

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1961

### ПОЛИДИМЕТИЛСТАННАСИЛОКСАНЫ

*С. Н. Борисов, Н. Г. Свиридова*

Эластомеры, сохраняющие свойства в широком температурном интервале и обладающие высокой температуростойкостью, представляют большой интерес для различных отраслей современной техники. Все шире, в частности, применяются резины на основе кремнеорганического (полидиметилсилоксанового) каучука (СКТ), эксплуатируемые в интервале от  $-55$  до  $+250^{\circ}$ .

Известные до последнего времени эластомеры были получены исключительно из соединений углерода и кремния — элементов IV группы периодической системы. Поэтому высказывались предположения, что и другие элементы этой группы способны участвовать в построении цепей каучукоподобных соединений. Подтверждением этого явился синтез каучукоподобных полидиметилгерманасилоксанов — полимеров с основной цепью, построенной из чередующихся атомов кремния, кислорода и германия [1]. Однако полидиметилгерманасилоксаны не проявили повышенной, по сравнению с СКТ, термостойкости.

Недавно появились сообщения о получении эластомеров на основе оловоорганических соединений [2], однако оказалось, что группировки, содержащие олово, находятся в боковых цепях, а основная цепь построена как обычно — из атомов углерода. Вместе с тем Андрианов [3] высказал мнение, что полимеры, главные цепи которых состоят из атомов кремния, кислорода и олова — полиорганостаннасилоксаны<sup>1</sup>, благодаря наличию в их структуре высокополярных связей Si — O — Sn, могут обладать повышенной термостойкостью.

Впервые станнасилоксаны получили Андрианов с сотрудниками [4, 5] путем совместного гидролиза алкилхлорсиланов и диэтилдихлорстаннана в толуольно-аммиачной среде. Удаление растворителя (толуола) приводит к получению жидких растворимых полимеров, переходящих при нагревании до  $105$ — $150^{\circ}$  в неплавкое нерастворимое состояние. К сожалению, сведения о составе полученных на первой стадии полимеров относятся частично к их толуольным растворам. По данным Хенлейна с сотрудниками [6] при продолжительном нагревании эквимолярных количеств диметилдиэтоксисилана и диацетоксиолова при  $120^{\circ}$  получается твердый полимер с молекулярным весом (по конечным группам) 7000, отношением Sn : Si = 2 : 1 и стойкий к гидролизу. Из продуктов взаимодействия диметилдиэтоксисилана с диизобутилдиацетоксистаннаном авторы [6] выделили воскообразный полимер (Sn : Si = 4,7 : 1), размягчающийся при  $210^{\circ}$  и гидролизующийся 50%-ной  $H_2SO_4$ . Хананашвили [7] установил, что при реакции алкилаллоксисиланов с водно-щелочными растворами станнатов Na и K образуются клеообразные и кристаллические продукты типа  $[-RSi(OM)O -]_m [-Si(OM)_2O -]_n Sn(OM)_2O -$ , где  $m=1-5$ ;  $n=1-30$ ; M = Na, K; R =  $CH_3$ ,  $OC_2H_5$ . Автор говорит о хороших адгезионных свойствах, высокой термо- и кислотостойкости этих полимеров, но не приводит

<sup>1</sup> По «окса-аза» концепции кремнеорганической номенклатуры приставка «станна» обозначает замещение атомов кремния атомами олова.

цифрового материала. Кёниг [3] получил хрупкие смелообразные полимеры с мол. весом 1000–5000 при взаимодействии дифенилсиландиола с «окисями диалкилолова», т. е. полидиалкилстанныоксанами — $(R_2SnO)_n$ . По данным Кёнига полимеры стойки к действию воды, но легко гидролизуются кислотами.

Каучукоподобные станныасилоксаны в литературе не описаны. В ряду линейных полидиалкилстанныасилоксанов наибольшей термостабильности естественно следовало ожидать от полимеров, несущих как на атомах кремния, так и на атомах олова только метильные радикалы. Представляло определенный интерес синтезировать не описанные в литературе полидиметилстанныасилоксаны и изучить возможность получения каучукоподобных полимеров на их основе по аналогии с полидиметилгерманасилоксанами.

### Экспериментальная часть

В работе использовали: четыреххлористое олово — чистый продажный препарат; четырехбромистое олово, полученное по описанной в литературе [8] методике; диметилдихлорсилан-реактификат (ДДС), применяемый в синтезе полидиметилсилоксанового каучука СКТ.

Тетраметилстанинан был получен из  $SnCl_4$  и  $CH_3MgJ$  с выходом 60–62% по методике [9], оказавшейся наиболее рациональной при использовании в качестве алкилирующего агента йодистого метила. Методика, описанная для получения тетраэтилстанинана [10], менее эффективна — выход  $(CH_3)_4Sn$  после 6-часового нагревания реакционной смеси составил 49–56%, считая на  $SnCl_4$ . Увеличение времени нагревания до 15 час. резко снижает выход тетраметилстанинана (~9%). Методика, разработанная для бромистого метила [8], также не пригодна в случае  $CH_3J$  — выход тетраметилстанинана составил лишь 21,4%.  $(CH_3)_4Sn$  — т. кип. 75–77°;  $n_D^{20}$  1,4382;  $d_4^{20}$  1,2652; найдено  $MR_D$  37,12; вычислено  $MR_D$  36,75.

Тетраэтилстанинан был получен по методике [10] с выходом 72–82%.  $(C_2H_5)_4Sn$  — т. кип. 66,5–67°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,4712;  $d_4^{20}$  1,2010; найдено  $MR_D$  54,7; вычислено  $MR_D$  55,34.

Синтез соединений типа  $R_2SnX_2$  проводили по Кочешкову [9, 11] реакцией «копропорционирования»:  $R_4Sn + SnX_4 \rightarrow 2R_2SnX_2$ . Выход неочищенных продуктов — почти количественный.

Диметилдихлорстанинан — после двойной перекристаллизации из петролейного эфира выход 77–81%. Т. пл. 82–83,5°. Найдено, %: Cl 27,97; 28,20; Sn 47,74; 47,90.  $C_4H_{10}Cl_2Sn$ . Вычислено, %: Cl 28,62; Sn 47,91.

Диметилдихлорстанинан — выход после перекристаллизации 87%. Т. пл. 74–74,5°. Найдено, %: Br 51,41; 51,56; Sn 38,47; 38,82.  $C_2H_6Br_2Sn$ . Вычислено, %: Br 51,46; Sn 38,46.

Диметилдихлорстанинан плохо растворяется в горячем петролейном эфире. Выход очищенного продукта ~50%. Т. пл. 106–107°. Найдено, %: Cl 31,92; 32,01.  $C_2H_6Cl_2Sn$ . Вычислено, %: Cl 32,23.

Определение содержания гидролизуемого галогена в мономерах проводили титрованием навески веществ в водном диоксане 0,1 н. NaOH по бромтимолблau.

При определении содержания олова в веществах, не содержащих кремния, использовали методику [9]. Одновременное определение кремния и олова в полимерах проводили по методике [5]. Определение кремния в полиграносилоксанах методами «мокрого сожжения» дает зачастую искаженные результаты в силу достаточно высокой стойкости низкомолекулярных (особенно циклических) силоксанов к окислению, сочетающейся с их исключительной летучестью. Поэтому, вычисляя соотношение Si:Sn в полученных станныасилоксанах по калибровочным кривым (табл. 1), мы использовали в качестве опорных данные определения олова в сополимерах.

Для синтеза полидиметилстанинасиликсанов мы использовали диметилдибромстанинан. Диметилдихлорстанинан оказался менее удобным реагентом как с точки зрения его получения, так и в связи с меньшей склонностью к гидролизу и ухудшенной растворимостью в ДДС. Для проведения совместного гидролиза раствор диметилдибромстанинана в ДДС подавали при интенсивном перемешивании в колбу, содержащую смесь 10%-ного аммиака и спирта, взятых в отношении 2 : 1 по объему, при 5—15°. Аммиак брали в небольшом избытке против количества, необходимого по расчету для полной нейтрализации выделяющихся при гидролизе галогеноводородов. Контроль щелочной реакции среды проводили по смешанному индикатору фенолфталеин — бромтимолблау. Продукты совместного гидролиза — станинасиликсановые сополимеры — образуются только в щелочной среде. Контрольный гидролиз смеси ДДС с диметилдибромстанинаном в молярном отношении 19 : 1 в присутствии недостаточного для нейтрализации выделяющегося  $\text{HCl}$  количества аммиака привел к получению маслообразной жидкости ( $n_D^{20}$  1,4016;  $d_4^{20}$  0,9821;  $\eta^{20}$  9,53 спуз; средний мол. вес. 598), не содержащей олова.

Таблица 1  
Соотношение содержания кремния и олова в станинасиликсановых сополимерах

Молярное отношение эпоксидов $(\text{CH}_2)_2\text{SiO} : \text{R}_2\text{SnO}$ в сополимере	Содержание, %			
	Si		Sn	
	R = $\text{CH}_3$	R = $\text{C}_2\text{H}_5$	R = $\text{CH}_3$	R = $\text{C}_6\text{H}_5$
100 : 0	37,88	37,88	—	—
39 : 1	35,84	39,50	3,85	3,85
19 : 1	33,86	33,32	7,50	7,41
12,33 : 1	32,11	31,28	10,97	10,72
9 : 1	30,35	29,39	14,23	13,80
7 : 1	28,76	27,62	17,34	16,67
5,66 : 1	27,20	25,96	20,30	19,36
4,71 : 1	25,74	24,41	23,08	21,88
4 : 1	24,35	22,95	25,72	24,25
0 : 100	—	—	72,04	61,56

С увеличением исходного отношения Sn : Si вязкость продуктов гидролиза возрастает. Полученные полимеры промывали водой до нейтральной реакции и сушили  $\text{CaCl}_2$  (маслообразные продукты) или выдерживанием при 30—40°/5—7 м.м до постоянного веса (медо- и смелообразные продукты). Условия эксперимента и характеристика полученных продуктов приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 можно видеть, что при высоком исходном соотношении Si : Sn состав конечного полимера в значительной мере зависит от скорости согидролиза. При увеличении доли оловоорганического компонента в гидролизуемой смеси скорость гидролиза влияет на состав полимера в меньшей степени, однако конечное соотношение Si : Sn меньше заданного.

Продукты гидролиза  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  — полидиалкилстаниксаны ( $\text{R}_2\text{SnO})_n$  не растворяются в циклических полидиметилсиликсанах. Полученные нами полидиметилстаникасаны растворяются в бензоле, дибутиловом эфире и октаметилциклотрасилюксане. С повышением содержания олова в сополимере его растворимость ухудшается. Полидиметилстаникасаны, содержащие до 3% олова, — бесцветные маслообразные жидкости с  $n_D^{20}$  1,404—1,405;  $d_4^{20}$  0,972—0,978; средний мол. вес 800—1000; содержание OH-групп 0,07—0,15%. Последнее говорит о преимущественно циклической структуре продуктов, однако с течением времени показатель преломления полимеров О-131 и О-132 и их плотность несколько увели-

чились (до  $\sim 1,406$  и  $\sim 0,98$ , соответственно), что можно отнести за счет дополнительной конденсации по остаточным OH-группам. Бесцветные прозрачные сополимеры, содержащие 8—10% олова, имели консистенцию меда, а полимеры с более высоким содержанием олова (18—19%) имели желтоватую окраску, были липкими и смелообразными. Все эти полимеры имели плотность выше 1. Полидизтилстанинадиметилсилооксан (O-141), полученный по той же методике, что и его полностью метилированные аналоги, несмотря на содержание олова  $\sim 11\%$ , был также смелообразен, но менее текуч и липок, чем полимеры O-81 и O-82, содержащие  $\sim 19\%$  олова.

Таблица 2  
Полидиалкилстанинасилооксаны

Индекс полимера	Взято, моли		Молярное отношение реагентов	Выход полимера		Мол. вес	Содержание, % <sup>1</sup>		Соотношение Si : Sn в полимере, по анализу на Sn	
	диметилди-хлорстанан	диметилди-бромстанан		Скорость гидролиза, моль/час	ε		Si	Sn		
O-133	2,93	0,03	99 : 1	0,9	203,4	90,3	813	35,11	2,11	73,1 : 1
O-132	1,96	0,04	49 : 1	0,86	127,9	84,2	1002	36,46	2,16	70,4 : 1
O-131	0,98	0,02	49 : 1	0,23	51,9	68,3	861	35,72	2,60	57,8 : 1
O-91	0,475	0,025	19 : 1	0,28	21,8	55,7	η = 0,107 <sup>2</sup>	33,09	9,49	15,1 : 1
O-93	0,95	0,05	19 : 1	0,43	61,3	77,9	—	32,83	9,19	15,1 : 1
O-94	1,9	0,1	19 : 1	0,43	105,5	67,0	η = 1,11	33,56	7,92	17,9 : 1
O-81	0,45	0,05	9 : 1	0,25	—	—	η = 0,108	28,21	18,97	6,2 : 1
O-82	0,9	0,1	9 : 1	0,28	52,8	63,4	— Верхний слой	29,03 36,43	18,57 4,25	6,4 : 1 34,5 : 1
O-141	1,9	Диэтил-дихлор-станинан 0,1	19 : 1	0,95	90,1	56,2	η = 0,063 Верхний слой	32,23 36,14	10,95 3,67	12 : 1 40,7 : 1

<sup>1</sup> Усредненные результаты нескольких определений.

<sup>2</sup> Характеристическая вязкость в бензоле.

Низкая характеристическая вязкость бензольных растворов полученных нами станинасилооксановых сополимеров говорила об их сравнительно невысоком молекулярном весе. Фракционный состав полимеров специально не изучался. При согидролизе образуется обычно двухфазная система, причем полимер при содержании олова  $\sim 3\%$  находится в верхнем, а при содержании олова 8—19% — в нижнем слое. Однако при получении полимеров O-82 и O-141 из верхнего слоя были также выделены в небольшом количестве полимеры, содержащие олово в существенно меньшем количестве, чем основной полимер.

Известно, что циклические низкомолекулярные полидиметилсилооксаны легко превращаются в линейные каучукоподобные высокомолекулярные полимеры в присутствии  $\sim 2$  вес.% конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [12]. Маслообразные низкомолекулярные германасилооксаны, содержащие до  $\sim 7,5\%$  Ge, также удается перевести в каучукоподобное состояние при помощи серной кислоты, однако в этом случае полимеризация протекает медленнее и требует 4—6 вес.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1].

Перемешивание растворов станинасилооксанов, содержащих 9—19% Sn, в октаметилциклотетрасилюксане в присутствии конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вызывает превращение однородного раствора в двухфазную систему, состоящую из

маслообразного верхнего слоя, не содержащего олова, и солеобразного осадка. Результаты анализа солей приведены в табл. 3. Характер солеобразных осадков, их состав и частичная растворимость в воде указывают на то, что серная кислота расщепляет станиасилоксаны в первую очередь по связям Si — O — Sn, извлекая олово из полимера. Аналогичным образом при действии серной кислоты на алюмосилоксановые полимеры происходит расщепление связей Si — O — Al [13]. Представляется вероятной схема:

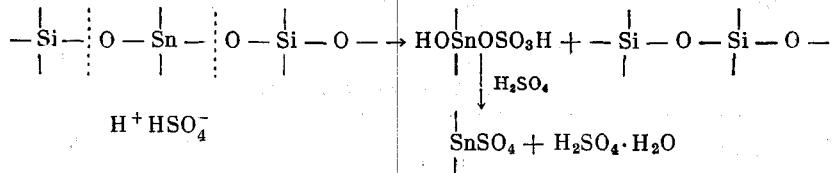


Таблица 3  
Продукты расщепления станиасилоксанов серной кислотой

Исходный полимер	Весовое отношение полимер: метилтетрамер	Количество $\text{H}_2\text{SO}_4$ , вес. %	Продолжительность перемешивания, часы	Найдено, %		Вычислено, %				R	
						$\text{R}_2\text{SnSO}_4$		$\text{HO}\text{SnR}_2\text{SO}_4\text{H}$			
				Sn	S	Sn	S	Sn	S		
O-91	3 : 2	4	28	47,02 47,26	11,40 12,05						
O-81	2 : 1	6	21	—	11,90 12,37	48,48	13,09	45,16	12,19	CH <sub>3</sub>	
O-141 <sup>1</sup>	—	—	—	42,11 42,37	10,50 10,60	43,50	11,75	40,80	11,02	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
					11,20						

<sup>1</sup> Раствор 2 г полимера в бензине перемешивали с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , взятой в расчете на полное извлечение олова из полимера.

Найдено, %: С 16,24; 16,27; Н 4,54; 5,03. Вычислено для  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnSO}_4$ , %: С 17,6; Н 3,69; для  $\text{HO}\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4\text{H}$ , %: С 16,51; Н 4,16.

Попытки получить высокомолекулярные станиасилоксаны путем щелочной полимеризации продуктов согидролиза не удались как в условиях, обеспечивающих превращение циклических полидиметилсилоксанов в эластомеры, так и при более жестких режимах (табл. 4). Во всех случаях вязкость исходных веществ изменялась лишь в незначительной степени.

При наполнении и вулканизации станиасилоксановых полимеров с высоким содержанием олова по рецептуре и режиму, близким к принятым для каучука СКТ, получаются твердые, механически не прочные, не эластичные вулканизаты. В патентной литературе [14] указывалось, что введение в рецептуру резиновых смесей полисилоксановых каучуков «окисей диалкилолова» (полидиалкилстаниоксанов), например  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}]_n$ , улучшает физико-механические свойства вулканизатов. Нами были синтезированы полидиалкилстаниоксаны  $(\text{R}_2\text{SnO})_n$ , где R = CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Белые нерастворимые порошкообразные полимеры получали с выходом более 80% из соответствующих диалкилдихлорстаннанов по методике получения «окиси диалкилолова» [9]. Было установлено, что включение указанных оловоорганических соединений в рецептуру резиновых смесей на основе каучука СКТ (2 вес. ч.), а также совмещение СКТ со станиасилоксановыми полимерами О-94 и О-82 в отношениях 4—9 : 1 по весу лишь ухудшает свойства вулканизатов. Как станиоксаны, так и станиасилоксаны плохо распределяются в СКТ, замедляют вулканизацию смесей и вызывают, как правило, интенсивное порообразование в массе вулканизата.

Таблица 4  
Щелочная полимеризация низкомолекулярных станныасилюксанов

Исходное вещество	Содержание олова, %	Природа катализатора	Содержание KOH в катализаторе, вес. %	Количество катализатора (вес. % KOH)	Температура, °C	Продолжительность перемешивания, часы
O-133	2,11	Паста KOH в силоксановом масле	0,59	0,005	120—140	50
O-133	2,11		0,68	0,01	120—140	28
O-132	2,16		0,60	0,01	120—140	30
O-132	2,16		0,58	0,04	130—140	15
O-131	2,60	Комплекс KOH с изопропиловым спиртом	56,38	0,18	150—155	24
O-91 в метилтетрамере, 1:1 по весу	4,6		56,38	0,26	150—160	9

### Выводы

1. Путем совместного гидролиза диметилдихлорсилана с диметилдигромстанныном в щелочной среде получены низкомолекулярные полидиметилстанныасилюксаны, содержащие 2—19% олова.

2. Получить каучукоподобные станныасилюксановые полимеры путем полимеризации низкомолекулярных диметилстанныасилюксанов при помощи  $H_2SO_4$  и KOH не удается; серная кислота расщепляет связи Si — O — Sn.

3. Введение станныасилюксановых сополимеров, а также стяноксанов в резиновые смеси полидиметилсилюксанового каучука СКТ не вызывает улучшения свойств вулканизатов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука

Поступила в редакцию  
30 V 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. К. Ставицкий, С. Н. Борисов и др., Высокомол. соед., 1, 1502, 1959.
2. J. C. Montegrosso, T. M. Andrews и др., Rubb. World, 138, 579, 1958; Proceedings international rubber conference, Washington, November 8—13, 1959, p. 526.
3. К. А. Андреанов, Успехи химии, 27, 1257, 1958.
4. К. А. Андреанов, А. А. Жданов, Т. Н. Ганина, Сообщ. ВХО им. Менделеева, 1955, вып. 3, стр. 2.
5. К. А. Андреанов, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, 798.
6. F. A. Henglein, R. Lang, K. Scheinost, Makromolek. Chem., 15, 177, 1955.
7. Л. М. Ханапашвили, Диссертация, МХТИ, 1957.
8. «Руководство по препаративной неорганической химии», под. ред. Г. Брауера, Изд. ин. лит., М., 1956.
9. Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып. 5, Изд. АН СССР, М.-Л., 1947.
10. Синтезы органических преператов, сб. 8, Изд. ин. лит., М., 1958.
11. К. А. Коцешков, Ж. общей химии, 5, 211, 1935.
12. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк и др., Сб. Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, вып. 2, стр. 57, Л., ЦВТИ, 1958.
13. И. К. Ставицкий, С. Н. Борисов, Высокомолек. соед., 1, 1496, 1959.
14. Англ. пат. 788653, 1958; Chem. Abstrs, 52, 9646, 1958; пат. США 2842516, 1958; Chem. Abstrs, 52, 15948, 1958.

### POLYDIMETHYLSTANNASILOXANES

*S. N. Borisov, N. G. Sviridova*

#### S u m m a r y

Low molecular polydimethylstannasiloxanes containing 2—19% Sn and not described in the literature have been obtained by the joint hydrolysis of dimethyldichlorosilane and dimethyldibromostannane in alkaline medium. Sulfuric acid causes the rupture of the Si — O — Sn bonds of the polymers.