

УДК 547.286

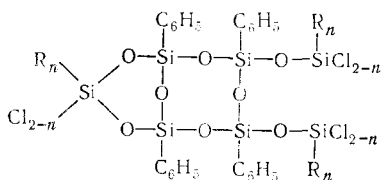
ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, Н. Н. МАКАРОВА,
К. Н. РАСПОПОВА, О. В. МУКБАНИАНИ

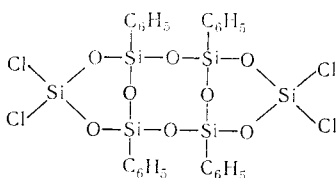
ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ПОЛИЦИКЛАМИ В ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛ

В литературе отсутствуют сведения об органосилоксановых полимерах с полициклическими фрагментами в цепи макромолекул.

Представляло интерес исследовать возможность синтеза линейных полиорганосилоксанов с полициклическими органосилоксановыми фрагментами в цепи реакцией поликонденсации ди-, тетра- и пентафункциональных полициклических соединений с α, ω -дегидроксиорганосилоксанами. Реакция поликонденсации изучалась на би- и трициклических соединениях со структурами I и II:



(I)

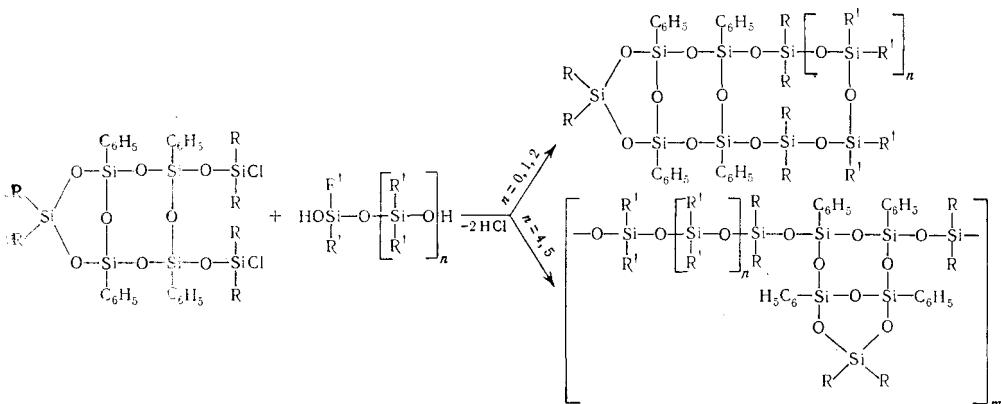


(II)

где $\text{R} = \text{CH}_3$; C_6H_5 ; $n = 0, 1$

с α, ω -дигидроксидиметил-(дифенил)-силоксанами.

При использовании указанных соединений, содержащих две функциональные группы, реакция поликонденсации может протекать в направлении образования линейного полимера с полициклическими фрагментами или приводить к циклизации по уравнению:



Реакцию поликонденсации проводили в 50—80% растворе толуола при постепенном подъеме температур от 20 до 110° С. За глубиной протекания реакции поликонденсации следили по выделению хлористого водорода или по нарастанию вязкости в том случае, когда использовали акцепторы для связывания хлористого водорода. При проведении поликонденсации между

1,1-диметил-5,7-бис-(хлордиметилсилокси)-3,5,7,9 - тетрафенилбициклопентасилоксаном (I) и 1,1-дифенил-5,7-бис-(хлордифенилсилокси)-3,5,7,9-тетрафенилбициклопентасилоксана (II) с 1,3-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в токе аргона глубина конверсии по хлористому водороду с соединением I составила 35% при температуре 20—22°, тогда как выделения хлористого водорода с соединением II не наблюдали даже при температуре 80°. По-видимому, во втором случае реакция поликонденсации не имеет места из-за стерического эффекта фенильных заместителей.

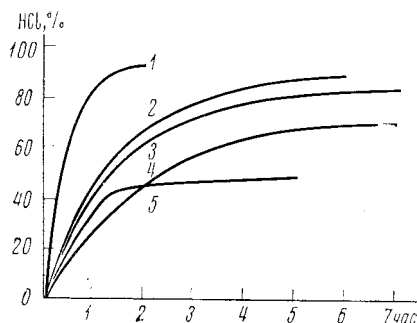
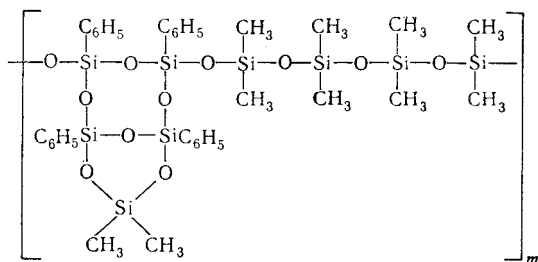


Рис. 1. Кинетические кривые реакции поликонденсации полициклосилоксанов с α,ω -дигидроксиорганосилоксанами. 1 — 1,1,7,7-тетрахлор-3,5,9,11-тетрафенилтрициклогексасилоксана 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном, 2, 5 — 5,7-бис-(дихлорметилсилокси)-1-хлор-1-метил-3,5,7,9-тетрафенилбициклопентасилоксана с диолом $n=45$ (2) и с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном при соотношении 1:2 (5), 3, 4 — 1,1,7,7-тетрахлор-3,5,9,11-тетрафенилтрициклогексасилоксана с 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном (3) и с диолом $n=45$ (4)

Однако высокомолекулярного полимера не образовывалось при поликонденсации соединения I с дисилоксандиолом, но при замене его на α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксан с $n=45$ выделили полимер с $\eta_{\text{привед}}=0,19$.

Очевидно, что первое направление в схеме реакции поликонденсации, приводящее к образованию полициклической замкнутой системы, по всей вероятности, в большей степени может реализоваться, когда $n=0, 1, 2$, а с увеличением длины α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов образование макроцикла сводится к минимуму.

Чтобы исключить возможную реакцию гомоконденсации диолов в присутствии хлористого водорода, выделяющегося в ходе реакции гетерофункциональной поликонденсации, провели поликонденсацию соединения I с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном в присутствии акцептора хлористого водорода — пиридина. По-видимому, в данном случае нам удалось получить линейный полимер с циклическим фрагментом в цепи со следующим звеном:



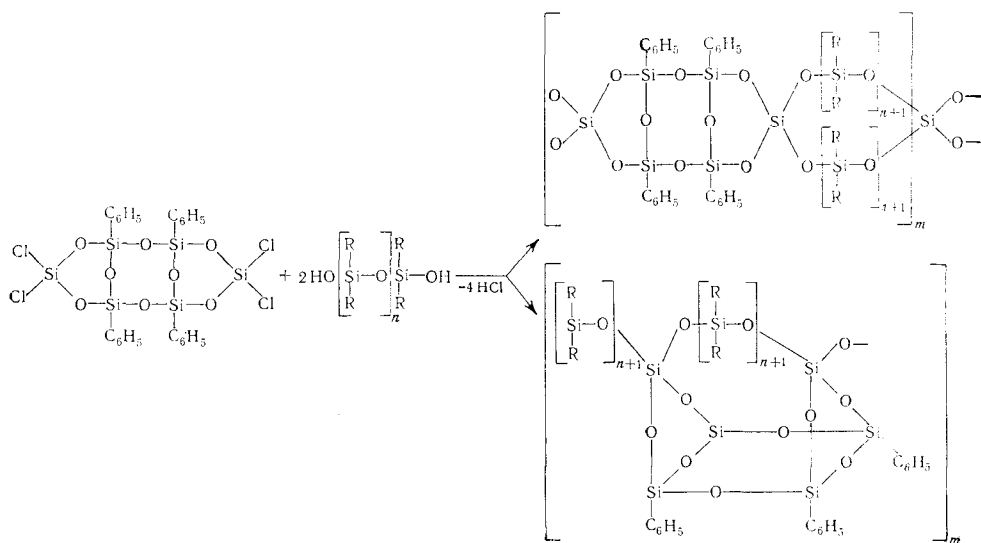
так как $\eta_{\text{привед}}=0,12$.

При проведении реакции поликонденсации соединения II с 1,3-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии пиридина нарастания вязкости не наблюдали при длительном перемешивании с повышением температуры до 90°. Конечные продукты реакции как в присутствии акцептора, так и без него имели $\eta_{\text{привед}}=0,05$.

Изучение реакции поликонденсации было проведено на би- и трициклических мономерах с полифункциональными группами с 1-метил-1-хлор-5,7-бис-(дихлорметилсилокси)-3,5,7,9-тетрафенилбициклопентасилоксаном (III) и 1,1,7,7-тетрахлор-3,5,9,11-тетрафенилтрициклогексасилоксаном (IV) с α,ω -дигидроксиорганополисилоксанами. Поликонденсация

соединения III с диолом $n=45$ протекала довольно глубоко и конверсия по хлористому водороду составляла 80% (рис. 1). В результате получили полностью растворимый полимер с $\eta_{\text{привед}}=0,25$. При замене длинного диола на 1,5-дигидроксигексаметилтрисилоксан конечный продукт имел $\eta_{\text{привед}}=0,04$. Увеличение соотношения диола к соединению III до 2:1 не привело к глубокой конверсии и она составила только 47% (кривая 5 рис. 1). Вязкость в конечном продукте реакции увеличилась очень незначительно до $\eta_{\text{привед}}=0,07$.

В аналогичных условиях проведена реакция поликонденсации трицик-лосилоксана соединений IV с диолом, где $n=45$ при соотношении компонентов 1:2. Конверсия по хлористому водороду через 10 час. составила 85%, в результате получили растворимый полимер с $\eta_{\text{привед}}=0,28$. На основании полученных данных может быть предложена следующая схема реакции:



где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 ; $n=1, 2, 45$.

Подтверждением тому, что образуются полимеры с линейной цепью с полициклическими фрагментами или циклолинейные полимеры со спиратомом является тот факт, что при поликонденсации соединения IV с 1,3-дигидрокситетраметил-(фенил)-дисилоксаном при соотношении 1:2 получили полностью растворимые продукты при конверсии 92% в случае 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксана и 87% — для 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксана. Причем изменение в нарастании вязкости наблюдалось с конверсии ~80%: при 80% конверсии $\eta_{\text{привед}}=0,04$, при 92% — $\eta_{\text{привед}}=0,08$.

При поликонденсации соединения IV с 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном скорость реакции была значительно ниже, чем с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном, и проходила в более жестких условиях при температуре $140-145^\circ$ и без растворителя на заключительной стадии.

Поликонденсация 1,4,7,7-тетрахлор-3,5,9,11-тетрафенилтрициклогексасилоксана с 1,3-дигидрокси-1,4,3,3-тетрафенилдисилоксаном. В 3-горлую колбу, снабженную мешалкой с масляным затвором, тубусом для продувания аргоном и обратным холодильником поместили 0,37 г 1,4,7,7-тетрахлор-3,5,9,11-тетрафенилтрициклогексасилоксана (IV) в 6 мл диэтилового эфира, 0,07 г толуола и 0,41 г диола. Колбу поместили в термостатируемую баню при 25° .

Через два часа повысили температуру до 100° . Реакционная смесь при этой температуре представляла собой вязкую сиропообразную жидкость. Конверсия по хлористому водороду через 10 час. составила 85%.

При охлаждении реакционная смесь представляла собой хрупкое стеклоподобное вещество, белого цвета с т. пл. 60° , $\eta_{\text{привед}}=0,05$.

Найдено %: С 59,39; Н 4,65; Si 19,47.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Si}_5\text{O}_7$. Вычислено %: С 60,47; Н 4,22; Si 19,64.

Поликонденсация соединения IV с α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксаном, $n=45$. В колбу поместили 0,37 г соединения IV в 4 мл диэтилового эфира 0,08 г толуола, 3,40 г диола с $n=45$. Через час после начала реакции реакционную смесь нагрели до 40° , а через два часа температуру подняли до 100° . Через 12 час. при конверсии 85% получили полимер полностью растворимый с $\eta_{\text{привед}}=0,29$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 XII 1974