

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

K. A. Andrianov, On the ways of synthesizing regular organic polymers containing an inorganic element and having a space structure,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1961, Volume 140, Number 6, 1310–1313

<https://www.mathnet.ru/eng/dan25675>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.174

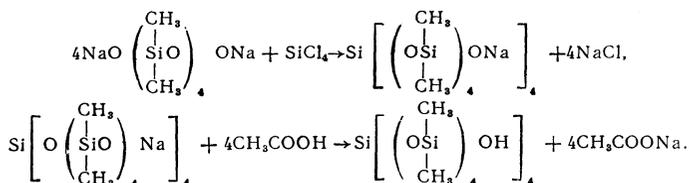
July 16, 2025, 08:21:35



Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ

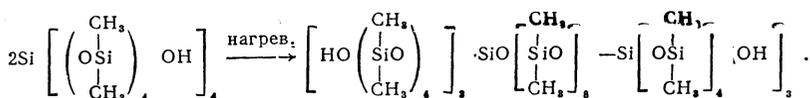
О ПУТЯХ СИНТЕЗА РЕГУЛЯРНЫХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ

Высокомолекулярные соединения с разветвленными, сшитыми и пространственными молекулами получают полимеризацией или поликонденсацией различных полифункциональных мономеров. Полифункциональные мономерные соединения независимо от реакции превращения их в полимеры приводят к образованию больших молекул нерегулярного строения с произвольным распределением боковых ветвей и мостиков между главными цепями молекул. Попытки регулировать разветвления в цепях главных молекул пока не привели к положительным результатам. Между тем, разработка методов, позволяющих регулировать порядок распределения разветвлений и мостиков, сшивающих главные цепи, представляет большой теоретический интерес. Регулируя порядок распределения и расстояния между разветвлениями в главных цепях молекул, можно влиять на свойства полимеров за счет структуры молекул полимера при незначительном изменении его состава. Нами был осуществлен синтез регулярных полимеров пространственного строения на основе полифункциональных олигомеров, содержащих монофункциональные группы на концах ответвлений. Синтез таких олигомеров и полимеров проводили с помощью следующих реакций:



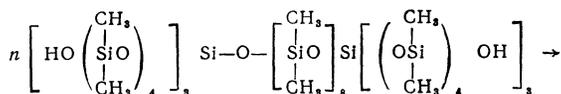
Выход олигомера достигает 90—95%.

Кремнийорганический полифункциональный олигомер, представляющий собой при комнатной температуре подвижную жидкость и содержащий реакционноактивные гидроксильные группы, легко конденсируется при нагревании при температуре выше 230°. Конденсация олигомера протекает по ступенчатому механизму с выделением воды и образованием полимера по схеме:

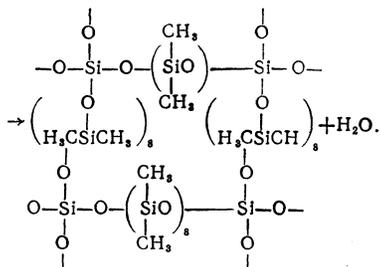


В начальной стадии конденсации полимер сохраняет свойства растворимости в органических растворителях, но при дальнейшем нагревании он теряет способность растворяться. Следовательно, дальнейшая конденсация приводит к более высокомолекулярным продуктам, образующимся

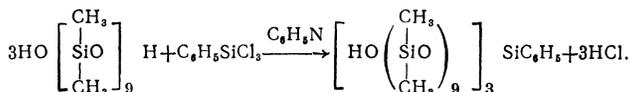
в результате взаимодействия концевых гидроксильных групп по схеме:



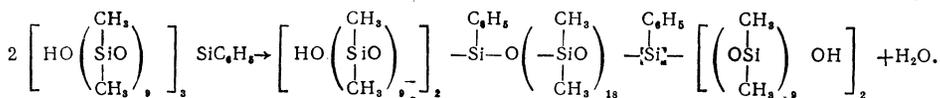
Из приведенной схемы реакции видно, что расстояния между атомами кремния, связанного с четырьмя атомами кислорода в молекуле, определяются удвоенным числом диметилсилоксановых групп взятого в реакцию олигомера. Высокая функциональность олигомера при глубокой поликонденсации приводит к пространственному полимеру, у которого разветвления или мостики между главными цепями распределены регулярно. Атомы кремния, связанные с четырьмя атомами кислорода в молекуле, также распределены на одинаковых расстояниях друг от друга.



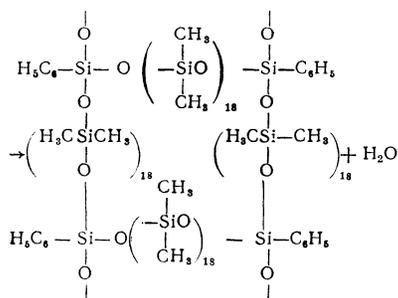
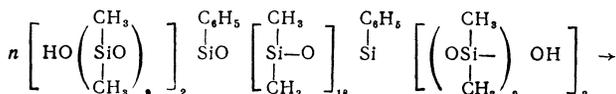
Полиорганосилоксан регулярной структуры был получен также при конденсации трифункционального олигомера по реакции:



Такой олигомер при нагревании легко конденсируется с выделением воды по схеме:

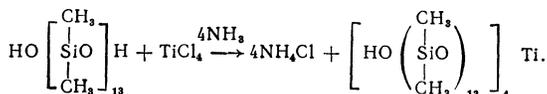


В начальной стадии конденсации продукт реакции сохраняет растворимость в бензоле, толуоле, но при дальнейшем нагревании он теряет способность растворяться, переходя в структурированный полимер



Полимер такого состава представляет собой эластичный при комнатной температуре продукт.

Изучение реакции поликонденсации α, ω -дигидроксидиметилсилоксана с четыреххлористым титаном показало, что в присутствии аммиака образуется титаноорганосилоксановый олигомер, содержащий монофункциональные группы на концах ответвлений. Реакция идет с образованием полифункционального титанодиметилсилоксанового олигомера по схеме:



Содержание гидроксильных групп, титана и кремния, элементарный состав и молекулярный вес соответствовали приведенному в уравнении тетрафункциональному титандиметилсилоксановому олигомеру. Это соединение представляет собой жидкое вещество при комнатной температуре,

Полимеры с малым числом диметилсилоксановых звеньев между атомами титана — хрупкие вещества при комнатной температуре.

В настоящее время проводится изучение реакции превращения полифункциональных олигомеров в пространственные полимеры регулярного строения и изучаются их свойства в зависимости от химического состава и структуры полимеров.

Экспериментальная часть

1. Синтез полисилоксидиметилсилоксана. 0,16 г-моля α, ω -динатрийоксидиметилсилоксана, $\text{NaO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{SiO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{Na}$ растворяют в бензоле и при 40—60° при размешивании вводят 0,04 г-моля четыреххлористого кремния в бензоле. После этого отделяют осадок NaCl и к смеси добавляют 80% уксусную кислоту для нейтрализации. Уксуснокислый натрий отделяют центрифугированием. Бензол отгоняют под вакуумом. Полученный тетрафункциональный титанодиметилсилоксановый олигомер очищают сорбентами и анализируют; конденсируют нагреванием при 120—150°, при котором выделяется вода и вязкость продукта реакции возрастает. В начале нагревания полученный полимер растворим в бензоле и толуоле, но затем он переходит в нерастворимое и неплавкое состояние.

Найдено %: C 29,80; 29,65; OH 4,97; Si 37,4; 37,0; H 7,72; 7,91
 Вычислено %: C 30,0; OH 5,3; Si 37,18; H 7,8.

Мол. вес. 1252—1258.

2. Синтез полифенилсилоксидиметилсилоксана. К 0,12 г-моля α, ω -гидроксидиметилсилоксана, $\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{SiO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$, растворенного в бензоле, прибавляют 0,03 г-моля фенилтрихлорсилана в бензоле. В процессе подачи фенилтрихлорсилана пропускают сухой аммиак. Выпавший хлористый аммоний отделяют и от фильтрата отгоняют бензол под вакуумом. Полученный олигомер конденсируют в полимер нагреванием при 130—150°. В начале реакции конденсации полимер растворяется в бензоле и толуоле, а при дальнейшем нагревании он переходит в нерастворимое и неплавкое состояние.

Найдено %: C 35,44; 35,51; Si 37,91; 37,98; H 3,18; 3,21; OH 2,31; 2,42
 $\text{C}_{60}\text{Si}_{28}\text{H}_{170}\text{O}_{30}$ Вычислено %: C 35,19; Si 38,31; H 3,03; OH 2,49

Мол. вес 2146.

3. Синтез полититанодиметилсилоксана. 0,24 г-моля α, ω -гидроксидиметилсилоксана растворяют в бензоле и при 50—60° вводят бензольный раствор 0,06 моля четыреххлористого титана, пропуская при этом газообразный аммиак. Отфильтровывают хлористый аммоний и отгоняют бензол. Полученный олигомер фильтруют и конденсируют в полимер нагреванием при 150—180°.

Найдено %: C 32,20; 32,84; Ti 1,18; 1,24; H 7,87; 8,15; OH 1,71
 $\text{C}_{104}\text{Si}_{52}\text{H}_{316}\text{O}_{56}$. Вычислено %: C 31,4; Ti 1,24; H 7,96.

Мол. вес 3920.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР

Поступило
 27 V 1961