

Хроматограммы получали на жидкостном хроматографе *LC-31* фирмы «Bruker» с УФ-детектором ($\lambda=254$ нм) при комнатной температуре. Элюент — метанол, скорость потока элюента 0,5 мл/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korshak V. V., Teplyakov M. M., Sergeev V. A. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1973, V. 11, № 9, P. 583.
2. Korshak V. V., Teplyakov M. M., Chebotarev V. P. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1973, V. 11, № 9, P. 589.
3. Тепляков М. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 2, С. 344.
4. Urman Y. G., Teplyakov M. M., Alekseev S. G., Khotina I. A., Stonim I. Y., Korshak V. V. // Makromol. Chem. 1984, В. 184, № 1, С. 67.
5. Wirth H. O., Kern W., Schmits E. // Makromolek. Chem. 1963, В. 68, С. 69.
6. Коршак В. В., Тепляков М. М., Каакуридзе Д. М., Чеботарев В. П., Ким В. А., Шапиро Д. А. // Высокомолек. соед. А. 1979, Т. 21, № 7, С. 1601.
7. Дорофеенко Г. Н., Лопатина Н. А. // Химия гетероциклических соединений. 1971, № 2, С. 160.
8. Johns I. B., McElhile E. A., Smith J. O. // J. Chem. and Eng. Date. 1962, V. 7, № 2, Р. 277.
9. Розинов Б. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П., Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974, № 7, С. 1602.
10. Shishkina M. V., Teplyakov M. M., Chebotarev V. P., Korshak V. V. // Makromol. Chem. 1974, В. 175, № 12, С. 3475.
11. Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Коршак В. В., Каакуридзе Д. М., Тепляков М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1975, Т. 17, С. 909.
12. Вайсбергер А., Проксгауз Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
13. Neville R. G., Rosser R. W. // Makromol. Chem. 1969, В. 123, С. 19.
14. Лиознов Б. С., Краснов А. П. Материалы и приборы для испытаний материалов. М., 1971. С. 96.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
04.02.92

УДК 541.64 : 547.245

© 1992 г. О. Э. Шмакова, М. М. Тепляков, И. А. Хотина,
С. Н. Никонова, Б. А. Измайлова, Т. А. Пряхина,
В. М. Котов

ОТВЕРЖДЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРИДСИЛАНОВ

Исследовано отверждение фенилфениленов на основе 4,4'-диацитилдифенилоксида и ацетофенона олигомерным гидридсиланом ГКЖ-94, а также модельные реакции гидроксилирования 4-ацетилдифенилоксида бисгидридсиланами различного строения. Показано, что без катализатора гидросилирование ацетилароматических соединений наиболее полно проходит при 300°, в то время как использование катализатора Спайера позволяет получать термо- и теплостойкие полифенилены при 200°.

Полифенилены на основе ацетилароматических соединений наряду с простотой и технологичностью самого метода их получения обладают комплексом ценных в практическом отношении свойств: высокой тепло-, термо- и радиационной стойкостью в сочетании с уникальной химической стойкостью [1]. При этом на первой стадии синтезируют плавкие и растворимые

олигофенилены с концевыми реакционноспособными ацетильными группами. Процесс получения таких форполимеров представлен схемой в предыдущей статье.

Трехмерные термостойкие полифенилены получают на второй стадии путем отверждения олигофениленов с ацетильными группами при нагревании, однако существенным недостатком этого способа является высокая (400–450°) температура процесса [2]. Применение структурирующих агентов, таких как бисгидридсиланы, в частности 1,2-бис-[гидрид(диметил)силоксиметил]-*o*-карборан (ГСК) [3] или полиорганосилазаны [4], позволяет существенно понизить температуру получения конечных полифениленов по сравнению с термическим отверждением.

С целью поиска наиболее эффективного и доступного сшивающего агента в настоящей работе были исследованы процессы отверждения полифениленов на основе ацетилароматических соединений в присутствии гидридсиликсанов различного строения.

В литературе имеется ряд сведений о взаимодействии гидридсодержащих кремнийорганических соединений с соединениями, содержащими карбонильные и алкиленовые группы [5–9]. Известна реакция бензофенона с трифенилгидридсиланом при 250–270° с образованием силоксанового продукта (60–90%) [5]. При более низких температурах (до 100°) гидросилилирование карбонильных групп происходит только в случае их кислотной или щелочной активации [6] или при использовании комплексных катализаторов на основе переходных металлов группы VIII [7–9]. Так, в работе [9] показано, что гидросилилирование ацетильных соединений (например, ацетофенона) фенилдиметилсиланом в зависимости от условий проведения реакции приводит к образованию силильного или силилвилильного эфиров [9].

Для более детального изучения процесса отверждения первоначально была исследована модельная реакция гидросилилированияmonoацетильного соединения – 4-ацетилдифенилоксида (МА) с учетом возможности протекания в этих условиях термических превращений самого МА. При нагревании МА при 250 и 300° (табл. 1) возможна его конденсация за-

Таблица 1

Взаимодействие 4-ацетилдифенилоксида с гидридсиликсантами различного строения при их массовом соотношении 2 : 1

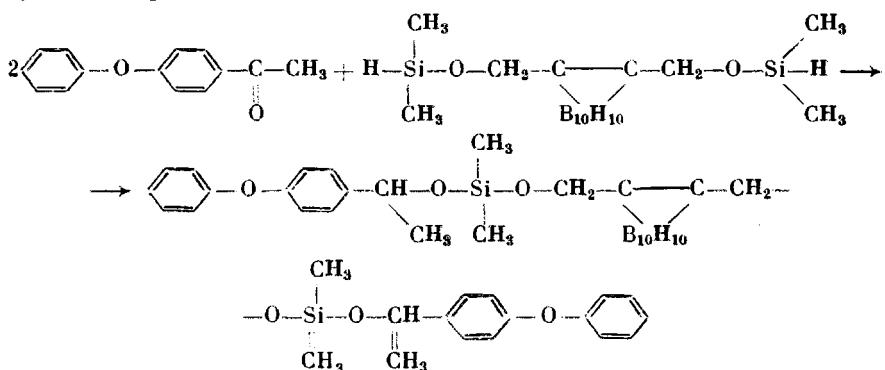
Компоненты	Температура реации, °C	Время реации, ч	D_{1650}/D_{1690}^*	Степень превращения МА по ТХ, %
МА	20	—	1,1	0
	250	1	1,1	14
	300	1	0,8	21
	300	4	0,7	60
МА : ГСК	250	4	0,8	58
	300	4	0	98
МА : ГСБ	250	1	0,7	53
	300	1	0,4	65
	300	4	0,4	69
МА : ГСБ **	100	1	0,9	21
МА : ГКЖ-94	300	1	0	100

* Отношение оптических плотностей полос поглощения связей C=O (1690 cm^{-1}) и C=C бензольного кольца (1650 cm^{-1}).

** Гидросилилирование вели в присутствии катализатора Стайера.

счет взаимодействия ацетильных групп с образованием 4,4'-дифеноксидипона:  ($R_s = 0,7$), что подтверждается появлением полосы 1660 см^{-1} в ИК-спектрах, а также синглета в области $2,1 \text{ м.д.}$ в ПМР-спектре, который можно отнести к метильным протонам замещенного дипнона (рис. 1). Степень указанного превращения МА с ростом температуры и продолжительности реакции увеличивается (табл. 1) и составляет 21% при нагревании при 300° в течение 1 ч и 60% — в течение 4 ч (табл. 1).

Далее был рассмотрен процесс взаимодействия МА с ГСК. Схему их взаимодействия с участием карбонильной группы МА можно представить следующим образом:



Индивидуальный продукт при этом выделить не удалось. О вероятном образовании указанного соединения свидетельствует спектр ПМР, где наблюдаются сигналы от метильных (0,2 и 1,3 м.д.) и метиленовых (4,3 м.д.) протонов [3].

Конверсия МА в присутствии ГСК значительно превышает его конверсию в отсутствие последнего и при 300° составляет практически 100%. Однако прогревание самого ГСК при 300° , судя по ИК-спектрам, приводит в значительной степени к потере его активных групп $-\text{Si}-\text{H}$ (2130 cm^{-1}).

Таким образом, процесс конденсации МА и ГСК при 300°, по-видимому, сопровождается побочными реакциями.

Ввиду неоднозначности протекания гидросилирования МА в присутствии гидрида силана с карборановым ядром (ГСК) для дальнейших исследований в качестве отвердителя был использован 1,4-бис-[гидрид(диметил)силил]бензол (ГСБ): $\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$ [10].

Конденсацию МА и ГСБ проводили при 250 и 300° в течение 1 или 4 ч в запаянных ампулах. Параллельно в этих же условиях осуществляли термообработку ГСБ. При 250° ГСБ практически не изменяется, судя по ИК- и ПМР-спектрам термообработанных образцов, которые идентичны спектрам исходного соединения. Степень превращения МА при 250 и 300° за 1 ч в присутствии гидрида силана ГСБ существенно превышает степень термического превращения МА (табл. 1). В ИК-спектре продукта совместной конденсации МА и ГСБ при 300° отсутствует полоса при 2130 см⁻¹ (—Si—H связь) и понижается интенсивность полосы при 1680 см⁻¹ (карбонил ацетильной группы) относительно полосы валентных колебаний ароматических кольц при 1600 см⁻¹ [11]. Эти данные свидетельствуют о вероятном протекании реакции гидросилилирования МА. Можно отметить,

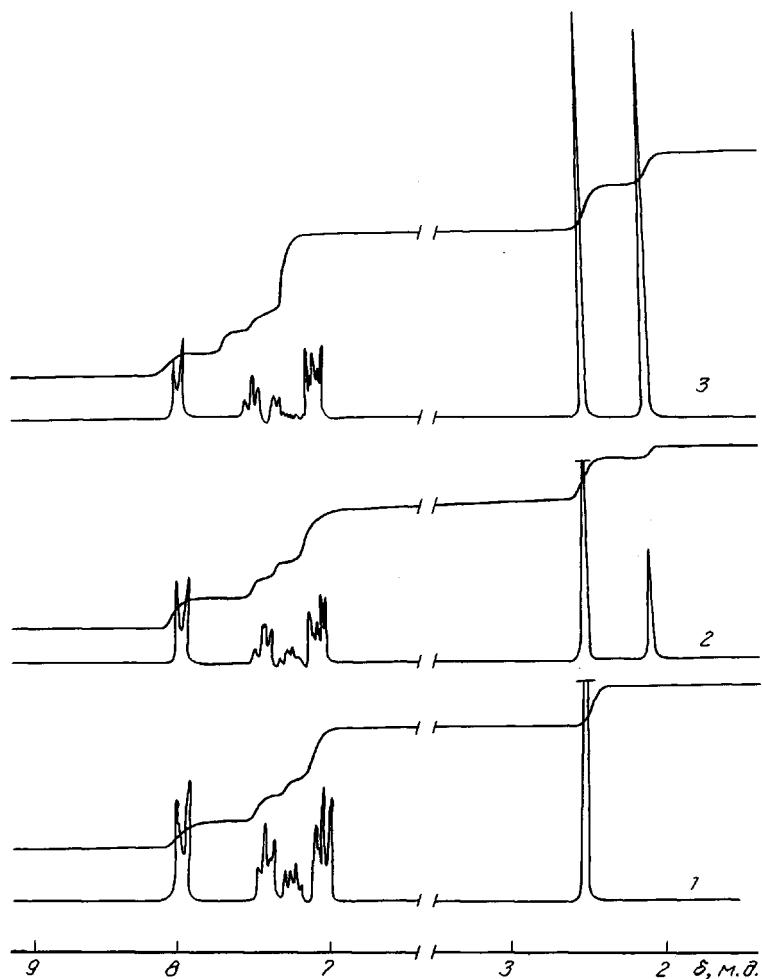


Рис. 1. ПМР-спектры 4-ацетилдифенилосида исходного (1) и термообработанного в течение 1 ч при 250° (2) и 300° (3)

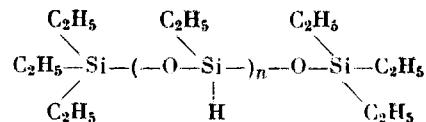
что присоединение гидридсилана может осуществляться не только по карбонильной группе МА, но и по карбонильной и алкиленовой группам 4,4'-дифеноксидипинона, образующегося из МА при температурах выше 250°.

При исследовании продукта конденсации МА с ГСБ в присутствии катализатора Спайера (0,1 м. раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропиловом спирте) оказалось, что уже при 100° возможно присоединение гидридсилана по карбонильной группе МА: по данным ИК-спектроскопии практически полностью исчезает полоса поглощения связи $-\overset{\parallel}{\text{Si}}-\text{H}$ при 2130 см^{-1} , а также значительно уменьшается интенсивность полосы 1680 см^{-1} , относящейся к ацетильной группе МА. Для выделенного методом колоночной хроматографии продукта совместной конденсации указанных соединений ($R_f=0,6$) при его элементном анализе обнаружено присутствие кремния в количестве 9,3%, что близко к расчетным данным для продукта присоединения гидридсилана по карбонилу ацетильной группы. Сам МА при 100° в присутствии катализатора Спайера за 1 ч не вступает в реакции самоконденсации, судя по данным ЯМР ^{13}C . Гидридсилан ГСБ в этих усло-

виях, судя по данным ПМР-спектроскопии, стабилен и сохраняет активную связь $-\text{Si}-\text{H}$.

Далее представлялось целесообразным исследовать гидридсилан, устойчивый при 300° и при этом достаточно активный по отношению к карбонильной группе ацетилароматического соединения в отсутствие катализатора.

В качестве такого продукта был выбран олигомерный гидридсилоксан ГКЖ-94 [12], строение основного звена которого можно представить следующей упрощенной формулой:



где $n=2-8$.

Гидридсилоксан ГКЖ-94 является широко распространенным техническим продуктом, содержащим 1–1.2% активного водорода, причем активная связь $-\text{Si}-\text{H}$ связь сохраняется в процессе термообработки при 300° в течение 4 ч, что было подтверждено сравнением соответствующих ИК- и ПМР-спектров. При совместной конденсации МА и гидридсилоксана ГКЖ-94 при 300° в течение 1 ч (табл. 1) степень превращения МА достигла 100%. В ИК-спектре продукта взаимодействия отсутствует полоса поглощения 2130 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $-\text{Si}-\text{H}$,

а также полоса поглощения 1680 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям карбонильной связи ацетильных групп исходного МА.

Полученные результаты позволили перейти к рассмотрению взаимодействия форполифенилена на основе 4,4'-диацетилдифенилосида и ацетофенона с гидридсилоксаном ГКЖ-94 при различных температурах.

Композицию, содержащую форполифенилен и гидридсилоксан (9–50%), термообрабатывали в инертной атмосфере при 250 – 380° и затем экстрагировали сначала эфиром для удаления непрореагированного гидридсилана, а затем хлороформом для определения золь-фракции в полимере. В остатке получали коричневые порошки, содержащие незначительное количество растворимой части (табл. 2).

В ИК-спектрах сшитых в присутствии ГКЖ-94 полимеров наблюдается значительное понижение интенсивности или исчезновение полосы 1680 см^{-1} , особенно для композиций, термообработанных при 300 и 380° (табл. 2).

Поскольку гидридсилоксан ГКЖ-94 в отличие от полифенилена растворим в эфире, путем длительной экстракции отвержденнего продукта эфиром в аппарате Сокслета было определено количество гидридсилоксана, не вступившего в реакцию, а затем при экстракции в хлороформе – количество гидридсилоксана, не принявшего участия в образовании трехмерного полимера. При этом установлено, что оптимальным является 30%-ное содержание ГКЖ-94. Глубина взаимодействия форполимера с ГКЖ-94, судя по количеству экстрагируемых хлороформом продуктов, увеличивается с повышением температуры (табл. 2 и 3) и при 300° удается получить сшитые термостойкие полимеры, которые по своим термическим свойствам сравнимы с полифенилена, синтез которых проводили без отвердителей при 450° (табл. 3).

На рис. 2 представлены деформационные кривые образцов конечных полимеров на основе олигополифенилена и ГКЖ-94. Трехмерные полимеры,

Таблица 2

**Отверждение форполифенилена на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида
и ацетофенона в присутствии гидридовилоксана ГКЖ-94**

Температура реакций, °С	Количество отвердителя, %	Количество золь-фракции, %		D_{100}/D_{100}
		в эфире	в хлороформе	
250	Р0	0	9,1	0,41
	9	1,0	5,0	0,40
	20	1,1	3,2	0,30
	33	1,8	2,8	0,17
	50	8,7	2,4	0,13
300	0	0	8,0	0,33
	9	0,1	2,8	0,33
	20	0,2	2,2	0,15
	33	0,4	0,9	0
	50	5,1	0,8	0
380	0	0	2,1	0,19
	9	0,1	2,0	0
	20	0,2	1,9	0
	33	0,3	0,5	0
	50	4,8	0,4	0

Таблица 3

**Некоторые свойства трехмерных полифениленов на основе
форполифенилена и ГКЖ-94**

Количество отвердителя, %	Температура отверждения, °С	Содержание Si, % (найдено/вычис- лено)	Температура потери массы (TGA) при нагревании на воздухе (°С)		
			5%	20%	50%
30	250	9,64/12,60	200	420	500
30	300	11,15/12,60	350	500	580
30	380	12,06/12,60	370	490	560
30	200*	11,68/12,60	340	480	565
0	450	-	430	520	560

* Гидросилилирование форполифенилена проводили в присутствии катализатора Славера

спитые ГКЖ-94, за счет влияния гибких силоксановых цепочек отвердителя начинают деформироваться под действием постоянной нагрузки раньше, чем трехмерный полимер, спитый термически при 400° без отвердителя. При этом увеличение температуры и продолжительности процесса позволяет получать трехмерные полимеры с большим числом поперечных спивок, что проявляется в меньшей деформируемости в ряду исследованных образцов полифениленов.

Другой причиной повышенной деформируемости полученных полифениленов является их возможная пластификация линейными фракциями ГКЖ-94, которые, как известно [13], значительно менее активно вступают в реакции гидросилилирования, чем их циклические аналоги, составляющие основную часть ГКЖ-94.

Использование катализатора позволяет существенно понизить температуру отверждения без ухудшения основных характеристик конечных

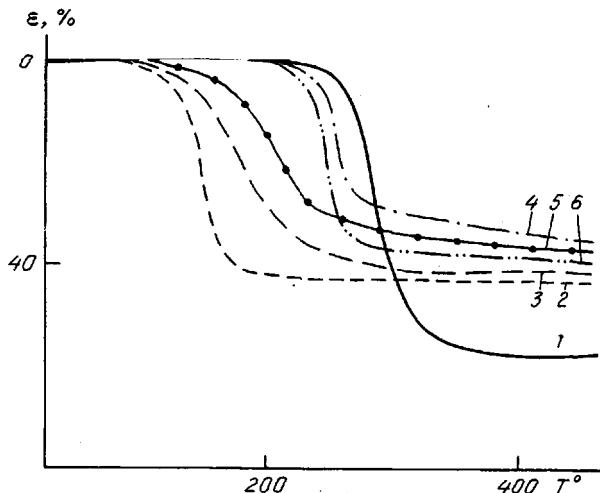


Рис. 2. Деформационные кривые образцов полифениленов, структурированных термически при 400° (1) или в присутствии 30% ГКЖ-94 при 250° , 0,5 ч (2); 300° , 0,5 ч (3); 300° , 4 ч (4); 380° , 0,5 ч (5); 200° , 0,5 ч в присутствии катализатора Спайера (6)

полимеров (табл. 3). Хотя взаимодействие гидридсиланов с ацетилароматическим соединением в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ проходит достаточно активно уже при температуре 100° , взаимодействие ГКЖ-94 с форполифениленом проводили при их совмещении в расплаве при 200° ($T_{\text{пл}}$ форполимера составляет 170 – 200°). При этом был получен трехмерный термостойкий полимер с высокой густотой сетки (табл. 3, рис. 2).

Обобщая представленные результаты можно сделать вывод, что применение олигомерного гидридсилоксана ГКЖ-94 в качестве сшивающего агента для форполифениленов с концевыми ацетильными группами позволяет получить термостойкие полифенилены при температуре отверждения 300° , а в случае применения катализатора Спайера эта температура может быть понижена до 200° при сохранении высокой деформационной устойчивости трехмерных полимеров.

4-Ацетилдифенилоксид перекристаллизовывали из этилового спирта, $T_{\text{пл}} = 46^{\circ}$ (по лит. данным [14] $T_{\text{пл}} = 45^{\circ}$). 1,2-Бис-[гидрид(диметил)силилоксиметил]- α -карборан перегоняли в вакууме при 140 – 142° , $n_D^{20} = 1,5047$ (по лит. данным [3], 1,5045). 1,4-Бис-[гидрид(диметил)силил]бензол: $n_D^{20} = 1,5007$ (по лит. данным [10] 1,5005). Гидридсилоксан ГКЖ-94 [12]: $M_n = 720$, содержание активного водорода 1,1%, плотность 0,8892 г/см 3 . Форполифенилен на основе 4,4'-дикацетилдифенилоксида и ацетофенона получали в соответствии с методикой [1]; $M_n = 1990$, $[\eta] = 0,12$ дл/г, содержание ацетильных групп (по данным ПМР) 1,7 гр/молекул, $T_{\text{пл}} = -170$ – 200° . Термообработку модельных соединений проводили в запаянных ампулах, заполненных аргоном, термообработку форолигофениленов с гидридсилоксаном ГКЖ-94 – в конденсационных пробирках в токе аргона при 250 – 450° в течение 4 ч или путем прессования при 250 – 380° и удельном давлении 100 МПа. ТГА осуществляли на термоанализаторе STA-50 (Англия) на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. Термомеханические кривые снимали на плоскостном пластометре ПП-1 [15] при постоянной нагрузке 20 МПа и скорости нагревания 10 град/мин. ИК-спектрометрический анализ проводили на приборе UR-20, образцы веществ готовили в виде таблеток с КВг. ПМР-спектры записывали на приборе «Bruker WP-200-SY» (200, 13 МГц), использовали растворы в $CDCl_3$. Тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинах «Силу-

фол». Содержание непрореагированного 4-ацетилдифенилоксида в смеси определяли с помощью количественной тонкослойной хроматографии [16]. Калибровку проводили растворами чистого 4-ацетилдифенилоксида в хлороформе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терляков М. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 344.
2. Коршак В. В., Терляков М. М., Дворикова Р. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 277.
3. Терляков М. М., Кхотина И. А., Дмитренко А. В., Калинин В. Н., Коршак В. В., Исмаилов Б. А., Коулов А. И. // Makromol. Chem. 1990. В. 191. № 4. С. 801.
4. Терляков М. М., Кхотина И. А., Дмитренко А. В., Коршак В. В., Исмаилов Б. А., Микусhev В. Д. // Makromol. Chem. 1990. В. 191. № 4. С. 809.
5. Gilman H., Wittenberg D. W. // J. Organ. Chem. 1958. V. 2. № 3. P. 501.
6. Deneux M., Akrem I. S., Avetissian D. V., Myssoff E. I., Volpin M. E. // Bull. Soc. Chem. France. 1973. № 9. P. 2638.
7. Speier J. L., Webster J. A., Barnes G. H. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 4. P. 974.
8. Андрианов К. А., Магомедов Г. К., Школьник О. В., Измайлова Б. А., Морозова Л. В., Калинин В. Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 5. С. 1094.
9. Захаркин Л. И., Агаханова Г. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 9. С. 2151.
10. Клебанский А. Л., Фомина Л. П., Долгополов С. Б. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. № 5. С. 594.
11. Shishkina M. V., Teplyakov M. M., Chebotayev V. P., Korshak V. V. // Makromol. Chem. 1974. V. 175. P. 3475.
12. Кремнийорганические продукты, выпускаемые в СССР. Каталог. М., 1975.
13. Наметкин Н. С., Вдовин В. М., Архипова Т. Н. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. № 1. С. 146.
14. Kipper H. // Ber. 1905. В. 38. № 3. С. 2490.
15. Лиознов Б. С., Краснов А. П. Материалы и приборы для испытаний материалов. М., 1971. С. 96.
16. Перри С., Амос Р., Брюэр П. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М., 1974. С. 172.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
04.02.92

УДК 541.64 : 532.78 : 535.37

© 1992 г. И. И. Калечиц, М. Г. Кузьмин

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНРЕФТАЛАТА МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА

Показана возможность применения флуоресцентного кинетического метода для исследования процесса кристаллизации в полимерах на примере полиэтилентерефталата. Кинетика затухания флуоресценции зонда и изменение плотности полимера в ПЭТФ хорошо описывается уравнением Аврами. Кристаллизация аморфного ПЭТФ подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. Следовательно, изменение времени затухания флуоресценции зонда характеризует кинетику кристаллизации ПЭТФ.

Метод флуоресцентного зондирования структуры твердофазных полимерных систем приобретает в последнее время популярность [1–3]. В качестве зонда для исследования используются хромофоры, которые являются частью полимера [2, 3], или хромофоры, специально вводимые в систему [1]. Анализируются спектральные параметры флуоресценции, зависящие от микроокружения флуоресцентного зонда [3]. В работе [4],