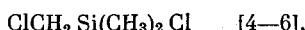


**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ
ГАЛОИДАЛКИЛ(ГАЛОИДАРИЛ)ГАЛОИДСИЛАНОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ**

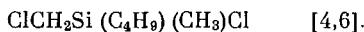
***B. V. Коршак, A. M. Полякова, A. A. Сахарова,
B. Ф. Миронов, Е. А. Чернышев***

Ранее [1] нами исследовалась способность к полимеризации и сополимеризации различныхmono- и полиалкенилсиланов по радикальному механизму. Было установлено, что полимеризация происходит по кратным связям с образованием углерод-углеродной цепочки, а атомы кремния находятся в боковой цепи. По литературным данным [2] известны также кремнийорганические полимеры, основная цепь которых состоит из атомов кремния. Такие полимеры образуются при действии металлического натрия на диалкилидихлорсиланы. Однако известно [3], что органические и неорганические соединения кремния, содержащие $\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array} - \begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array}$ связи, обладают большой склонностью к термическому распаду и химическим превращениям, поэтому такие полидиалкилсиланы не могут представлять практического интереса.

Мало изучены полимеры, содержащие в основной полимерной цепи связь $\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \\ | \end{array} - \begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ | \end{array}$. Имеющиеся в литературе данные по этому вопросу очень ограничены и в основном относятся к патентной литературе [4—7]. Известно, что полиалкилсиланы получают конденсацией хлорметилдиалкилхлорсиланов с натрием в растворителе. Полученные продукты используются как смазочные масла, теплоносители, гидравлические жидкости, для пропитки тканей и т. п. Из полисилилметиленов известны полимеры, полученные из



и



Большинство исследователей ставило целью получение низкомолекулярных масел и поэтому к исследуемому мономеру для прекращения роста цепи добавляли соединения типа R_3SiX [7]. Из хлорметилдиметилхлорсилана без добавок обрывающего цепь агента получены жидкые масла с молекулярным весом от 560 до 850 [4—6] и вязкостью 300—340 сантиметров при 25°. Других сведений о полимерах не приводится. Относительно полимеров, полученных из хлорметилфенилметилхлорсилана и хлорметилбутилметилхлорсилана сообщается лишь об их практическом применении. Кроме того, ни в одной из указанных работ не рассматривается вопрос о строении полученных полимеров.

Мы провели конденсацию пяти различных по своему строению галоидалкил(галоидарил)галоидсиланов (см. таблицу). В таблице приведены

молекулярные веса полученных полимеров, коэффициенты полимеризации, выходы полимера и результаты элементарного анализа. Из хлорметилдиметилхлорсилана после отгонки из реакционной смеси низкокипящих продуктов реакции был получен остаток, не перегоняющийся при 250° и 2 м.м. Молекулярный вес полученного полимера составляет 1400 и коэффициент полимеризации равен 19. Полимер представляет собой

Получение полимеров с кремнием в цепи путем конденсации галоидалкил(галоидарил)галоидсиланов с натрием

Исходный мономер	Мол. вес полимера	Коэффициент полимеризации	Выход полимера, %	Содержание Si в полимере, %	
				найдено	вычислено
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1400	19	53	37,1	38,9
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1900	14	53	20,3	20,9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1500	13	55	23,8	24,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3300	25	50	20,4	20,9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1100	7,5	30	31,5	35,0

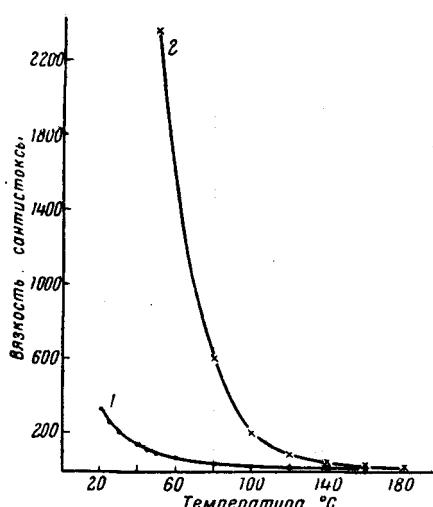
желтое вязкое масло. На рисунке представлена зависимость вязкости полимера от температуры (кривая 1). Вязкость полимера существенно меняется при замене группы CH_3 на фенильный радикал (см. рисунок, кривая 2), причем следует отметить, что меняются не только абсолютные величины вязкости, но и характер кривой. Изменение вязкости полимера $[-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_n$ в зависимости от температуры выражено более резко, чем у $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-]_n$. Однако, как видно из таблицы, степень полимеризации полиметилфенилметиленсилана меньше степени полимеризации полидиметилметиленсилана. Таким образом, природа радикала, связанного с атомом кремния, так же как и в случае полисилоксанов, существенным образом влияет на характер образующегося полимера.

До сих пор никем не рассматривался вопрос о строении полимеров, полученных поликонденсацией галоидалкилгалоидсиланов. Нам казалось, что структура с чередующимися $-\text{Si}-\text{C}-$ связями может быть приписана соединениям в том случае, если полимеры не обнаружат $-\text{C}-\text{C}-$ или $-\text{Si}-\text{Si}-$ связей. Предложенный Кречковым [8] удобный и про-

стой метод определения $\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{—}$ связей в кремнийорганических соединениях мог быть использован, по нашему мнению, как один из достоверных способов доказательства структуры полимера. Методика определения была отработана нами на полимере $[\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{—}]_n$, который был получен конденсацией диэтилдихлорсилана с натрием в толуоле в закрытой металлической ампуле при 130° .

Ни в одном из полученных нами полимеров $\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{—}$ связь нам не удалось обнаружить. Следовательно $\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{—}$ связь или отсутствует,

или ее относительное содержание в полимере столь невелико, что химическими методами оно определяется с трудом и может быть определено лишь спектрально. О трудности образования $\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{—}$ связи в тех условиях, в которых были получены полимеры, свидетельствует тот факт, что нам не удалось в этих условиях получить из триэтилхлорсилана при помощи натрия гексаэтилдисилан. Последний был выделен нами только при нагревании триэтилхлорсилана с металлическим натрием в закрытой стальной ампуле при 130° . Бурхардом [2] было показано, что поликонденсация диметилдихлорсилана с натрием также происходит только в закрытом автоклаве при высокой температуре и наличии давления. Таким образом, полученным полимерам, очевидно, следует при-



Зависимость вязкости полимеров от температуры:

1 — полимер $[-\overset{\mid}{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{—}]_n$; 2 — полимер $[-\overset{\mid}{\text{Si}}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{—}]_n$

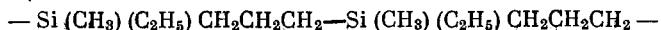
писать строение с чередующейся $\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{—}\overset{\mid}{\text{C}}\text{—}$ связью.

До сих пор речь шла о поликонденсации мономеров, содержащих один атом кремния и один атом углерода в основной цепи. Заслуживающим внимания нам казался вопрос о получении полимеров, в которых атомы кремния в цепи разделялись бы не одним, а двумя или тремя атомами углерода. С этой целью мы синтезировали $\text{ClSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и получили из него полимеры. Возможность получения таких полимеров

была показана Кэрри [9]. Им были получены полимеры типа $\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}\overset{\mid}{\text{Si}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ нагреванием диалкилвинилсиланов в присутствии катализатора, содержащего 0,06% платины, нанесенной на мелкораздробленный уголь. Нами [10] было показано, что кроме органосиланов, содержащих у кремния винильную группу и водород, могут полимеризоваться и силаны, содержащие вместо винильной аллильную, металлильную и подобные им ненасыщенные группы.

Конденсацию хлорпропильтиэтилхлорсилана проводили в тех же условиях, что и конденсацию хлорметилдиалкилхлорсиланов. Получен полимер с молекулярным весом 1500 и коэффициентом полимеризации 13. Полимер представляет собой желтоватое густое масло; содержание крем-

ния в полимере равно 23,8%; для $[\text{---Si}(\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]_n$ вычислено 24,5%. При действии концентрированной щелочи и пиперидина на полимер выделения водорода не наблюдается; следовательно, этот полимер также не содержит $\begin{array}{c} | \\ \text{---Si} \\ | \\ \text{---Si} \\ | \end{array}$ связи и структуру его можно представить следующей:



Представляло интерес, по нашему мнению, получить продукт поликонденсации соединений типа $\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{Si}(\text{R})_2\text{Cl}$, когда образующаяся цепь содержит в своем составе наряду с атомом кремния фениленовые звенья. Известно [11], что конденсацией *n*-дихлорбензола с использованием сплава натрия и калия в диоксане получен полимер в виде твердого порошка, не плавящегося до 550° с молекулярным весом 2700—2800. Показано, что этот полимер имеет хиноидную структуру.

Поликонденсацией хлорфенилдиметилхлорсилана был получен твердый хрупкий полимер с молекулярным весом 3300 и коэффициентом полимеризации 25. Получен также полимер, содержащий силоксаноуглеводородные звенья с молекулярным весом 1100. ИК-спектр показал, что при поликонденсации мономера силоксановая связь (1065 cm^{-1}) сохраняется.

Этот полимер также не содержит $\begin{array}{c} | \\ \text{---Si} \\ | \\ \text{---Si} \\ | \end{array}$ связи.

Экспериментальная часть

Поликонденсацию проводили в четырехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником, термометром и барботером для азота. Предварительно в этой же колбе, нагревали натрий в толуоле до расплавления и измельчали при помощи мешалки. После охлаждения взвеси натрия в толуоле из капельной воронки прибавляли мономер. Реакция протекала очень бурно с саморазогреванием. По окончании прибавления мономера смесь нагревали еще в течение некоторого времени, затем избыток натрия отфильтровывали. От фильтрата отгоняли низкомолекулярные продукты реакции, остаток переосаждали метиловым спиртом из раствора в бензоле, и полимер сушили до постоянного веса в вакууме. Молекулярные веса определяли криоскопически в бензоле.

Кинематическую вязкость полимеров определяли вискозиметром Остwalda.

Определение $\begin{array}{c} | \\ \text{---Si} \\ | \\ \text{---Si} \\ | \end{array}$ связи проводили по методике Крешкова [8] действием концентрированной калиевой щелочи и пиперидина.

Выводы

Исследовалась поликонденсация галоидалкил(галоидарил)галоидосилианов различного строения с использованием в качестве конденсирующего агента металлического натрия. Получены полимеры различной консистенции в зависимости от строения исходного мономера, определены их свойства и доказано их строение.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. В. Коршак, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, Докл. АН СССР, 99, 785, 1954; А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 979; В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Г. И. Никишин, Ж. общ. химии, 27, 2445, 1957; В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, Е. А. Чернышов, Докл. АН СССР, 119, 232, 1958; В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, Е. А. Чернышов, Докл. АН СССР, 126, 791, 1959.
2. C. Birkhارد, J. Amer. Chem. Soc., 71, 963, 1949.
3. К. А. Андрианов. Кремнийорганические соединения, М., 1955.
4. Пат. США 2483972; Chem. Abstrs., 44, 2011, 1950.
5. Пат. США 2607791; Chem. Abstrs., 48, 13732, 1954.
6. Пат. ФРГ 847594; Chem. Zbl., 1953, II, 7927.
7. Пат. США 2511056; Chem. Abstrs., 44, 8362, 1950.
8. А. П. Крещков, В. А. Борк, Л. В. Мысляева, Г. Д. Нессонова, Анализ кремнийорганических соединений, Госхимиздат, М., 1954, стр. 183.
9. J. W. Carrig, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1686, 1956.
10. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Е. С. Тамбопцева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1116.
11. G. A. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 16, 589, 1955.

POLYCONDENSATION OF HALOALKYL(HALOARYL)HALOSILANES BY THE ACTION OF METALLIC SODIUM

*V. V. Korshak, A. M. Polyakova, A. A. Sakharova,
V. F. Mironov, E. A. Chernyshev*

Summary

The polycondensation of haloalkyl/haloaryl/halosilanes of varying structure, induced by metallic sodium has been investigated. The polymers were isolated, their properties determined and their structure established.