

УДК 541.64:678.84:678.01:54

СИНТЕЗ ПОЛИСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛ(ОКСИ)-  
СИЛОКСАНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ

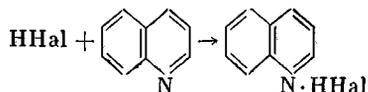
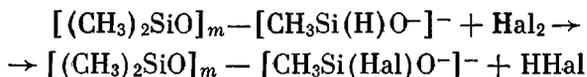
*В. О. Рейхсфельд, В. А. Прохорова, Л. А. Климов*

Синтез полисилоксанов, содержащих метил(окси)силоксановые звенья, представляет большой практический интерес. Высокомолекулярные, каучукоподобные полисилоксаны с реакционноспособными силанольными группами могут вступать в различные реакции, на основе которых возможна модификация кремнийорганических полимеров.

Известен способ получения низкомолекулярных полисилоксанов, содержащих силанольные звенья, окислением низкомолекулярных алкил (гидро)полисилоксанов кислородом воздуха в присутствии третичных аминов и солей меди [1]. Однако он оказался непригодным для получения высокомолекулярных диалкил (алкилокси)полисилоксанов.

Нами был изучен ряд реакций, которые могли бы привести к желаемому результату (табл. 1). Как видно из табл. 1, реакция замещения может быть осуществлена без разрушения полисилоксана только при галогенировании элементарными галогенами или N-бромсукцинимидом в присутствии акцепторов HHal с последующим гидролизом полученного галогенида.

В связи с этим и имея в виду самостоятельное значение галогенполисилоксанов, мы осуществили галогенирование ряда диметил(метилгидро)полисилоксанов (ДММГПС), характеристики которых приведены в табл. 2 [2], в растворах в галогенсодержащих растворителях (обычно в сухом CCl<sub>4</sub>), по схеме:



В качестве галогенирующих агентов были использованы Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, а также N-бромсукцинимид и ICl, в качестве акцепторов HHal — пиридин и хинолин. При эквимолекулярном количестве или небольшом избытке галогенирующего агента были получены полисилоксаны, в которых кремнийгидридный водород частично или полностью замещен на галоген.

Свойства полученных продуктов и условия реакций приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, галогенирующие агенты по скорости и полноте замещения располагаются в ряд Cl > Br > I > N-бромсукцинимид. Кроме того, можно заметить, что реакционная способность кремнийгидридных групп зависит от порядка расположения звеньев R'Si(H)O в цепи полисилоксана. Наиболее реакционноспособным оказался полимер III

Таблица 1

Реакции, приводящие к образованию метил(окси)силоксановых звеньев в цепи полисилоксана

Реакция	Условия реакции			Результаты
	температура, °C	время, часы	катализатор	
$\text{>Si-H} + \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	20—70	12—24	—	Реакция не идет
$\text{>Si-H} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NaOH}}$	20—50	1—3	—	Реакция не идет
$\text{>Si-H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	120 (в ампуле)	3,0	Катализатор Спейера ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )	Реакция идет, полимер структурируется
$\text{>Si-H} + \text{KMnO}_4 \rightarrow$	80	1,0	—	Реакция не идет
$\text{>Si-H} + \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{matrix} \text{NBr} \rightarrow$	60	5	Облучение УФ-светом	Реакция идет
$\text{>Si-H} + \text{Br}_2 \rightarrow$	20	0,5	—	Реакция идет, полимер разрушается
$\text{>Si-H} + \text{Br}_2 \xrightarrow{-\text{HBr}}$	20	0,5	Акцептор	Реакция идет, полимер сохраняется
$\text{>Si-Br} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{>Si-OH}$				

Таблица 2

## Характеристика исходных ДММГПС

Сополимер	Обозначение*	m**	H(SiH), %	[η]	Получение сополимеризацией
I	$\text{D}_m \text{D}_4^{\text{H}}$	43,5	0,0305	0,87	$\text{D}_4 + \text{D}_4^{\text{H}}$
		64,5	0,0207	1,03	
		9,0	0,1370	0,915	
II	$\text{D}_m \text{D}_3^{\text{H}}$	37,8	0,035	0,815	$\text{D}_4 + \text{D}_3^{\text{H}} \text{D}$
		16,6	0,0775	0,735	
		52,6	0,0253	0,632	
III	$\text{D}_m \text{D}_1^{\text{H}}$	21,8	0,060	0,935	$\text{D}_4 + \text{D}_1^{\text{H}} \text{D}_3$
		20,0	0,065	0,980	

\* D обозначает звено  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —,  $\text{D}^{\text{H}}$ —звено  $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{H})\text{O}$ —.

\*\* m—число звеньев D на одно звено  $\text{D}^{\text{H}}$ .

(табл. 2), содержащий изолированные метил(гидро)силоксановые звенья. Это находится в соответствии с закономерностями, найденными нами для низкомолекулярных линейных и циклических метил(гидро)полисилоксанов [3], и дает основание полагать, что эти закономерности можно распространить и на полимеры, являющиеся предметом изучения в данной работе.

Все синтезированные галогензамещенные полисилоксаны весьма реакционноспособны и, в частности, легко гидролизуются с образованием соответствующих оксиполисилоксанов:

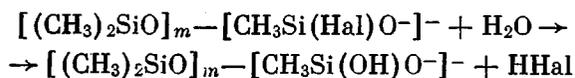
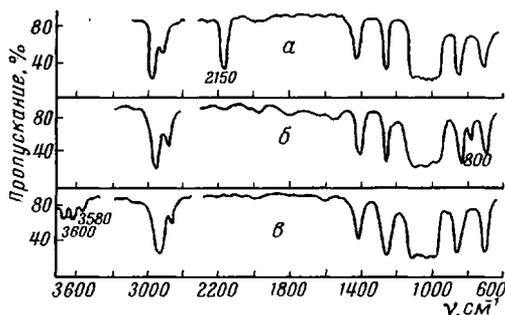


Таблица 3

## Характеристика галогенсодержащих полисилоксанов

Опыт, №	Исходный ДММГПС	Полученный галоген- ид-	Условия реакции		Конверсия, %	Выход, %	[η]	H(SiH), %	Элементарный состав, %							
			время, мин.	темпе- рату- ра, °C					C		H		Si		Hal	
									найде- но	вычисле- но	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычисле- но	найде- но	вычис- лено
1	Д <sub>43,5</sub> Д <sub>4</sub> <sup>H</sup>	Д <sub>43,5</sub> Д <sub>4</sub> <sup>Cl</sup>	30	5	100	80	0,776	0	31,8	31,5	7,82	7,87	38,20	37,20	1,27	1,10
2	То же	Д <sub>43,5</sub> Д <sub>3</sub> <sup>Br</sup> Д <sub>1</sub> <sup>H</sup>	80	10	75	70	0,723	0,0076	31,12	31,30	7,55	7,82	36,20	37,0	1,10	1,78
3	»	Д <sub>43,5</sub> Д <sub>2,8</sub> <sup>I</sup> Д <sub>1,2</sub> <sup>H</sup>	120	20	74	70	0,776	0,0079	30,80	31,30	7,30	7,84	36,90	37,0	3,00	2,79
4	Д <sub>64,5</sub> Д <sub>4</sub> <sup>H</sup>	Д <sub>64,5</sub> Д <sub>3,2</sub> <sup>Br</sup> Д <sub>0,8</sub> <sup>H</sup>	80	12	75	88	0,815	0,0041	31,20	31,70	7,55	7,71	36,75	37,20	1,45	1,32
5	Д <sub>9,0</sub> Д <sub>4</sub> <sup>H</sup>	Д <sub>9,0</sub> Д <sub>2,0</sub> <sup>Br</sup> Д <sub>2,0</sub> <sup>H</sup>	60	10	50	85	0,776	0,065	32,12	32,90	7,20	7,42	36,85	36,60	4,30	5,20
6	То же	Д <sub>9,0</sub> Д <sub>1,8</sub> <sup>Br</sup> Д <sub>2,2</sub> <sup>H</sup>	300	60	45	60	0,426	0,076	29,95	30,10	7,72	7,53	36,30	33,90	4,40	4,43
7	Д <sub>16,6</sub> Д <sub>3</sub> <sup>H</sup>	Д <sub>16,6</sub> Д <sub>2,7</sub> <sup>Cl</sup> Д <sub>0,3</sub> <sup>H</sup>	20	5	90	85	0,632	0,0077	29,60	30,72	7,30	7,72	36,80	37,20	2,60	2,40
8	Д <sub>37,8</sub> Д <sub>3</sub> <sup>H</sup>	Д <sub>37,8</sub> Д <sub>1,9</sub> <sup>Br</sup> Д <sub>1,1</sub> <sup>H</sup>	80	10	64	74	0,678	0,0133	31,90	31,70	7,38	7,62	36,90	37,50	1,52	1,60
9	Д <sub>20</sub> Д <sub>1</sub> <sup>H</sup>	Д <sub>20</sub> Д <sub>1</sub> <sup>Cl</sup>	25	5	100	82	0,872	0	30,90	31,20	7,48	7,83	37,40	37,30	2,75	2,25
10	Д <sub>20</sub> Д <sub>1</sub> <sup>H</sup>	Д <sub>20</sub> Д <sub>1</sub> <sup>Br</sup>	60	25	100	60	0,632	0	30,30	30,35	7,80	7,62	36,65	36,30	5,50	4,95
11	То же	Д <sub>20</sub> Д <sub>0,4</sub> <sup>I</sup> Д <sub>0,6</sub> <sup>H</sup>	80	20	40	88	0,815	0,039	31,70	30,95	7,30	7,74	37,40	37,0	3,10	3,20
12	Д <sub>52,6</sub> Д <sub>1</sub> <sup>H</sup>	Д <sub>52,6</sub> Д <sub>0,5</sub> <sup>Br</sup> Д <sub>0,5</sub> <sup>H</sup>	80	10	50	85	0,620	0,0126	32,30	32,60	8,25	7,95	38,10	37,70	1,15	1,10
13	Д <sub>21,8</sub> Д <sub>1</sub> <sup>H</sup>	Д <sub>21,8</sub> Д <sub>0,8</sub> <sup>Br</sup> Д <sub>0,2</sub> <sup>H</sup>	90	12	80	75	0,781	0,0120	30,95	31,10	7,95	7,76	36,92	36,80	3,45	3,68

При стоянии на воздухе полностью замещенные хлорсодержащие полисилоксаны (табл. 3, опыты 1 и 9) структурируются в течение двух — трех часов. Бромированные и йодированные полисилоксаны при стоянии в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$  не структурируются до 5 суток. Мы получили метил(окси)полисилоксаны обработкой водой галогенсодержащих полисилоксанов. Характеристика синтезированных полимеров приведена в табл. 4. Они представляют собой высоковязкие, каучукоподобные полимеры, хорошо растворимые в бензоле, толуоле,  $\text{CCl}_4$  и других подобных растворителях. Заправленные наполнителем (белая сажа, У-333), они способны храниться продолжительное время; при нагревании на воздухе до  $100^\circ\text{C}$  образуют сетчатые структуры и теряют растворимость.



ИК-спектры полисилоксанов с метил(окси)-силоксановыми звеньями:

*a* — исходный сополимер  $\text{D}_{43,5}\text{D}_4^{\text{OH}}$ ; *b* — галогенсодержащий полисилоксан (табл. 3, опыт 1); *c* — метил(окси)содержащий полисилоксан

По данным табл. 4 можно заключить, что гидролиз хлорсодержащих полисилоксанов протекает легко и практически полностью, бром- и йодполисилоксаны гидролизуются труднее. Строение всех полученных полимеров и их превращения подтверждены данными элементарного анализа и ИК-спектрами. Для примера, на рисунке приведены ИК-спектры сополимера I и полученных из него галоген- и оксипроизводных. Из спектров видно, что при галогенировании исчезает полоса поглощения в области  $2148\text{--}2151\text{ см}^{-1}$ , характерная для связи  $\text{Si—H}$ , и

Таблица 4

Характеристика метил(окси)полисилоксанов

Опыт, № по табл. 3	Формула звена с OH-группой	[η]	H(-SiH), %	Элементарный состав, %							
				C		H		Si		Hal	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено		
1	$\text{D}_{43,5}\text{D}_4^{\text{OH}}$	0,735	0	31,33	31,80	8,05	7,92	36,92	37,5	0	
2	$\text{D}_{43,5}\text{D}_3^{\text{OH}}\text{D}_1^{\text{H}}$	0,708	0,0076	32,40	32,80	7,30	7,93	37,45	37,90	Следы	
3	$\text{D}_{43,5}\text{D}_{2,8}^{\text{OH}}\text{D}_{1,1}^{\text{H}}\text{D}_{0,1}^{\text{I}}$	0,735	0,0079	32,35	32,10	8,10	8,04	37,35	37,42	0,4	
4	$\text{D}_{64,5}\text{D}_{3,2}^{\text{OH}}\text{D}_{0,8}^{\text{H}}$	0,776	0,0041	32,80	32,25	8,10	8,07	37,23	37,70	0,08	
5	$\text{D}_{9,0}\text{D}_{2,0}^{\text{OH}}\text{D}_{2,0}^{\text{H}}$	0,735	0,065	31,62	31,15	8,20	7,93	38,40	38,25	0	
7	$\text{D}_{16,6}\text{D}_{2,7}^{\text{OH}}\text{D}_{0,3}^{\text{H}}$	0,632	0,0077	31,08	31,60	7,12	7,97	35,93	37,70	0	
8	$\text{D}_{37,8}\text{D}_{1,9}^{\text{OH}}\text{D}_{1,1}^{\text{H}}$	0,632	0,0133	32,70	32,10	7,86	8,04	37,30	37,85	0,05	
9	$\text{D}_{20}\text{D}_1^{\text{OH}}$	0,828	0	31,10	31,65	7,90	7,92	37,60	37,80	0	
12	$\text{D}_{52,6}\text{D}_{0,5}^{\text{OH}}\text{D}_{0,5}^{\text{H}}$	0,62	0,0126	31,90	32,12	7,75	8,03	37,30	37,84	Следы	
13	$\text{D}_{21,8}\text{D}_{0,8}^{\text{OH}}\text{D}_{0,2}^{\text{H}}$	0,776	0,0118	32,15	31,70	8,20	7,92	35,95	37,72	0	

появляется полоса в области  $800\text{ см}^{-1}$ , которая, несмотря на влияние широкой полосы в области  $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , характеризующей группу  $\text{Si—CH}_3$ , может быть отнесена к связи  $\text{Si—Cl}$  [4]. В оксиполисилоксане эта полоса исчезает, зато появляется характерное поглощение в области  $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ , указывающее на присутствие силанольных групп  $\text{Si—OH}$ .

В заключение следует отметить, что для получения оксиполисилоксанов нет необходимости в выделении галогенполисилоксанов из раствора. Достаточно обработать раствор после галогенирования водой и осадить полимер метанолом.

### Экспериментальная часть

Исходные продукты. Получение ДММГПС описано ранее [2]. Мономеры для сополимеризации ( $D_4$ ;  $D_4^H$ ;  $D_3^H D$  и  $D_1^H D_3$ ) смешивали в круглодонной колбе, в качестве катализатора применяли серную кислоту ( $d = 1,84$ ) в количестве 2% от веса мономеров. Все используемые вещества тщательно фракционировали и осушали. N-Бромсукцинимид готовили по известной методике [5].

Галогенирование осуществляли в трехгорлой литровой колбе. В колбу загружали 5%-ный раствор ДММГПС в  $CCl_4$  и акцептор по расчету на выделяющийся  $HNaI$ . Отдувку производили осушенным азотом. Бром и йод приливали в виде растворов в  $CCl_4$ , хлор барботировали через барботер.

При галогенировании N-бромсукцинимидом реакцию проводили в кварцевой колбе с обратным холодильником, облучавшейся УФ-светом лампы ПРК-2.

По окончании реакции раствор вновь продували азотом, отфильтровывали соль и осаждали обезвоженным ацетоном, или же упаривали в вакууме.

Гидролиз. Для получения метил(окси)полисилоксанов раствор галогенсодержащего полисилоксана промывали неоднократно в делительной воронке водой, сушили  $CaCl_2$  и осаждали охлажденным метанолом.

Образцы каучука сушили в вакууме при 30—40°. Характеристическую вязкость определяли в вискозиметре Бишофа [6]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14.

### Выводы

1. Разработана методика и найдены условия получения двух новых видов высокомолекулярных линейных кремнийорганических полимеров: галогенсодержащих полисилоксанов и метил(окси)полисилоксанов. Выделены и охарактеризованы полимеры с различным содержанием и расположением галоген- и гидроксилсодержащих звеньев.

2. Отмечено, что скорость галогенирования зависит от расположения кремнийгидридных групп в цепи полимера.

3. Показано, что метил(окси)полисилоксаны могут быть получены непосредственно гидролизом галогенполисилоксанов в реакционном растворе.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
27 XII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3 099 640; РЖХим 15Н123, 1965.
2. В. О. Рейхсфельд, Л. А. Григорьева, Высокомолек. соед., 6, 969, 1964.
3. Л. А. Климов, В. О. Рейхсфельд, Ж. общ. химии, 38, 647, 1968.
4. А. П. Крешков, В. А. Борк и др., Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1962.
5. F. Leugfeld, J. Stieglitz, Amer. Chem. J., 15, 215, 1893.
6. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский и др., Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.

### SYNTHESIS OF POLYSILOXANES WITH METHYL (OXY)-SILOXANE UNITS

V. O. Reikhsfel'd, V. A. Prokhorova, L. A. Klimov

### Summary

Method of preparation of two novel types of polymeric linear organosilicon compounds such as halogenated polysiloxanes and methylhydroxypolysiloxanes has been developed. The method involves halogenation of dimethyl(methyl)hydropolysiloxanes (DMMHPS) with halogens (chlorine, bromine, iodine) in solution of halogenated solvents in presence of acceptors of hydrogen halide. Separated and characterized halogenated polysiloxanes are highly reactive and are easily converted into hydroxyderivatives at hydrolysis. Separated and characterized methyl (hydroxy) polysiloxanes are highly viscous rubber-like polymers easily soluble in solvents like benzene, toluene  $CCl_4$ , etc. Heating of the polymer in air at 100°C results in network insoluble products. Being mixed with white carbon the polymers can be stored for a long time.