

УДК 541.64:547.1'128

ОЛИГООРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНЫ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1995 г. В. Н. Емельянов*, Ю. М. Пермитина*, Я. В. Генин**

* Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 08.11.94 г.

Изучена гидрологическая соконденсация тетра- и дихлоролигоорганосилоксанов, как метод получения блочных силсесквиоксанов для направленного синтеза сетчатых кремнийорганических полимеров. Установлено, что величину функциональности блоков и их средний поперечник d_1 можно направленно регулировать, меняя исходные соотношения реагирующих олигомеров. Показано, что в пределах мольных соотношений тетра- и дихлоролигосилоксанов от 1 : 0.1 до 1 : 1 начальное гидроксильное число меняется от 9.5 до 5%, а конечное – от 1 до 3.5%; величина d_1 понижается от 12.9 до 8 Å. Найдено, что олигоблоки, содержащие циклосилоксановые фрагменты с разными радикалами у атомов кремния активно вступают в анионную полимеризацию в присутствии четвертичных аммониевых оснований при комнатной температуре. Фенилциклосилоксановые фрагменты олигоблоков, оставаясь неизменными в этих условиях, обуславливают химическую и термостойкость образующихся сетчатых силоксанов.

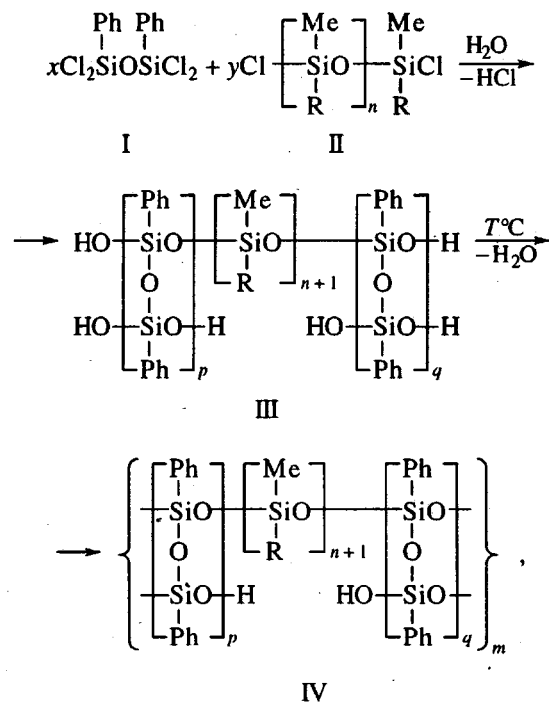
Описанные более 30 лет назад полифенилсилсесквиоксаны (ПФС) двутяжевой структуры [1] остаются до сегодняшнего дня актуальным объектом исследований. Корни такого неслабеющего интереса кроются как в ценных физико-химических характеристиках этих полимеров, так и в неудовлетворительной воспроизводимости их синтеза и свойств, стимулирующих развитие исследований в данной области.

В последнее десятилетие наряду с углубленным изучением путей образования и структуры двутяжевых силоксанов [2 - 5] все большее внимание уделяли исследованиям по синтезу гибридных ПФС, в молекулах которых лестничные фрагменты разделены моноцепями. Был получен ряд модифицированных полимеров, в том числе отечественные ПФС типа Лестосил и Блоксил [6, 7]. Этим модификациям ПФС присущи, однако, такие нежелательные характеристики как неконтролируемое гелеобразование, микрофазовое разделение и т.д., обусловленные традиционными методами синтеза с использованием мономерного сырья.

Настоящая работа, проведенная в рамках и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, посвящена разработке пространственно сетчатых ПФС с контролируемым молекулярным дизайном на базе полифункциональных лестничноподобных блоков.

На начальном этапе работы были исследованы возможности синтеза различных по структуре олигомерноблочных ПФС метилфенилсилокса-

нового типа путем гидролитической соконденсации 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана (ДФТС) с индивидуальными дихлорорганосилоксановыми олигомерами или с метилфенилдихлорсиланом по общей схеме



где $x = p + q$; $y = (0.1 - 1.7)x$; $n = 0, 1, 2$; $R = \text{Me}, \text{Ph}$.

Схема 1

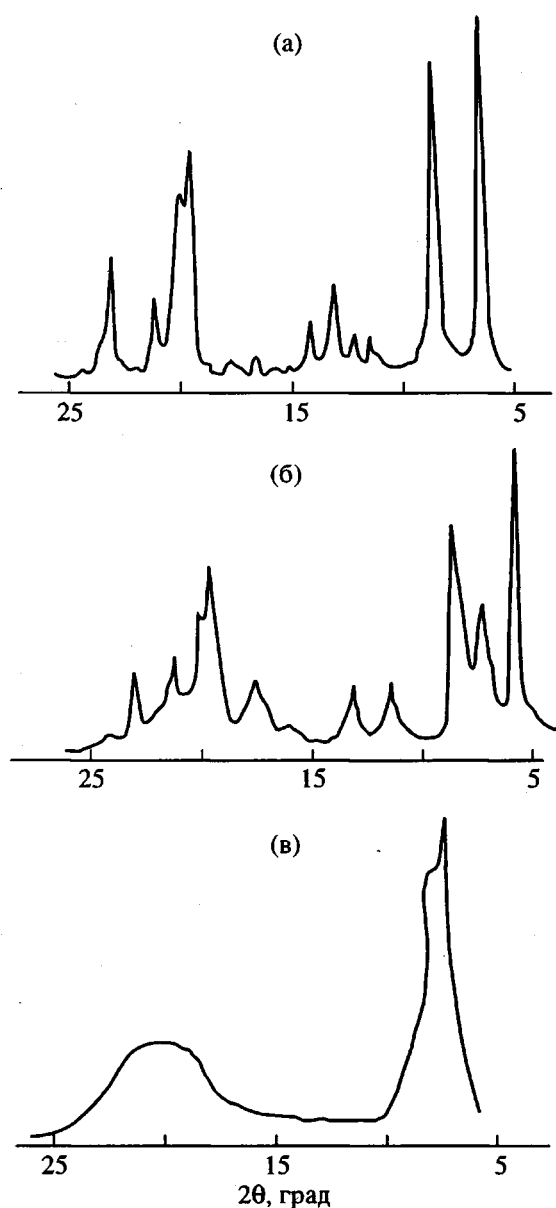


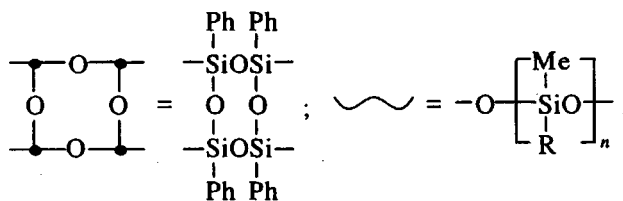
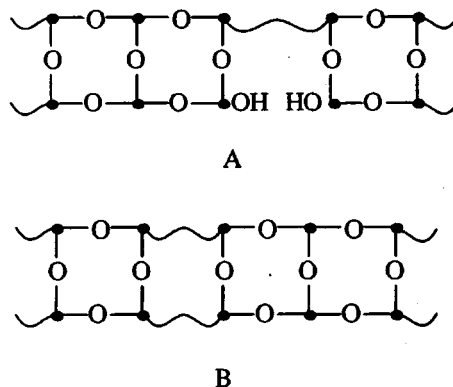
Рис. 1. Изменение дифрактометрической картины кристаллической фракции олигофенилсилоксанов в ходе термической конденсации при 160°C. а – исходные олигофенилсилоксаны, б – через 0.5 ч конденсации, в – через 1.5 ч конденсации.

Содержание метилфенильных (диметилных) силоксановых мономеров в синтезированных олиго-ПФС формул III и IV (схема 1) варьировали от 0.1 до 1.7 моля на 1 моль ДФТС, приводя соответственно к перманентному переходу структуры силоксанов от преимущественно лестничного типа к циклолинейному. Контроль за содержанием силоксановых мономеров в продуктах осуществляли с помощью ПМР-анализа.

Как было показано ранее [8], основными первичными продуктами гидролитической гомокон-

денсации ДФТС являлись смеси кристаллических и аморфных олигофенилсилоксанов (1 : 1.4 соответственно). Выделенная кристаллическая фракция преимущественно состояла из тетрагидрокси-тетрафенилциклотетрасилоксана ($\geq 90\%$); аморфные олигофенилсилоксаны представляли собой олигомеры лестничноподобной структуры с $M = (1.5 - 2.5) \times 10^3$ и концевыми гидроксильными группами. Изменение картины рассеяния кристаллической фракции олигомеров в ходе некаталитической конденсации представлено на рис. 1. Для аморфных фракций ПФС изменений картины рассеяния в процессе такой же конденсации не происходит, и на дифрактограммах последних как на начальной, так и на конечной стадиях конденсации наблюдались лишь два рефлекса: $d_1 = 12.9$ и $d_2 = 4.55$ Å. Каталитическая конденсация этих продуктов приводила к наименее дефектным среди известных ПФС с ММ выше 1×10^6 и сегментом Куна $A = 300$ Å [8].

Введение сравнительно небольших количеств дифункциональных соединений в гидролитическую соконденсацию с ДФТС (на уровне 0.1 - 0.2 моля на 1 моль последнего) привело к появлению дополнительных нарушений лестничной структуры и росту содержания в ПФС фрагментов типа А и В



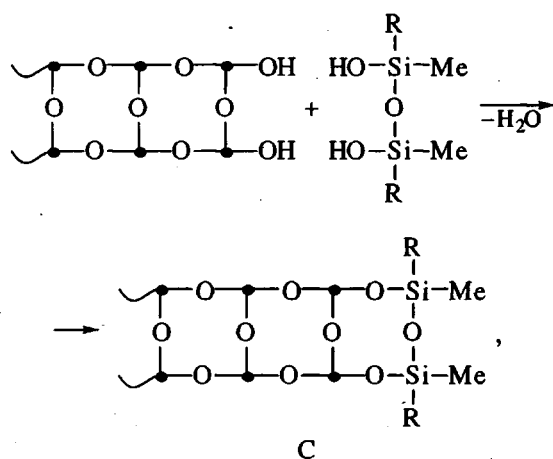
где $R = \text{Me}, \text{Ph}$; $n = 1 - 3$.

Схема 2

Наличие фрагментов типа В, постулированное также в работе [9], не приводит к повышению содержания ОН-групп в олиго-ПФС, лишь увеличивая размер гетероциклов в двухтяжевых цепях. Что касается химизма встраивания дифункциональной компоненты в середину блоков А и В, а также отсутствия процессов гомоконденсации дифункциональных олигосилоксанов, то они, очевидно, обуславливаются известным механизмом

предпочтительного взаимодействия гидроксисилильных группировок, наиболее отличающихся друг от друга величинами своих pK_a [10].

Проведенный функциональный анализ олиго-ПФС формулы III (схема 1) выявил закономерное понижение начального гидроксильного числа в продуктах по мере повышения в них содержания дифункциональной компоненты. Как иллюстрируют данные рис. 2 (кривые 1 - 4) начальное содержание групп OH во всех исследованных продуктах согидролиза понижается от 9.5 - 9.0 до 5 - 6% с введением дополнительных монопцепей. Эта зависимость однозначно свидетельствует, что наряду с образованием фрагментов типа А и В в продуктах растет доля концевых блокированных фрагментов типа С, образующихся по схеме 3, где в качестве блокирующего агента представлены 1,3-дигидроксидиметилдифенилдисилоксан или его тетраметильный аналог



где $R = Me, Ph$.

Схема 3

Не менее интересным и показательным является факт увеличения числа остаточных гидроксисилильных групп олиго-ПФС формулы IV (продукты конденсации III при $160^\circ C$ в массе в течение 8 - 10 ч) с повышением в них содержания линейной компоненты. Кривые 5 - 8 на рис. 2 иллюстрируют эту зависимость, где значения конечных OH-чисел соответствовали таковым при выходе кинетической кривой конденсации олиго-ПФС на асимптоту. Установленная корреляция подтверждала тенденцию роста в сополимерах содержания фрагментов типа А.

Увеличению содержания фрагментов типа А соответствует закономерное изменение дифрактометрической картины олиго-ПФС. Ранее нами обнаружена достаточно высокая чувствительность рентгеновского метода, фиксирующего постепенное заселение атомами Cl фенильных радикалов в ПФС [11], что проявилось в увеличении поперечника цепей и межплоскостных расстояний d_1 от 13 до 16 Å. В настоящей работе, как это следует из данных рис. 3, постепенное нару-

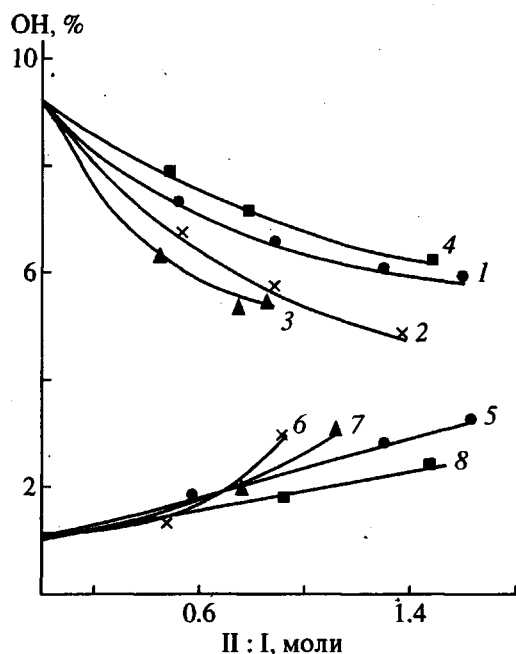


Рис. 2. Зависимость содержания гидроксильных групп в олиго-ПФС от доли дифункциональной компоненты формулы II (схема 1). 1 - 4 - начальное гидроксильное число (формула III); 5 - 8 - конечное гидроксильное число (формула IV). 1, 5 - $R = Ph, n = 0$; 2, 6 - $R = Ph, n = 1$; 3, 7 - $R = Ph, n = 2$; 4, 8 - $R = Me, n = 1$.

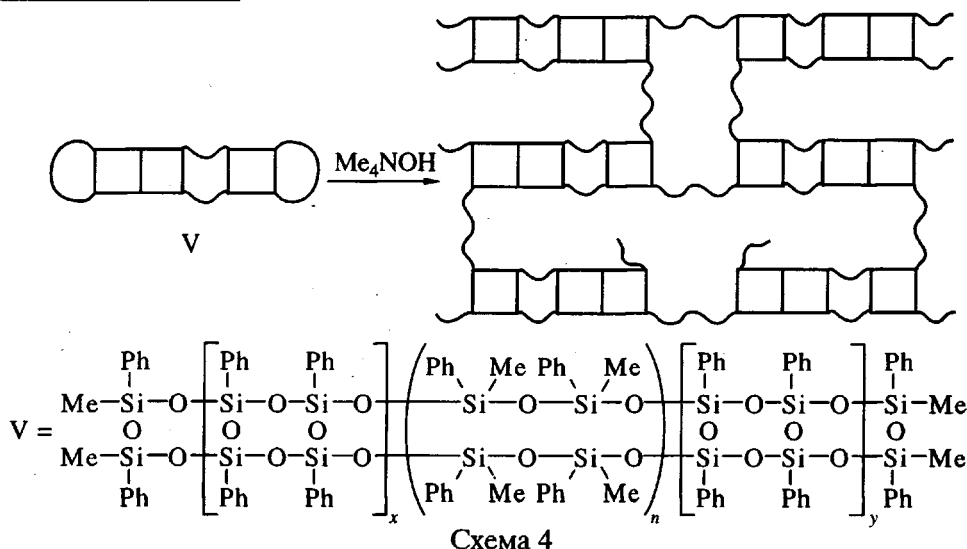
шение двутяжевой структуры ПФС монопцепями во всех изученных системах приводило к соответствующему падению величины межплоскостного расстояния.

На дифрактограммах продуктов гидролитической соконденсации ДФТС с олигосилоксанами и метилфенилдиоксисилоксаном положение рефлекса d_1 закономерно смещалось в сторону больших значений 2θ как с увеличением длины монопцепей (рис. 3, кривые 1 - 3), так и с повышением их содержания, удаляясь от максимального значения $d_1 = 12.9$ Å, свойственного ПФС, и приближаясь соответственно к d_1 линейных полиметилфенил- или полидиметилсилоксанов.

Характерным для каждого из исследованных сополимеров было постоянство своего собственного значения d_1 , независимо от времени и глубины конденсации. Иллюстрацией этому служат дифрактограммы двух сополимеров, содержащих 0.1 и 0.8 молей диметилдисилоксановых мостиков на 1 моль ДФТС, представленные на рис. 4. Как видно из этого рисунка, несмотря на существенную разницу в содержании дефектов в сополимерах положение рефлекса d_1 для каждого из них осталось постоянным как до, так и после некаталитической или каталитической конденсации (рис. 4а и 4б соответственно).

На базе установленных закономерностей нами исследована принципиальная возможность использования двутяжевых олигоблоков для построения сетчатых полимеров с планируемым дизайном молекулярной структуры. Наличие в таких блоках концевых циклических фрагмен-

тов типа С с разным органическим обрамлением у атомов кремния обусловило их повышенную реакционную способность в анионной полимеризации [12]. В общем виде синтез сетчатых силсесквиоксанов из олигоблоков представлен на схеме 4:



где $n = 2 - 1$; $x + y = 9 - 2$.

В гомологическом ряду олигоблоков формулы V (схема 4), содержащих 0.3, 0.6 или 1.0 молей метилфенилдисилоксановых звеньев на 1 моль 1,3-дифенилдисилоксанового звена и характеризовавшихся соответственно дифрактометрическими рефлексами d_1 равными 12.1, 11.4 и 11.3 Å, отмечена высокая способность систем к гелеобразованию в присутствии каталитических количеств Me_4NOH (0.1 мас. %). При комнатной температуре полимеризация соединения V в тонких

пленках привела к образованию сетчатой структуры (80 мас. % гель-фракции) через 5 - 6 ч в зависимости от содержания метилфенилдисилоксановых звеньев; при повышении температуры отверждения до 80 - 90°C образование сетчатой структуры с таким же содержанием гель-фракции проходило в течение 20 - 40 мин. Причем дифрактометрическая картина сетчатых полимеров в каждом случае осталась идентичной исходной системе до начала полимеризации.

С учетом того, что тетрафенилциклотетрасилоксановые фрагменты олигоблоков в подобных условиях не вступают в полимеризационные превращения, данный метод позволяет синтезировать высокотермостойкие полимерные силсесквиоксаны с запланированной величиной блоков, образующих пространственную сетку, и определенной длиной моноцепных сшивок, т.е. регулировать структуру и свойства полимеров.

Для определения эффективности соконденсационных ПФС этого типа в качестве защитных покрытий по металлам были выбраны и исследованы системы на основе олигоблоков V (схема 4), содержащих от 0.3 до 0.6 молей метилфенилдисилоксановых звеньев на 1 моль дифенилдисилоксанового звена. В параллельно проведенных испытаниях этих связующих с промышленным аналогом марки КО-818 (при стандартном наполнении) установлены как высокая химическая и термостойкость в жестких режимах эксплуатации (600°C, перепад температур, повышенная влажность), так и улучшенная технологичность их получения. Как известно, формирование про-

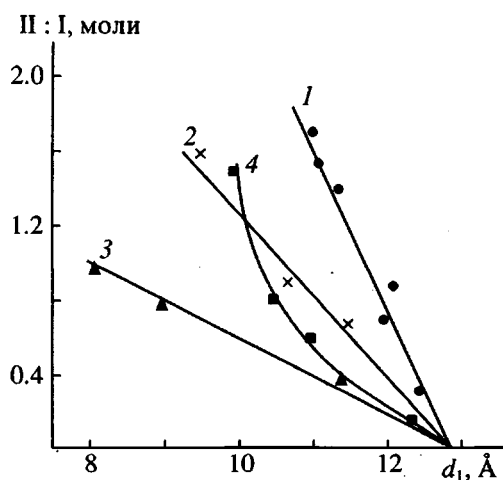


Рис. 3. Взаимосвязь между мольной долей II в смеси с I и межплоскостным расстоянием d_1 олиго-ПФС формулы IV. 1 - R = Ph, $n = 0$; 2 - R = Ph, $n = 1$; 3 - R = Ph, $n = 2$; 4 - R = Me, $n = 1$.

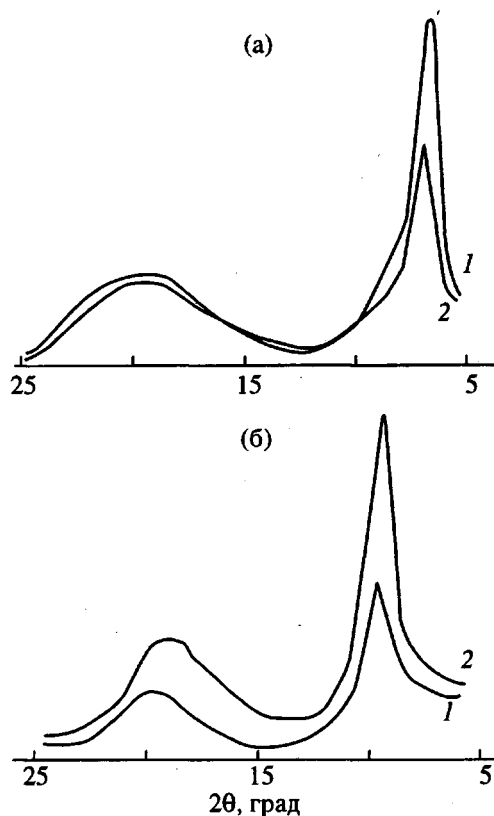


Рис. 4. Дифрактограммы олиго-ПФС. а – $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{Me}_2\text{SiO})_{0.1}]_n$. 1 – исходный гидролизат (формула III, схема 1), 2 – после конденсации в массе при 160°C в течение 10 ч (формула IV, схема 1). б – $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{Me}_2\text{SiO})_{0.8}]_n$. 1 – исходный гидролизат (формула III, схема 1), 2 – после каталитической конденсации в тонких пленках при 90°C в присутствии 0.1% Me_4NOH (схема 4).

странственной полимерной сетки связующих типа упомянутых выше КО-818 требует введения довольно больших количеств отвердителей (до 15 мас. % метилсиланов) и режимов отверждения при температуре выше 100°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрологическая соконденсация ДФТС с 1,3-диметил-1,3-дифенилдиэтилоксаном (ДМДС)

В смесь эфира и воды (1 : 2 по объему) при $20 - 25^\circ\text{C}$ и перемешивании вводили смесь 6.5 г (0.02 моля) ДМДС и 14.7 г (0.04 моля) ДФТС в виде 30%-ного эфирного раствора. После отмывки органического слоя от HCl растворитель удаляли в вакууме, а полимер высушивали до постоянной массы при комнатной температуре. Выход продукта 83%, содержание ОН-групп 6.8%. Все остальные реакции согидролиза осуществляли и контролировали аналогично.

Конденсация полученных олиго-ПФС (формула III, схема 1)

Конденсацию олиго-ПФС проводили в массе при 160°C в токе Ar при перемешивании в течение 8 - 10 ч. Ход конденсации контролировали, измеряя удельную вязкость растворов и ОН-число.

Содержание ОН-групп определяли кулонометрическим титрованием с реактивом Фишера. Полученные данные приведены на рис. 2.

Полимеризация олиго-ПФС (формула V, схема 4)

Полимеризацию осуществляли в тонких пленках (50 - 60 мкм), отлитых из растворов в толуоле на стеклянную поверхность. Отверждение проводили при температуре от 20 до 90°C в присутствии 0.1 мас. % Me_4NOH .

Рентгенографические исследования проводили с помощью дифрактометрических методик с $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Результаты представлены на рис. 3.

Защитные антикоррозионные покрытия по стали на базе полученных ПФС наносили и испытывали параллельно с промышленным аналогом КО-818К по стандартным методикам.

Авторы выражают благодарность В.П. Жукову за участие в рентгеновских исследованиях и Т.В. Стрелковой за проведение ПМР-анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown J.F., Vogt L.H., Katchman A., Eustance J.M., Kiser K.M. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 23. P. 6194.
2. Xie Z., Dai D., Zhang R. // Chinese J. Polym. Sci. 1991. V. 9. № 3. P. 266.
3. Zhang X., Chen S., Shi L. // Chinese J. Polym. Sci. 1987. V. 5. № 2. P. 162.
4. Zhang X., Shi L., Huang C. // Chinese J. Polym. Sci. 1987. V. 5. № 4. P. 353.
5. Zhang X., Shi L. // Chinese J. Polym. Sci. 1987. V. 5. № 3. P. 197.
6. Жданов А.А., Завин Б.Г., Рабкина А.Ю., Левин В.Ю. // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1985. Т. 282. № 2. С. 328.
7. Щербакова Т.К., Долгопоск С.Б., Милешкевич В.П., Хачатуров А.С., Абраменко Е.Л. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1983. С. 41.
8. Андрианов К.А., Бушин С.В., Витовская М.Г., Емельянов В.Н., Лавренко П.Р., Макарова Н.Н., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 469.
9. Андрианов К.А., Завин Б.Г., Рабкина А.Ю. // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1978. Т. 242. № 4. С. 842.
10. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. С. 291.
11. Андрианов К.А., Бушин С.В., Емельянов В.Н., Музафаров А.М., Цванкин Д.Я., Витовская М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1277.
12. Андрианов К.А., Родионова Е.Ф., Лукьянова Г.М. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 5. С. 331.

Oligoorganosilsesquioxanes for Targeted Synthesis of Network Polymers

V. N. Emel'yanov*, Yu. M. Permitina*, and Ya. V. Genin**

* *Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

** *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract – Hydrolytic cocondensation of tetra- and dichlorooligoorganosiloxanes was studied as a method for preparing block silsesquioxanes used for targeted synthesis of organosilicon network polymers. Functionality of the blocks and their mean diameter d_1 can be controlled by varying the initial ratio between the reacting oligomers. It was shown that, within the interval of molar ratios of tetra- and dichlorooligosiloxanes from 1 : 0.1 to 1 : 1, the initial hydroxyl number changes from 9.5 to 5% and the final hydroxyl number changes from 1 to 3.5%; d_1 decreases from 12.9 to 8 Å. Oligomeric blocks containing cyclosiloxane fragments with different radicals at silicon easily undergo anionic polymerization in the presence of ternary ammonium bases at room temperature. Phenylcyclosiloxane fragments of oligomeric blocks, which remain intact under these conditions, are responsible for that chemical and thermal stability of the prepared network polysiloxanes.