

УДК 542.91 : 547.1'128

ХИМИЯ

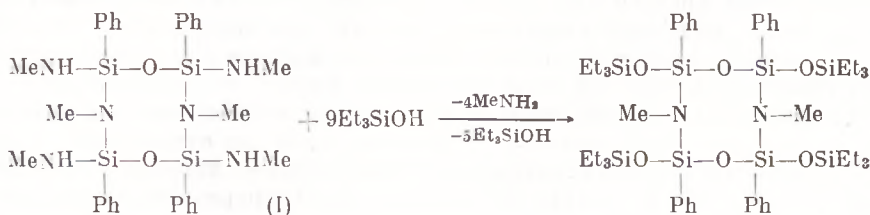
Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. Н. ЕМЕЛЬЯНОВ, Е. В. РУДМАН

ПОЛИОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАЗАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Пути синтеза нового типа кремнийорганических полимеров — полиорганосилоксанов остаются недостаточно разработанными, несмотря на возрастающий интерес к ним.

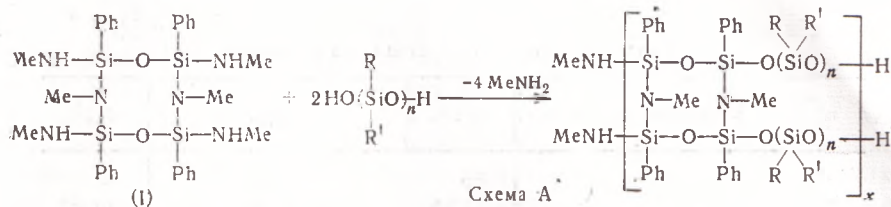
В настоящей работе изучена поликонденсация циклического 1,3,5,7-тетрафенил-1,3,5,7-тетра-(метиламино)-1,3,5,7-тетрасил-2,6-диокса-4,8-ди-(метилазана) (I), содержащего третичные (силазановые) и вторичные аминогруппы с различными кремнийорганическими полигидроксисоединениями, как метод синтеза макромолекулярных соединений с циклическими силоксазановыми фрагментами в полимерных цепях.

Учитывая, что в подобных реакциях кроме силиламинной группы может участвовать силазановая связь, нами была произведена оценка стойкости силазановой связи к атаке гидроксисилильной группой. С этой целью мы изучили конденсацию циклического силоксазана I с триэтилгидроксисиланом, причем последний был взят в избытке согласно уравнению реакции:



Конденсация проводилась при температуре не выше 130°, чтобы избежать гомоконденсации гидроксисилана, контроль за ходом процесса осуществлялся непрерывно по выделяющемуся метиламину. После прохождения реакции на 90% из реакционной смеси вакуумной разгонкой было выделено соответствующее тетра-(триэтилсилокси)-производное с выходом 71%, т. кип. 285°/1 мм, n_D^{20} 1,4998, мол. вес 1000 (найден эбулиоскопически), вычислен 1035; MR_D найдено 294,6, вычислено 295,4. Его элементный состав также соответствовал рассчитанным значениям. В и.-к. спектрах полученного соединения сохранилась полоса поглощения, соответствующая валентным симметричным и асимметричным колебаниям силазановой связи (в области 573 и 943—921 см⁻¹) и исчезла полоса в области 3400 см⁻¹, соответствующая валентным симметричным колебаниям вторичной аминогруппы. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что в этой реакции силазановая связь является устойчивой и структура циклосилоксазанового звена сохраняется в продуктах реакции.

Исследованные реакции конденсации I с α,ω -дигидроксиалкил-(арил)-силоксанами могут быть представлены схемой А, где приведенное элементарное звено полимеров соответствует найденному элементному составу продуктов реакции:



При проведении этих реакций в качестве гидроксилсодержащих мономеров были использованы: дифенилдигидроксисилан (II), 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксан (III), 1,3-дигидрокси-1,3-дифенилдиметилдисилоксан (IV), 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксан (V), 1,9-дигидроксидекаметилпента-силоксан (VI) и олигомерные α,ω -дигидроксидиметилсилоксан (VII) и α,ω -дигидроксиметилфенилсилоксан (VIII), в которых среднестатистическое число силоксановых звеньев в молекулах было ~ 100 .

На примере реакции I с II и III изучено влияние на ход конденсации температуры, природы растворителей и их концентрации в реакционной смеси. Во всех реакциях использовался ступенчатый температурный режим. Высокие скорости реакции на первой стадии конденсации позволили поддерживать температуру на уровне $70-80^\circ$, после достижения $50-60\%$ конверсии температура постепенно повышалась до $160-200^\circ$, а в отдельных случаях до $220-250^\circ$. Как было найдено, реакция в блоке уже при $40-50\%$ конверсии приводит к твердым растворимым продуктам и дальнейшая конденсация в твердой фазе проходит с весьма малыми скоростями и гетерогенно из-за невозможности перемешивания. Наиболее подходящими растворителями для синтеза полифенилсилоксановых полимеров явились метилпирролидон и 1,3-дифенилтетра-(циклогексилокси)-дисилоксан. Контроль за глубиной реакций осуществлялся непрерывно по выделяющемуся метиламину (см. рис. 1).

Как оказалось, реакция I с дифенилдигидроксисилоксаном проходит практически нацело за 22 часа при содержании в смеси $20-30\%$ метилпирролидона (рис. 1, 1), увеличение количества растворителя до 50% снижает скорость конденсации — за то же время конверсия составила 89% . В результате конденсации I с дифенилдигидроксисилоксаном, 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном (рис. 1, 2) и 1,3-дигидрокси-1,3-дифенилдиметилдисилоксаном (рис. 1, 3) получены хорошо растворимые белые порошкообразные полимеры (некоторые свойства приведены в табл. 1).

В отличие от описанных случаев, конденсация I с α,ω -дигидроксидиметил-(метилфенил)-силоксанами, характеризующимися большей гибкостью силоксанового скелета, приводит к нерастворимым каучукоподобным продуктам. В этих реакциях наблюдалась зависимость величины конверсии конденсации в точке гелеобразования от длины цепи дифункционального компонента: чем длиннее цепь α,ω -дигидроксиалкиларилсилоксана, тем большей глубины реакции необходимо достигнуть для перевода полимерной системы в нерастворимую форму. Как можно видеть из данных табл. 1, начало гелеобразования в реакциях I с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном отмечалось при конверсии конденсации $P=62\%$,

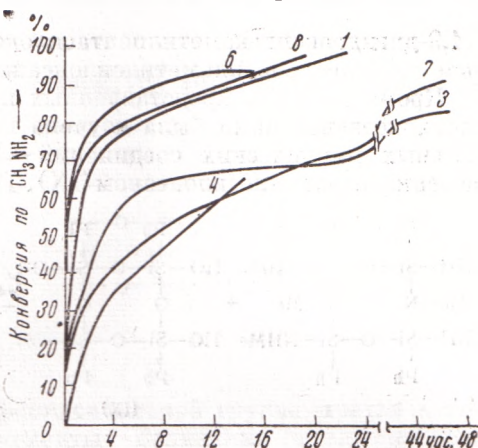


Рис. 1. Кривые завершения конденсации циклического силоксана I с различными полигидроксисилоксанами. Номера кривых здесь и на рис. 2 соответствуют нумерации реакций в табл. 1.

Таблица 1

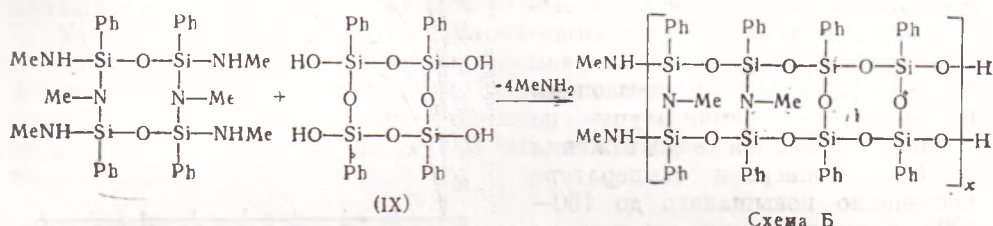
Характеристика полиорганосилоксанов

№ п. п.	Исходные компоненты	P, %	$\eta_{\text{уд.}}^*$	$d_1, \text{\AA}$
1	I + II (схема А)	99	0,05	11,0
2	I + III	75	0,05	10,8
3	I + IV	87	0,20	10,7
4	I + V	67,5	Гелеобразование То же » » »	9,2
5	I + VI	62		9,7
6	I + VII	90		9,0
7	I + VIII	91		7,5
8	I + IX (схема Б)	98	0,10	12,0

* 1% раствор в бензоле.

с 1,9-дигидроксидекаметилпентасилоксаном — при $P=90\%$, а с олигомерным α, ω -дигидроксидиметилсилоксаном ($n \approx 100$, схема А) $P=91\%$.

Кроме реакций, представленных на схеме А, для получения полиорганосилоксанов нами была изучена поликонденсация двух тетрафункциональных циклических соединений — I с 1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетрафенилтетрациклосилоксаном (IX). Реакция идет по уравнению:



и достигает практически полной конверсии (рис. 1, 8). Полученный полифенилсилоксановый полимер, несмотря на высокую функциональность исходных мономеров ($f=4$) — хорошо растворимый в ароматических растворителях белый порошок, не плавящийся до начала разложения.

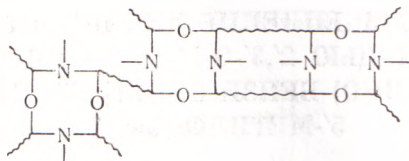
Все полученные по схемам А и Б полиорганосилоксановые полимеры характеризовались сравнительно небольшой вязкостью. Их молекулярные веса, за исключением полимера, полученного по схеме Б, лежали в пределах 25 000—30 000. Молекулярный вес последнего по данным метода светорассеяния составлял 98 000—200 000.

И.-к. спектроскопический анализ синтезированных полимеров подтвердил сохранность структуры циклосилоксанового типа в полимерных цепях: интенсивность полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям связи $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ в области $943-921 \text{ см}^{-1}$, осталась практически неизменной.

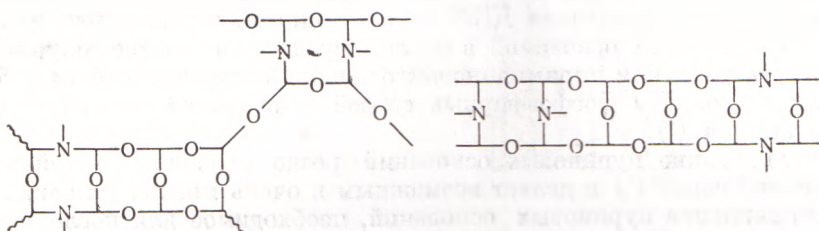
Для изучения молекулярной структуры синтезированных полисилоксанов нами был использован рентгенографический метод, позволяющий по найденной величине межплоскостного расстояния d_1 судить о степени жесткости полимерной цепи. Результаты, полученные из дебаеграмм и дифрактограмм, приведены в табл. 1. Как следует из этих данных, наибольшая величина межплоскостного расстояния характерна для молекулярной цепи, построенной из циклических тетраилоксановых и тетраилоксановых единиц — 12,0 Å (полимер № 8, полученный по схеме Б). При переходе от системы двух конденсирующихся между собой циклов к системе: «цикл — линейный α, ω -дигидроксисилоксан» наблюдается постепенное уменьшение величины d_1 . С увеличением длины цепочки линейного силоксана, что сопровождается повышением ее гибкости, величина d_1 продолжает закономерно уменьшаться от 12,0 до 7,5 Å. Интересно отметить,

что соответствующая величина для жесткой лестничной цепи полифенил-силсесквиоксанового полимера равна $\approx 13 \text{ \AA}$, а для линейного полидиалкил-силсесквиоксанового полимера, соответственно около $7,5 \text{ \AA}$.

Учитывая эти данные, результаты и.к. спектроскопического анализа и молекулярновесовых исследований, а также принимая во внимание растворимость и небольшие значения вязкостных характеристик полимеров, можно полагать, что полиорганосилоксановые полимеры, полученные по схеме А, имеют преимущественно разветвленную структуру с чередованием в ответвлениях циклических фрагментов с линейными



а полимеры, полученные по схеме Б, структуру лестничного и циклоаразветвленного типов



где узловые точки соответствуют фенилсилильной группе, третья валентность азота — Me, а линейные фрагменты — полиалкил-(арил)-силсесквиоксановой цепи.

Что касается образования нерастворимых полиорганосилоксанов, полученных по схеме А (табл. 1, полимеры №№ 4—7), то введение в конденсацию с I дигидроксисилоксанов с очень гибкой силоксановой цепью обусловило в связи с большей подвижностью разветвлений более легкое межмолекулярное взаимодействие дальнего порядка, приводящее к гелеобразованию.

Исследование термоокислительной деструкции полученных полимеров показало, что температура начала разложения (1—2% потери в весе) полиорганосилоксанов зависит от содержания метильных групп в полимере. Как можно видеть из рис. 2, самой низкой термостабильностью в исследованном ряду полимеров характеризуются полидиметилциклофенил-силсесквиоксаны (кривые 6 и 7). С заменой в полиорганосилоксанах диметилсилоксановых цепей на метилфенильные и дифенилсилоксановые температуры начала разложения повышаются до $400\text{--}450^\circ$ (кривые 1, 3, 8). Наиболее высокая температура начала термоокислительной деструкции наблюдалась у полимеров с наиболее жесткой макромолекулярной цепью, которые по своей структуре ближе всего к двухтяжевым молекулам лестничного типа (рис. 2, 8).

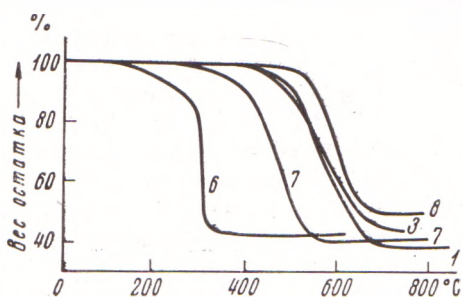


Рис. 2. Потери веса полиорганосилоксанов при термоокислительной деструкции