

УДК 541.64+678.84

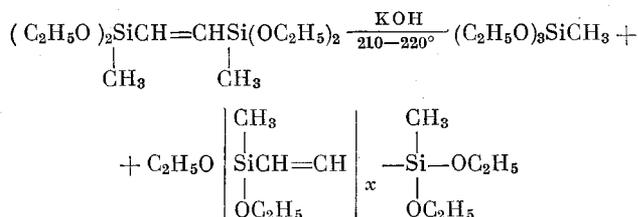
**О СИНТЕЗЕ  
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛЭТИЛЕНОВ  
И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛАЦЕТИЛЕНОВ**

*К. А. Андрианов, В. И. Шахомов, В. М. Гельперина,  
Г. А. Семенова*

Ранее нами было показано [1], что при действии каталитических количеств КОН на алкоксипроизводные дисилилбензола при нагревании образуются полимеры с  $\left[ \equiv \text{Si} \left\langle \text{C}_6\text{H}_4 \right\rangle \right]$ -звеньями в цепи.

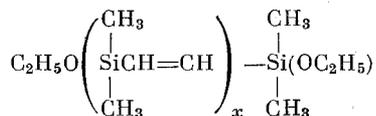
Изучение этой интересной реакции на примере алкоксипроизводных дисилилэтилена и дисилилацетилена показало, что она имеет общее значение и не связана только с разрывом связи Si—Ar.

Алкоксипроизводные дисилилэтилена и дисилилацетилена в присутствии каталитических количеств щелочи реагируют с выделением алкоксисиланов и образованием полимеров. При нагревании тетраалкоксидиметилдисилилэтилена реакция идет по схеме:



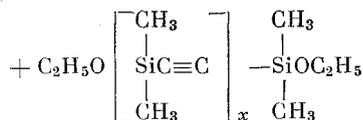
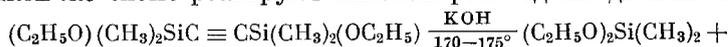
В процессе реакции выделяется метилтриэтоксисилан в количестве, близком к одному молю на моль тетраэтоксидиметилдисилилэтилена. Образующийся полимер имеет удельную вязкость 1%-ного раствора в бензоле 0,02 и содержит приблизительно одну этоксигруппу на элементарное звено цепи. При дальнейшей конденсации он переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

В случае диэтокситетраметилдисилилэтилена выделяется  $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Образующийся линейный полимер

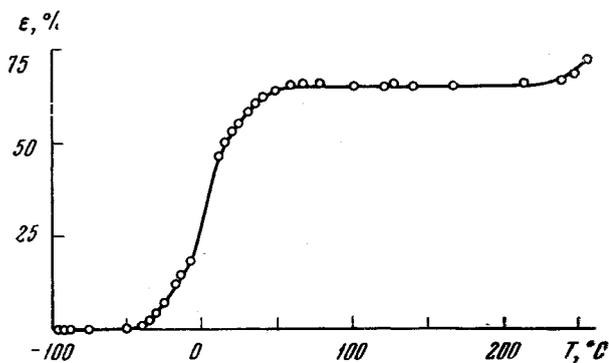


имеет удельную вязкость в бензоле 0,08, хорошо растворим в ароматических углеводородах, гексане, высаживается из растворов метиловым спиртом.

По такой же схеме реагируют алкоксипроизводные диметилдиэтилсилана:



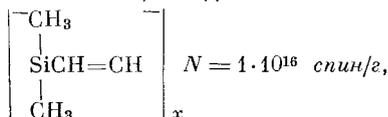
Образующийся полимер растворим в ароматических углеводородах, гексане, этиловом спирте, однако после отделения низкомолекулярной фракции теряет растворимость в этих растворителях (но набухает в них), сохраняя растворимость в исходном диэтокситетраметилдиэтилдиэтилсилане.



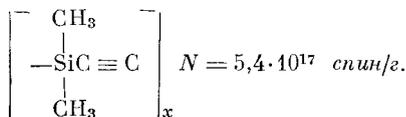
Термомеханическая кривая полидиметилсилана

Он представляет собой черный эластичный продукт. Термомеханическая кривая полимера представлена на рисунке.

Для выяснения возможности сопряжения в полимерных цепях молекул с участием *d*-орбит кремния у всех полимеров были определены значения сигнала ЭПР. При этом оказалось, что для



а для



### Экспериментальная часть

Синтез исходных мономеров  $(C_2H_5O)_2CH_3SiOH = CHSiCH_3(OC_2H_5)_2$ . *бис*-(Диэтоксиметилсилан)этилен получали этерификацией *бис*-(дихлорметилсилан)этилена. *бис*-(Дихлорметилсилан)этилен синтезировали высокотемпературной конденсацией из 1,2-дихлорэтилена и метилдихлорсилана. Реакцию проводили при 600—610° в пустой кварцевой трубке; время контакта — 35 сек., молярное соотношение метилдихлорсилан : дихлорэтилен равнялось 2,5 : 1. Из продукта реакции при перегонке из колбы с дефлегматором высотой 350 мм выделили фракцию с т. кип. 196—197°;  $n_D^{20}$  1,4870,  $d_4^{20}$  1,2970;  $MR_D$  найд. 55,67;  $MR_D$  выч. 56,098; содержание хлора 55,82% (теоретич. 55,95%); выход 39,6% на взятый в реакцию дихлорэтилен. Полученный *бис*-(дихлорметилсилан)этилен этерифицировали абсолютным этиловым спиртом в присутствии безводного  $(C_2H_5)_3N$  как акцептора HCl; растворителем служил *n*-гексан. После отделения осадка солянокислого триэтиламина и удаления растворителя продукт реакции перегоняли в вакууме. Выделяли 57% *бис*-(диэтоксиметилсилан)этилена с т. кип. 97—100°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4230;  $d_4^{20}$  0,9414;  $MR_D$  найд. 78,97;  $MR_D$  выч. 79,72. Содержание  $(C_2H_5O)$ -групп 60,8%.

Найдено, % : C 49,54; 49,28; H 9,82; 9,75; Si 19,34 19,06  
 $C_{12}H_{22}Si_2O_4$ . Вычислено, % : C 49,13; H 9,59; Si 19,17

$(C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH=CHSi(CH_3)_2(OC_2H_5)$ . *бис*-(Диметилаэтоксисилил)этилен получали двухстадийным синтезом Гриньяра из *бис*-(метилдиэтоксисилил)этилена и  $CH_3MgI$ .

К 30 г (1,3 моля) магниевой стружки в 200 мл эфира прибавляли раствор 141 г  $CH_3I$  в 300 мл эфира. Реакционную смесь кипятили 2 часа, охлаждали, добавляли по каплям раствор 98 г (0,34 моля) *бис*-(метилдиэтоксисилил)этилена в 200 мл серого эфира и кипятили 8 час.

Продукт реакции при охлаждении разделился на два слоя. Нижний слой промыли эфиром (2 порции по 50 мл), присоединили экстракт к верхнему слою и отогнали растворитель. Остаток перегоняли в вакууме. Выделено 39 г (48,4%) от теоретич. фракции с т. кип.  $70^\circ/4$  мм;  $n_D^{20}$  1,4290;  $d_4^{20}$  0,8763;  $MR_D$  найд. 68,98;  $MR_D$  выч. 68,78.

Найдено, % : C 52,0; 51,82; H 9,92; 9,73; Si 23,53; 23,60  
 $C_{10}H_{24}Si_2O_2$  Вычислено, % : C 51,72; H 10,34; Si 24,09

$(C_2H_5O)(CH_3)SiC\equiv CSi(CH_3)_2(OC_2H_5)$ . *бис*-(Диметилаэтоксисилил)ацетилен получали по реакции Иодича из димагнийдибромацетилен и диметилхлор(этокси)силана. В раствор  $C_2H_5MgBr$  из 24,3 г (1 моля) магниевой стружки и 109 г (1 моля)  $C_2H_5Br$  в 400 мл серого эфира пропускали ацетилен при перемешивании в течение 20 час. Верхний слой декантировали, а к нижнему приливали по каплям раствор 345 г (2,5 моля) диметилхлор(этокси)силана в 300 мл бензола. После окончания прибавления реакционную смесь нагревали 10 час. при  $60-80^\circ$ , при этом происходило сильное загустевание. Продукт реакции разбавили 1 л бензола. После окончания нагревания отделили осадок, промыли 400 мл бензола, от фильтрата отогнали растворитель. Кубовый остаток содержал 1,2% хлора, который нейтрализовали соответствующим количеством абсолютного этилового спирта и триэтиламина. После отделения осадка конечный продукт перегоняли в вакууме.

*бис*-(Диметилсилил)ацетилен выделяли в виде фракции с т. кип.  $49-51^\circ/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,4205;  $d_4^{20}$  0,8704;  $MR_D$  найд. 67,39;  $MR_D$  выч. 67,50.

Найдено, % : C 51,90; H 51,88; H 9,31; 9,46; Si 24,71; 25,13  
 $C_{10}H_{22}Si_2O_2$ . Вычислено, % : C 52,17; H 9,56; Si 24,35

**Синтез полимеров.** Реакцию диспропорционирования всех алкоксидисилилпроизводных проводили в одинаковых условиях.

Исходный мономер и катализатор (гранулированный KOH) помещали в трехгорлую колбу с мешалкой, трубкой для ввода азота и нисходящим холодильником, соединенным с взвешенным приемником. Колбу помещали в баню со сплавом Вуда при постоянной температуре и медленно пропускали сухой, очищенный от кислорода азот. Отгоняемый продукт собирали в приемник. После окончания реакции остаток в колбе растворяли в бензоле, нейтрализовали ледяной уксусной кислотой, отделяли осадок центрифугированием и отгоняли летучие до  $160^\circ$  при остаточном давлении 3—5 мм. Конденсат разгоняли из колбы с дефлегматором высотой 150 мм.

Диспропорционирование  $CH_3(OC_2H_5)_2SiCH=CHSi(OC_2H_5)_2CH_3$ . В колбу помещали 33,2 г *бис*-(метилдиэтоксисилил)этилена и 0,3 г (0,9%) KOH. При  $210^\circ$  начался отгон конденсата. Реакция шла при  $210-230^\circ$ . Было выделено 16,17 г конденсата с  $n_D^{20}$  1,3856, который при перегонке полностью перегнался в интервале  $141-151^\circ$ .

Найдено, % : Si 15,78; 15,43;  $OC_2H_5$  75,65; 75,35

Для  $CH_3(OC_2H_5)_3Si$   $n_D^{20}$  1,3835; т. кип.  $143^\circ$ ; Si 15,73%;  $C_2H_5O$  75,5%. Хроматографический анализ этой фракции показал, что она содержит в основном метилтриэтоксисилан.

Найдено, % : C 46,64; 45,63 H 9,95; 9,60; Si 15,78; 15,75  
 $C_7H_8SiO_2$ . Вычислено, % : C 47,20; H 10,11; Si 15,73

От смолы после указанной выше обработки в вакууме отогнано 0,5 г вещества с т. кип.  $100^\circ/6$  мм;  $n_D^{20}$  1,4252 (исходный *бис*-(диэтоксиметилсилил)этилен). Остаток (10,4 г) представлял собой коричневую маловязкую смолу, растворимую в бензоле и других ароматических углеводородах, нерастворимую в метаноле и гексане. Содержание этоксигрупп 42%. Удельная вязкость 1%-ного раствора в бензоле 0,02.

Найдено, % : C 49,93; H 8,44; Si 24,93

Для элементарного звена  $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \\ | \\ SiCH=CH \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}$ . Вычислено, % : C 52,63; H 8,77; Si 24,56;  
 $C_2H_5O$  39,4

При подкислении 1%-ной уксусной кислотой смола желатинизируется через 12 час. при комнатной температуре.

Д и с п р о п о р ц и о н и р о в а н и е.  $(C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH=CHSi(CH_3)_2(OC_2H_5)$ . Для реакции было взято 17,6 г *bis*-(диметилэтоксисил)этилена и 0,2 г (1,2%) KOH; температура реакции 185—190°. Выделено 9,8 г (90%) конденсата;  $n_D^{20}$  1,3890; Si 15,36% и 9 г смолы. Хроматографический анализ конденсата показал, что он содержит в основном  $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ . Смола коричневая, растворима в ароматических углеводородах, при высаживании метанолом из бензольного раствора дает вязкую массу коричневого цвета ( $\eta_{уд}$  1%-ного раствора в бензоле 0,08).

Найдено, % : C 56,69; 56,85; H 9,55, 9,82; Si 33,87; 33,30

Для элементарного звена  $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \\ | \\ SiCH=CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$  Вычислено, % : C 57,15; H 9,52; Si 33,33

Д и с п р о п о р ц и о н и р о в а н и е  $(C_2H_5O)(CH_3)_2SiC\equiv CSi(CH_3)_2(OC_2H_5)$ . Для диспропорционирования было взято 7,95 г *bis*-(диметилэтоксисил)ацетилен. Реакция началась при 160°. При 160—170° было выделено 4,2 г (теоретическое количество — 4,55 г) конденсата с  $n_D^{20}$  1,3820; Si 18,2%. Хроматографический анализ показал, что он содержит в основном  $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ . В колбе осталась темно-коричневая смола, которая после нейтрализации хорошо растворялась в ароматических углеводородах, спирте, гексане, а после отделения летучих при нагревании в течение 1 часа до 110° и при остаточном давлении 2 мм превратилась в черный эластичный продукт, нерастворимый в указанных растворителях, но набухающий в них и растворимый в исходном мономере.

Найдено, % : C 58,44; 58,72; H 9,51; 9,64 Si 33,30; 33,52

Для элементарного звена  $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \\ | \\ SiC\equiv C \\ | \\ CH_3 \end{array}$  Вычислено, % : C 58,54 H 7,32; Si 34,14

## Выводы

Установлено, что алкоксипроизводные диметилэтилена и диметилацетилен в присутствии каталитических количеств щелочи реагируют с выделением алкоксисиланов и образованием полимеров соответственно с  $| \equiv Si-CH=CH |$ - и  $| \equiv Si-C\equiv C |$ -звеньями.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
24 VII 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, В. И. Пахомов, В. М. Гельперина, Докл. АН СССР, 162, 79, 1965.

## TO SYNTHESIS OF POLYDIMETHYLSILETHYLENES AND POLYDIMETHYLSILACETYLENES

K. A. Andrianov, V. I. Pakhomov, V. M. Gel'perina,  
G. A. Semenova

## Summary

At heating of alkoxyderivatives of disilylacetylene and desilylethylene with catalytic quantities of KOH at 160 ÷ 210° C the corresponding alkylalkoxysilane is liberated and the polymers with  $| \equiv SiCH=CH |$  or  $| \equiv SiC\equiv C |$ -units are formed.