеризации. Полученные олигомеры были использованы в гетерофункциональной поликонденсации с  $\alpha,\omega$ -дихлор- или  $\alpha,\omega$ -*bis*-(диметиламино)диметилсилоксанами, в результате чего синтезированы ариленциклоксилоксан-диметилсилоксановые блок-сополимеры типа  $(AB)_mC_n$ . Установлено, что при определенных длинах ариленциклоксилоксанового и диметилсилоксанового фрагментов реализуется двухфазная структура, т. е. проявляются блочные свойства сополимеров.

В литературе отсутствуют сведения об ариленциклоксилоксановых блок-сополимерах типа  $(AB)_mC_n$ . Удобным методом синтеза подобных сополимеров с чередованием ариленциклоксилоксановых блоков и диметилсилоксановых цепей является реакция гетерофункциональной конденсации (ГФК).

С целью синтеза сополимеров, состоящих из ариленциклоксилоксановых и линейных диметилсилоксановых блоков, в качестве исходных соединений были использованы  $\alpha,\omega$ -дигидроксиариленициклотетрасилоксаны.

Синтез  $\alpha,\omega$ -дигидроксиариленициклотетрасилоксанов нами осуществлен реакцией ГФК *n-bis*-(диметилхлорсилил)бензола, полученного по методике [1], с 1,5-дигидроксигексафенилциклотетрасилоксаном при мольном соотношении исходных компонентов соответственно 1 : 0,9; 1 : 0,95 и 1 : 1. Процесс проводили в 60–70%-ном растворе безводного толуола в присутствии акцептора HCl-пиридина при температуре кипения растворителя.

Реакция протекает по схеме



Физико-химические характеристики и выход  $\alpha,\omega$ -дигидроксиариленициклоксилосанов

Олигомер	Выход, %	$T_{пл}^{\circ}$	$\eta_{уд}$ 1%-ного раство- ра в толуоле при 25°	ОН, %		$M^*$	
				найдено	вычисле- но	найдено	вычисле- но
I	76,2	55-61	0,046	1,06	0,98	3 320	3 466
II	80,8	61-65	0,041	0,62	0,65	5 484	5 190
III	85,3	63-68	0,058	0,27	0,25	13 619	13 792

\* Определена эбуллиметрическим методом.

где  $m=4$  (I), 6 (II), 16 (III.)

Соотношение исходных компонентов оказывает влияние на глубину ГФК. При эквимольном соотношении глубина ГФК достигает максимального значения.

Полученные олигомеры после промывки водой и пересаживания из толуольного раствора метанолом имеют желтый или светло-коричневый цвет и хорошо растворимы в различных органических растворителях.

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики и выход синтезированных олигомеров.

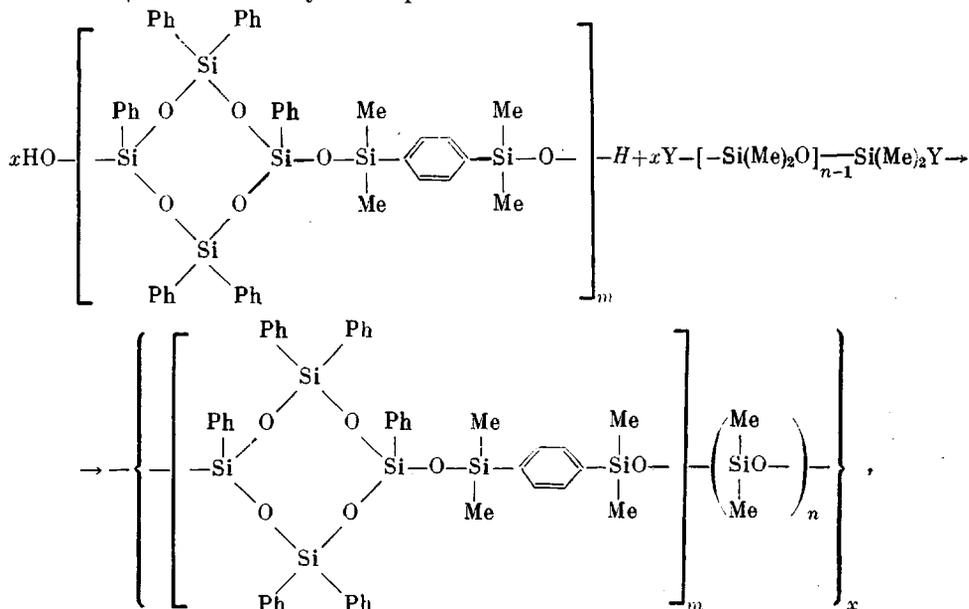
В ИК-спектрах синтезированных олигомеров наблюдается максимум при  $1030\text{ см}^{-1}$ , характерный для асимметричных валентных колебаний связей Si—O—Si в циклотетрасилоксановом кольце. Найден также полосы поглощения для связи Si—Ph при  $1000$  и  $1435\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения при  $820\text{ см}^{-1}$  принадлежит *para*-замещенному бензолъному кольцу. Максимум при  $1275\text{ см}^{-1}$  относится к группам Si—Me, а широкая полоса в области  $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии ассоциированных групп Si—OH; интенсивность этой полосы уменьшается при увеличении степени полимеризации олигомеров.

Из термogrавиметрических исследований ариленциклоксилосановых олигомеров следует (рис. 1), что 5%-ные потери веса для олигомеров I и II происходят при  $430\text{--}450^{\circ}$ ; основной процесс деструкции протекает в области  $500\text{--}700^{\circ}$ , а в области  $800^{\circ}$  потери веса запределиваются. Конечные потери веса для олигомеров II и I составляют 53 и 70% соответственно.

На дифрактограмме олигомера II (рис. 2) наблюдается два дифракционных максимума:  $d_1=9,93\text{ \AA}$ , характеризующий межцепное расстояние в аморфном олигомере, и  $d_2=4,60\text{ \AA}$ , природа которого, как указано в работе [2], более сложна и отвечает как межцепному, так и внутрицепному порядку.

Реакцией ГФК  $\alpha,\omega$ -дигидроксиариленициклоксилосанов с  $\alpha,\omega$ -дихлорили  $\alpha,\omega$ -*bis*-(диметиламино)диметилсилоксанами были получены ариленциклоксилосан-диметилсилоксановые блоксополимеры типа  $(AB)_mC_n$ . В случае ГФК указанных выше олигомеров с  $\alpha,\omega$ -дихлордиметилсилоксанами реакцию проводили в присутствии пиридина в 60%-ном растворе безводного толуола, а в случае ГФК  $\alpha,\omega$ -дигидроксиариленициклоксилосанов с  $\alpha,\omega$ -*bis*-(диметиламино)диметилсилоксанами — в блоке.

Реакция в обоих случаях протекает по схеме



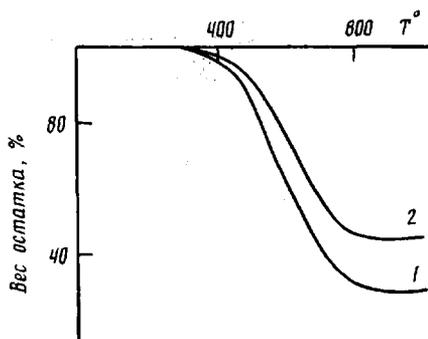


Рис. 1. Термогравиметрические кривые ариленциклотетрасилоксановых олигомеров I (1) и II (2)

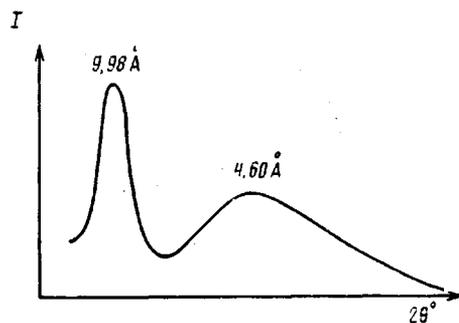


Рис. 2. Диффрактограмма олигомера II

где  $Y=Cl, Me_2N$  (в случае  $n=2, 4$  и  $12$   $Y=Cl$ );  $m=4, n=2$  (IV),  $4$  (V),  $12$  (VI),  $32$  (VII),  $66$  (VIII);  $m=6, n=2$  (IX),  $4$  (X),  $12$  (XI),  $32$  (XII),  $66$  (XIII);  $m=16, n=32$  (XIV),  $38$  (XV),  $66$  (XVI).

В результате были получены прозрачные или слегка опалесцирующие твердые или вязкие (в зависимости от значения  $n$ ) блок-сополимеры с  $\eta_{уд}=0,11-0,32$ , хорошо растворимые в различных органических растворителях. Значения вязкости и выход блок-сополимеров приведены в табл. 2.

В результате фракционирования продукта XI ( $m=6, n=12$ ) получено пять фракций (XI<sup>1</sup>-XI<sup>5</sup>). Сравнение элементного анализа выделенных фракций с элементным анализом исходного полимера показывает, что они мало отличаются друг от друга. Следовательно, при протекании ГФК образуются блок-сополимеры, а не смесь продуктов гомофункциональной конденсации.

Для сополимера IV характеристическая вязкость  $[\eta]$  составляет  $0,15$  дл/г, коэффициент диффузии  $D=10,7 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, коэффициент седиментации  $S=4,0$ , удельный объем  $\bar{v}=0,87$  см<sup>3</sup>/г, инкремент преломления  $dn/dc=0,069$  см<sup>3</sup>/г и  $M_{SD}=38\ 800$  (анализ проводили в бензоле).

Исследована термоокислительная стабильность полученных блок-сополимеров в изотермических условиях при  $300^\circ$ . Как видно из рис. 3, они характеризуются повышенной термоокислительной стабильностью. Потери веса в течение 12 ч для сополимера X составляют 6,5, для V — 7,4, для VI — 9,4 и для сополимера VII — 12%. Следовательно, с увеличением длины линейного диметилсилоксанового звена термоокислительная стабильность сополимеров уменьшается и возрастает с увеличением длины ариленциклосилоксанового фрагмента.

Термогравиметрическое исследование синтезированных блок-сополимеров показало (рис. 4), что начальные потери веса у них наблюдаются в

Таблица 2

Удельная вязкость и выход ариленциклосилоксановых блок-сополимеров

Сополимер	$\eta_{уд}^*$	Выход, %	Сополимер	$\eta_{уд}^*$	Выход, %
IV	0,10	78	XIII	0,31	90
V	0,13	79	XIV	0,24	88
VI	0,17	83	XV	0,26	89
VII	0,22	88	XVI	0,32	90
VIII	0,30	90	XI <sup>1</sup>	0,21	15
IX	0,11	78	XI <sup>2</sup>	0,19	17
X	0,13	79	XI <sup>3</sup>	0,17	23
XI	0,18	84	XI <sup>4</sup>	0,15	26
XII	0,23	88	XI <sup>5</sup>	0,14	19

\* 1%-ного раствора в толуоле при  $25^\circ$ .

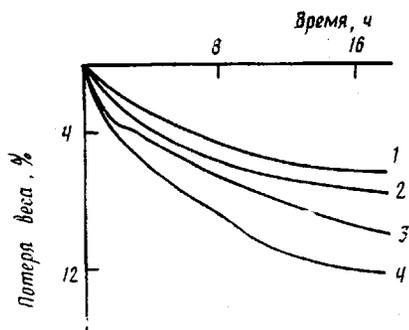


Рис. 3. Потери веса в процессе нагревания на воздухе при 300° блок-сополимеров X (1), V (2), VI (3) и VII (4)

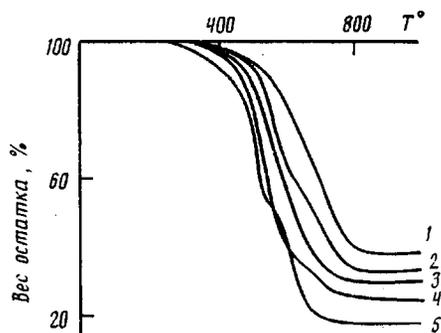


Рис. 4. Термогравиметрические кривые блок-сополимеров XIV (1), IX (2), X (3), XII (4) и XVI (5). Нагревание на воздухе со скоростью 5 град/мин

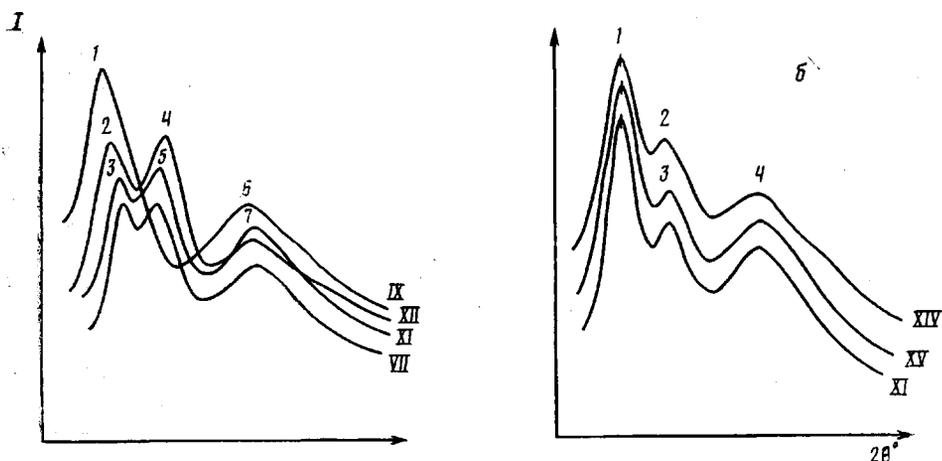


Рис. 5. Дифрактограммы некоторых блок-сополимеров. Значения межплоскостных расстояний, Å: а: 1 - 10,05; 2 - 9,94; 3 - 9,41; 4 - 7,37; 5 - 7,50; б: 1 - 9,83; 2 - 7,69; 3 - 7,56; 4 - 4,55

области 300–350° (кроме сополимера XVI, термоокислительная деструкция которого начинается при 250°), причем с увеличением длины арилендицилосилоксанового фрагмента (от  $m=6$  до  $n=16$ ) возрастает их термоокислительная стабильность.

При малых длинах диметилсилоксанового фрагмента, согласно данным рентгенографическим исследованиям, дифрактограммы сополимеров характеризуются двумя максимумами при  $2\theta=8$  и  $19^\circ$  (рис. 5, а). Основной максимум при  $2\theta=8^\circ$  отвечает межцепному расстоянию  $d_1=10,05$  Å. Характер дифрактограммы свидетельствует о том, что при  $n=2$  полученные сополимеры, по-видимому, являются однофазными системами. При больших длинах диметилсилоксанового фрагмента ( $n=32$  и выше) на дифрактограммах проявляется второй дифракционный максимум ( $d_1'=7,37-7,69$  Å), отвечающий межцепному расстоянию в линейном полидиметилсилоксане (рис. 5). Появление этого максимума свидетельствует о том, что при таких длинах диметилсилоксанового и арилендицилосилоксанового фрагментов происходит фазовое разделение. Следует отметить, что при образовании двухфазной структуры величина  $d_1$  уменьшается от 10,05 (при  $n=2$ ) до 9,41 Å (при  $n=32$ ). Такое уменьшение представляется логичным, так как в случае однофазной структуры  $d_1$  является среднестатистической величиной, характеризующей межцепное расстояние молекул, плотная упаковка которых, по-видимому, затруднена. Поскольку межцепное расстояние в полидиметилсилоксане составляет

$\sim 7,3 \text{ \AA}$ , т. е. существенно ниже, чем в случае однофазного состояния, можно предположить, что уменьшение  $d_1$  при переходе к двухфазному состоянию обусловлено тем, что в случае выделения ариленциклоксилосановых фрагментов в отдельную фазу реализуются условия их отдельной упаковки, что и приводит к уменьшению  $d_1$ . С увеличением длины ариленциклоксилосанового блока ( $m$  от 4 до 16) интенсивность первого дифракционного максимума  $d_1$  при постоянном значении  $n$  закономерно увеличивается (рис. 5, а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Breed D. W., Haggerty W., Balloch F. // *Organ. Chem.* 1960. V. 9. № 25. 1633.
2. Андрианов К. А., Кононов Л. М., Цванкин Д. Я. // *Высокомолек. соед. Б.* 1968. Т. 10. № 5. С. 320.

Тбилисский государственный  
университет им. И. А. Джавахишвили

Поступила в редакцию  
31.01.90

O. V. Mukbaniani, V. A. Achelashvili, V. Yu. Levin,  
L. M. Khananashvili

#### ARYLENECYCLOSILOXANE OLIGOMERS AND BLOCK COPOLYMERS ON THEIR BASIS

##### Summary

$\alpha, \omega$ -Dihydroxyarylenecyclosiloxane oligomers of various degrees of polymerization have been synthesized by heterofunctional polycondensation of *p*-bis-(dimethylchlorosilyl)benzene with 1,5-dihydroxyhexaphenylcyclotetrasiloxane at various molar ratios of initial components in the presence of pyridine. The obtained oligomers were used in heterofunctional polycondensation with  $\alpha, \omega$ -dichloro- or  $\alpha, \omega$ -bis-(dimethylamino)dimethylsiloxanes resulting in synthesis of arylencyclosiloxane-dimethylsiloxane block copolymers of the  $(AB)_m C_n$  type. For definite lengths of fragments the two-phase structure was shown to be realized and the block properties of copolymers were shown to be manifested.