

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1967

УДК 541.64:678.84

О СОВМЕСТНОЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 1,2-ОРГАНОХЛОРСИЛИЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНА С ОРГАНОХЛОРСИЛАНАМИ *

**A. И. Петрашко, К. А. Андрианов, Г. П. Корнеева,
З. М. Купцова, А. П. Моисеенко, Л. З. Аснович**

В предыдущем сообщении [1] нами рассмотрены вопросы гидролитической поликонденсации 1,2-оргanoхлорсилилзамещенных этана в различных условиях. Сведений о совместной гидролитической поликонденсации этих веществ с органохлорсиланами в литературе почти нет; имеется только патентное сообщение [2], что этим путем из соединений общей



формулы $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ и фенилтрихлорсилана получают смолы; данных по изучению характера образующихся продуктов и влияния условий гидролиза при этом не приведено.

Совместный гидролиз двух органохлорсиланов может сопровождаться раздельной поликонденсацией продуктов гидролиза каждого из взятых в реакцию мономеров (в этом случае образуется смесь органосилоксановых олигомеров разного состава), либо сконденсацией продуктов гидролиза каждого из исходных мономеров (в этом случае образуются олигомеры, цепи молекул которых построены из чередующихся звеньев, соответствующих взятым для гидролиза мономерам). Направление процесса зависит от соотношения скоростей гидролиза исходных кремнийорганических соединений, склонности продуктов их гидролиза к дегидратации и других факторов.

Для выявления поведения 1,2-бис-органохлорсилилзамещенных этана в условиях совместного гидролиза с органохлорсиланами исследован фракционный состав олигомеров, полученных при со- гидролизе 1,2-бис-(метилдихлорсилил)-

этана с фенилтрихлорсиланом (олигомер I) и 1-(метилдихлорсилил)-2-(фенилдихлорсилил)этана с метилвинилдихлорсиланом (олигомер II). Со-

Номер кривой соответствует номеру оли-

гомера

гидролизе 1,2-бис-(метилдихлорсилил)-этана с фенилтрихлорсиланом (олигомер I) и 1-(метилдихлорсилил)-2-(фенилдихлорсилил)этана с метилвинилдихлорсиланом (олигомер II). Со-

* 2-е сообщение из серии «Полиорганосилоксаны с силалкиленовыми группировками в главных цепях молекул».

Таблица 1

Олигомеры, использованные для изучения фракционного состава

Олигомер	Состав элементарного звена олигомера	Элементарный состав, %								Мол. вес.	
		C		H		Si		OH			
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ _{0,5} & _{0,5} & \text{OH} \end{array}$	44,92 45,28	42,21 3,96	5,85 5,68	27,06 27,10	29,62 —	5,98 —	5,98 —	—	1625	
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}=\text{CH}_2 \\ & & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ _{0,5} & \text{OH} & \text{CH}_3 \end{array}$	48,38 48,85	48,00 6,27	6,45 5,39	27,43 27,17	28,10 —	6,94 —	5,67 —	51,88 53,2	737,7	

Таблица 2

Фракционный состав олигомера I

Фракция, №	Выход фракции		Суммарный выход фракций		Весовая доля фрак- ции (f_x)	Σf_x	Элементарный состав, %				Найдено		
	г	%	г	%			C	H	Si	OH	H/C*	C/Si*	Si/OH*
1	1,27	6,44	1,27	6,44	0,0709	0,0709	43,35 43,33	5,83 5,77	28,77 28,31	5,90 5,88	1,60	3,54	2,94
2	4,29	21,70	5,56	28,14	0,2380	0,3089	44,68	6,19	28,48	6,15	1,64	3,64	2,84
3	1,43	7,25	6,99	35,39	0,0794	0,3883	44,72	5,94	28,03	5,67	1,65	3,73	2,99
4	1,82	9,24	8,81	44,63	0,1009	0,4892	44,40	6,05	28,68	4,87	1,66	3,62	3,56
5	3,33	16,90	12,14	61,53	0,1849	0,6741	43,07	5,72	28,31	5,78	1,60	3,50	3,00
6	2,03	10,30	14,17	71,83	0,1125	0,7866	43,96	5,83	28,52	—	1,59	3,60	—
7	3,85	19,51	18,02	91,34	0,2138	1,0004	43,02	6,00	28,94	5,43	1,65	3,46	3,22
Потери	1,70	8,62	19,72	99,96	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Вычислено для структуры, приведенной в табл. 1: H/C = 1,6; C/Si = 3,33; Si/OH = 3,0.

Таблица 3

Фракционный состав олигомера II

Фракция, №	Выход фракции		Суммарный вы- ход фракций		Весовая доля фракции, f_x	Σf_x	Бромное число	Содержа- ние групп ОН, %
	г	%	г	%				
1	3,38	13,51	3,38	13,51	0,1521	0,1521	47,49	4,74
2	5,93	23,70	9,31	37,21	0,2670	0,4191	43,42	4,36
3	2,28	9,12	11,59	46,33	0,1129	0,5320	44,11	4,42
4	2,66	10,63	14,25	56,96	0,1199	0,6519	45,64	3,97
5	3,63	14,51	17,88	71,47	0,1635	0,8154	45,45	4,39
6	1,50	6,00	19,38	77,47	0,0676	0,8830	49,12	4,91
7	2,81	11,22	22,19	88,69	0,1268	1,0098	49,03	5,74
Потери	2,81	11,22	25,00	99,91	—	—	46,53	--

Таблица 4

Согидролиз 1,2-оргanoхлорсилазамещенных этана с фенилтрихлорсиланом в толуоле (№№ 1—4) и в смеси толуол — серный эфир (№№ 5—11)

п/п №	Исходное 1,2-бис-оргanoхлорсилазамещенное производное этана и состав элементарного звена продукта согидролиза	Функциональность продукта гидролиза	Растворимость продукта согидролиза *	Выход, % от теорет.	Элементарный состав, %								Мол. вес.	Количество групп OH, принятые при вычислениях		
					C		H		Si		OH					
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено				
1	1,2-бис-(Диметилхлорсилил)этан <chem>CH3 S1---CH2---CH2---Si1---O---Si1---O---S1 CH3 CH3 C6H5</chem>	2,34	p	85,7	49,31 48,95	49,20 7,41	7,48 7,70	7,70	28,73 29,05	28,77 2,79	2,79 2,39	1,94	1880 1955	1 на 6 атомов Si		
2	1-(Диметилхлорсилил)-2-(метилдихлорсилил)этан <chem>CH3 S1---CH2---CH2---Si1---O---Si1---O---S1 CH3 O0,5 C6H5</chem>	2,67	ир	33,7	45,18 45,24	46,75 6,51	6,63 6,43	6,43	29,63 29,50	29,61 —	—	—	—	—		
3	1,2-бис-(Метилдихлорсилил)этан <chem>CH3 S1---CH2---CH2---Si1---O---Si1---O---S1 O0,5 O0,5 C6H5</chem>	3,0	ир	67,5	40,79 40,81	43,59 5,65	5,40 5,87	5,87	30,24 30,32	30,58 —	—	—	—	—		
4	1-(Метилдихлорсилил)-2-(фенилдихлорсилил)этан <chem>CH3 S1---CH2---CH2---Si1---O---Si1---O---S1 O0,5 O0,5 C6H5</chem>	3,0	p	82,2	52,05 52,33	51,98 5,40	5,43 5,25	5,25	24,45 23,99	24,31 4,75	4,53 4,91	4,91	2212 2326	1 на 3 атома Si		
5	1,2-бис-(Диметилхлорсилил)этан <chem>CH3 S1---CH2---CH2---Si1---O---Si1---O---S1 CH3 CH3 C6H5</chem>	2,34	p	80,9	48,55 48,85	49,20 7,32	7,32 7,70	7,70	28,18 28,38	28,77 3,46	3,46 3,37	1,94	918,9 904,4	1 на 6 атомов Si		

6	1-(Диметилхлорсилил)-2-(метилдихлорсилил)этан $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ & & \\ \text{CH}_3 & \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} \end{array}$	2,67	p	55,0	47,29 47,30	44,62	6,96 6,27	6,65	28,39 28,41	28,46	3,16 3,10	2,87	877,8 935,1	1 на 6 атомов Si
7	1,2- <i>cis</i> -(Метилдихлорсилил)этан $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ & & \\ \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} \end{array}$	3,0	p	83,5	44,92 45,28	43,07	5,85 5,96	6,03	27,06 27,10	29,62	5,98	5,98	1625	1 на 3 атома Si
8	1-(Метилдихлорсилил)-2-(фенилдихлорсилил)этан $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ & & \\ \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} \end{array}$	3,0	p **	51,1	53,11 53,02	51,98	5,30 5,26	5,25	24,11 24,37	24,31	4,81	4,91	2320	1 на 3 атома Si
9	1-(Диметилхлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{O}_{0,5} & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ & & \\ \text{CH}_3 & \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} \end{array}$	3,0	пр	27,9	40,42 40,40	42,21	5,79 6,08	5,68	29,81 29,48	29,62	—	—	—	1 на 3 атома Si
			p **	66,0	42,74	42,21	5,61	5,68	28,69	29,62	5,26	5,98	—	1 на 3 атома Si
10	1-(Метилдихлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{O}_{0,5} & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ & & \\ \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} \end{array}$	3,33	пр	93,4	39,30 39,34	38,95	5,00 4,84	4,73	28,88 29,11	30,37				1 на 3 атома Si
11	1-(Фенилдихлорсилил)-2-(трихлорсилил)этан $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 & \text{O}_{0,5} & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & & \\ -\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ & & \\ \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} & \text{O}_{0,5} \end{array}$	3,33	пр	15,3	47,52 47,26	48,24	4,64 4,56	4,64	24,71 24,83	24,18	—	9,76	—	2 на 3 атома Si
			p ***	44,1	48,87	48,24	4,84	4,64	24,03	24,18	—	9,76	—	2 на 3 атома Si

* Растворимый — p; нерастворимый — пр. ** При стоянии в отсутствие растворителя олигомер теряет растворимость. *** При выпаривании растворителя полимер теряет растворимость. При стоянии из раствора выпадает полиорганосилоксан состава (%): C — 49,64 и 50,22; H — 4,99 и 4,95; Si — 24,54 и 24,40.

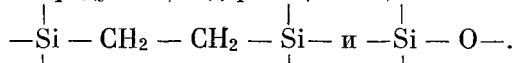
гидролиз проводили в среде толуол — серный эфир. Характеристики олигомеров приведены в табл. 1, а результаты их фракционирования в табл. 2 и 3.

Фракционирование производили дробным осаждением из 3%-ного раствора олигомеров в смеси толуола с абсолютным этиловым спиртом (весовое соотношение 1 : 1); осадитель — дистиллированная вода. Кривые осаждения приведены на рисунке.

Как можно видеть из приведенных данных, олигомеры I и II обладают весьма равномерным составом по фракциям, близко соответствующим расчетным для сополимерных продуктов. Олигомер I не содержит фракций, по составу соответствующих олигомерам, которые были бы получены в случае раздельной гидролитической поликонденсации 1,2-бис-(метилдихлорсил)этана и фенилтрихлорсилана.

Олигомер II также не содержит фракций, соответствующих по составу и бромному числу олигомерам, которые присутствовали бы в случае раздельной гидролитической поликонденсации 1-(метилдихлорсил)этана и метилвинилдихлорсилана.

По результатам изучения фракционного состава и характеру кривых осаждения можно сделать вывод, что совместный гидролиз 1,2-бис-органохлорсилазамещенных этана и органохлорсиланов протекает с образованием сополимерных продуктов, содержащих в цепях молекул группировки



Олигомеры, полученные из 1,2-органохлорсилазамещенных этана и диорганодихлорсиланов, весьма лабильны и при стоянии при комнатной температуре в отсутствие растворителей постепенно теряют раствори-

Таблица 5

Состав растворимой и нерастворимой частей олигомеров после желирования

Состав элементарного звена олигомера	Элементарный состав, %											
	вычислено			найдено в растворимой части				найдено в нерастворимой части				
	C	H	Si	C	H	Si	OH	C	H	Si		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{---Si---CH}_2\text{---CH}_2\text{---Si---O---Si---O---} \\ _{0,5} & _{0,5} & \text{CH}_3 \end{array}$	46,75	6,43	29,82	48,62	6,57	28,03	2,68	47,58	6,36	29,05		
					6,73	28,02		47,80	6,43	29,06		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH=CH}_2 \\ & & \\ \text{---Si---CH}_2\text{---CH}_2\text{---Si---O---Si---O---} \\ _{0,5} & _{0,5} & \text{CH}_3 \end{array}$	48,93	6,17	28,61	49,83	6,25	27,52	2,13	49,82	6,56	27,85		
					49,95	6,55	27,92	50,06	6,45	27,77		

мость, переходя в гелеобразные продукты. На этой стадии экстрагированием в аппарате Сокслета из двух олигомеров были выделены растворимые части и проанализированы параллельно с нерастворимыми остатками. Анализ показал (табл. 5), что по составу обе эти части идентичны, что также является косвенным подтверждением однородности олигомеров.

Согидролизом 1,2-бис-органохлорсилазамещенных этана и фенилтрихлорсилана в толуоле и в среде толуол — серный эфир получен ряд олигомеров, характеристики которых приведены в табл. 4. Анализ полученных результатов позволяет выявить влияние функциональности 1,2-органохлорсилазамещенных этана (следовательно, и продуктов согидролиза), а также условий проведения реакции гидролиза на характер образующихся олигомеров.

Сравнивая между собой данные табл. 4 с ранее полученными результатами по гидролизу 1,2-оргanoхлорсилазамещенных этана [1], можно видеть, что характер сополимеров, образующихся при согидролизе 1,2-оргanoхлорсилазамещенных с фенилтрихлорсиланом определяется исключительно поведением в условиях гидролиза первого из указанных соединений.

При гидролизе в присутствии серного эфира растворимостью обладают олигомеры с функциональностью 3 и ниже. При гидролизе в среде толуола образуются нерастворимые продукты при меньшей функциональности. Наличие тетрафункциональных звеньев в составе олигомеров способствует переходу их в нерастворимое состояние. Обогащение молекул исходных соединений объемными фенильными радикалами, наоборот, способствует образованию в процессе гидролиза растворимых олигомеров.

Так как фенилтрихлорсилан гидролизуется в толуоле и в смеси толуола с серным эфиром с образованием растворимого полифенилсиликсана следует полагать, что нерастворимые продукты, полученные при согидролизе с 1,2-оргanoхлорсилазамещенными этана, являются сополимерами, а не смесью олигомеров разного состава.

Экспериментальная часть

Согидролиз 1,2-оргanoхлорсилазамещенных с органохлорсиланами проводили по методикам, описанным ранее [1].

Фракционирование олигомеров проводили по описанной ранее методике [3] осаждением из 3%-ных растворов в смеси толуола — абсолютный этиловый спирт (весовое соотношение 1 : 1) дистиллированной водой.

Бромные числа олигомеров определяли по методу Кауфмана с использованием 0,1 н. раствора NaBr в безводном метаноле.

Выводы

1. Исследована совместная гидролитическая поликонденсация 1,2-оргanoхлорсилазамещенных этана с органохлорсиланами. Показано, что процесс приводит к образованию сополимерных продуктов, содержащих в цепях молекул звенья, соответствующие каждому из взятых в реакцию мономеров.

2. Характер образующихся олигомеров зависит от их функциональности, а также условий проведения реакции и определяется поведением в условиях гидролиза 1,2-оргanoхлорсилазамещенных этапа.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Петрашко, К. А. Андрианов, Г. П. Корнеева, З. М. Купцова, А. П. Моисеенко, Л. З. Аснович, Высокомолек. соед., А9, 2034, 1967.
2. Англ. пат. 938715, 1963; Chem. Abstrs, 60, 1900, 1964.
3. К. А. Андрианов, Д. Я. Жинкин, А. Г. Кузнецова, Ж. общ. химии, 29, 1504, 1959.

HYDROLYTIC COPOLYCONDENSATION OF 1,2-ORGANOCHLORSILYL SUBSTITUTED ETHANES WITH ORGANOCHLOROSILANES

A. I. Petrashko, K. A. Andrianov, G. P. Korneeva, Z. M. Kuptsova,
A. P. Moiseenko, L. Z. Asnovich

Summary

Hydrolytic copolycondensation of polyfunctional 1,2-organochlorsilylsubstituted ethanes with organochlorosilanes has been studied. Fractional composition of some oligomers and the effect of the reaction conditions of their solubility have been studied.