

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 11

УДК 678.01:54:678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЬНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ СИЛОКСАНОВ

Ю. А. Александрова, Н. С. Котлева, Р. С. Сорокина,
Л. М. Бахурин, Т. С. Никитина, Е. М. Панов,
А. Н. Приведников

При исследовании термической деструкции силоксановых полимеров показано, что разрушение полимера в значительной степени связано с деполимеризацией, протекающей под действием концевых гидроксильных групп [1—4]. Нами было показано, что существенную роль в процессе деструкции играет реакция разрыва связи Si—C с образованием метана, так как она приводит к гибели концевых OH-групп [4]. При термической деструкции полидиметилсилоксана скорость реакции разрыва связей Si—O примерно на три порядка выше скорости разрыва связей Si—C [5], что связано со значительной стойкостью связи Si—CH₃, к действию нуклеофильных и электрофильных агентов. По-видимому, при замене части метильных групп в обрамлении кремния на группы с менее стойкой к гидролизу связью Si—C можно ожидать понижения скорости термической деструкции вследствие более быстрого расхода концевых гидроксильных групп полимерных молекул.

В литературе имеется много сведений о химической стойкости связи Si—C в различных силанах. Установлено, что она зависит от строения радикала, природы других радикалов, связанных с кремнием и от природы действующих агентов. Незамещенные алкильные группы в тетраалкилсиланах не отщепляются под действием нуклеофильных агентов, однако при электрофильной атаке протона серной кислоты происходит отрыв метильной группы даже тетраметилсилане [6]. Введение в алкильную группу электроотрицательных атомов понижает стойкость связи Si—C [7], причем в некоторых случаях происходит ослабление соседней связи Si—CH₃ к действию нуклеофильных и электрофильных агентов [8]. Связь Si—C₆H₅ в силанах разрывается как под действием нуклеофильных, так и электрофильных агентов, причем отрыв арильных групп происходит значительно легче, чем алкильных [9]. Введение электронодонорной группы в *пара*-положение к кремнию очень сильно увеличивает скорость разрыва связи Si—C₆H₄X при электрофильной атаке: связь *n*-CH₃OCH₂C₆H₄Si разрывается примерно в 10³ раз быстрее, чем Si—C₆H₅ [10, 11].

По-видимому, закономерности, относящиеся к стойкости связи Si—C в силанах, в известной степени справедливы и для связи Si—C в силоксанах. С этой точки зрения представляется целесообразной замена части метильных групп в полидиметилсилоксане на фенильные группы с электронодонорными заместителями в *пара*-положении к кремнию. Для проверки этого предположения были исследованы гидролиз дисилоксанов (CH₃)₅·(X₂C₆H₄)Si₂O, где X=H, *m*-CF₃, *n*-OCH₃, *n*-N(CH₃)₂, и термическая деструкция полидиметилсилоксана, в котором около 5% метильных групп были замещены на группы —C₆H₄X.

Экспериментальная часть

Гексаметилдисилоксан получали гидролизом триметилхлорсилана; n_D^{20} 1,3770; чистоту проверяли хроматографическим анализом.

Пентаметилфенилдисилоксан получали совместным гидролизом триметилхлорсилана и диметилфенилхлорсилана. Продукт многократно перегоняли до исчезновения на хроматограмме пиков, соответствующих гексаметилдисилоксану и тетраметилдифенилдисилоксану; n_D^{20} 1,4585.

Диметил-*n*-метоксифенилхлорсилан. К реактиву Гриньяра, полученному из *n*-броманизола (93,5 г) и магния (12 г) в эфире (200 мл) добавляли по каплям диметилдихлорсилан (64,5 г) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20—25°. Для завершения реакции смесь перемешивали при той же температуре в течение 3,5 час. (проба Гилмана — отрицательная). Выде-

лившиеся соли магния осаждали диоксаном, осадок отфильтровывали. Отгоняли из фильтрата растворитель (при обычном давлении), а остаток перегоняли в вакууме. Отбирали фракцию, кипящую при $96^\circ / 3$ мл. Получили 44,3 г продукта, n_D^{20} 1,5210.

Найдено, %: С 53,98; 53,85; Н 6,62; 6,54; Cl 18,07; 17,98;

Si 13,97; 14,00.

$C_9H_{13}ClSiO$. Вычислено, %: С 18,07 H 6,48; Cl 17,7;
Si 13,95%.

Диметил-*n*-диметиламинофенилхлорсилан. К раствору диметилхлорсилана (28 г) в сухом эфире (50 мл) добавляли по каплям раствор *n*-диметиламинофениллития, приготовленный из лития (16 г) и *n*-бромуциламина (16 г) в эфире (400 мл). Прибавление вели с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. После окончания прибавления смесь перемешивали до отрицательной пробы Гильмана. Осадок хлористого лития отфильтровывали в токе инертного газа, эфир отгоняли. Получили 30 г (81%) диметил-*n*-диметиламинофенилхлорсилана; т. кип. $134^\circ / 10$ мл.

Найдено, %: С 56,15; 56,18; Н 7,52; 7,56; Cl 15,94; 16,10;
Si 13,01; 12,93%.

$C_{10}H_{16}NCiSi$. Вычислено, %: С 56,20; H 7,50; Cl 16,63; Si 13,11%.
Si 13,11%.

Диметил-*m*-трифторметилфенилхлорсилан. К 4,86 г магния в 80 мл сухого эфира прибавляли сначала по каплям 5 мл смеси *m*-бромбензотрифторида (45 г) и диметилхлорсилана (50 г) и нагревали смесь до температуры кипения эфира (к реакционной смеси был добавлен кристаллик иода). Реакция шла на 15–20 мин. Включали перемешивание и в течение 1,5 час. прибавляли по каплям остальное количество смеси (в токе аргона). Реакционную смесь перемешивали еще 2 часа до исчезновения магния и оставляли на ночь. Затем при перемешивании прибавляли 140 мл сухого диоксана (для осаждения солей магния) и фильтровали в токе аргона. Растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме в токе аргона. Получили 24 г (около 50%) диметил-*m*-трифторметилфенилхлорсилана, т. кип. $90^\circ / 30$ мл.

Найдено, %: F 23,45; 25,59; Cl 13,97; 14,00%.
 $C_9H_7ClF_3Si$. Вычислено, %: F 23,82; Cl 14,85%.

Метил-*n*-метоксифенилдихлорсилан. К реактиву Гриньара, полученному из 93,5 г *n*-броманизола и 12 г магния в 200 мл эфира, при $20-25^\circ$ (охлаждение водой со льдом) по каплям добавляли 74,5 г метилитрихлорсилана. Смесь перемешивали 3,5 часа (проба Гильмана — отрицательная). Соли магния отфильтровывали в токе аргона, эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Отбирали фракцию, кипящую при $96^\circ / 3$ мл. Результаты титрования соответствовали расчетному содержанию хлора.

Метил-*n*-диметиламинофенилдихлорсилан. К раствору 40 г метилхлорсилана в 200 мл сухого эфира в токе аргона при энергичном перемешивании прибавляли 0,135 моля *n*-литийдиметиллития в 180 мл эфира. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение полутора часов. Выпавший LiCl отфильтровывали в токе аргона. Из фильтрата отгоняли эфир, а остаток перегоняли в вакууме. Получили 10 г (32%) метил-*n*-диметиламинофенилдихлорсилана, т. кип. $117-118^\circ / 1,5$ мл.

Найдено, %: С 46,16; 46,04; Н 5,62; 5,63; Cl 30,42; 30,19;
Si 11,83; 11,76%.

$C_9H_{13}Cl_2NSi$. Вычислено, %: С 46,15; H 5,55; Cl 30,34;
Si 11,96%.

Метил-*m*-трифторметилфенилдихлорсилан. К 2,7 г магния и кристаллику иода в 100 мл сухого эфира добавляли по каплям смесь 24,8 г *m*-бромбензотрифторида и 16,3 г метилитрихлорсилана. Реакцию проводили в токе аргона. Смесь добавляли в течение 1,5 часа, реакция шла при равномерном кипении эфира. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 2 час. до исчезновения магния и оставляли на ночь. Добавляли 100 мл сухого диоксана для осаждения солей магния, перемешивали 30 мин. при комнатной температуре и фильтровали в токе аргона. Отгоняли из фильтрата эфир и диоксан, а остаток перегоняли в вакууме. Получили 15 г (57%) метил-*m*-трифторметилфенилдихлорсилана; т. кип. $88-89^\circ / 30$ мл.

Пентаметил-*n*-метоксифенилдисилоксан. К смеси 10 г диметил-*n*-метоксифенилхлорсилана и 4 г пиридина в 20 мл сухого эфира при энергичном перемешивании при температуре 20° прибавляли 4,5 г триметилсиланола. Выпадал осадок солянокислого пиридина, для полного выделения которого, реакционную смесь выдерживали при -30° и фильтровали. Из фильтрата отгоняли растворитель, а остаток перегоняли в вакууме. Получили 4,1 г (30,15%) пентаметил-*n*-метоксифенилдисилоксана; т. кип. $115^\circ / 10$ мл, n_D^{20} 1,4970.

Пентаметил-*n*-диметиламинофенилдисилоксан. К суспензии 10,7 г диметиламинофенилхлорсилана в 100 мл сухого эфира и 4 г пиридина при перемешивании прибавляли небольшими порциями раствор 9 г триметилсиланола в 20 мл сухого эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 час, выдерживали при

—30° (для полного выделения солянокислого пиридина). Осадок отфильтровывали, эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получили 8,2 г (61%) пентаметил-*n*-диметиламинофенилдисилоксана; т. кип. 125° / 3 мм, n_D^{20} 1,5012.

Найдено, %: С 59,9; 59,8; Н 10,08; 10,10; N 5,61, 5,57%.
 $C_{13}H_{25}NO_2Si$. Вычислено, %: С 58,42; Н 9,4; N 5,2%.

Пентаметил-*m*-трифторметилфенилдисилоксан. К раствору 12 г диметил-*m*-трифторметилфенилхлорсилана в 50 мл сухого эфира и 4 г пиридина в токе аргона при энергичном перемешивании прибавляли в течение 30 мин. 4,5 г триметилсиланола в 50 мл сухого эфира. Реакцию проводили при комнатной температуре. Перемешивание продолжали еще 40 мин., затем оставляли на ночь. После выдерживания в течение 4 час. при —35° отфильтровывали солянокислый пиридин, эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получили 6 г (40%) пентаметил-*m*-трифторметилфенилдисилоксана; т. кип. 87° / 10 мм, n_D^{20} 1,4320.

Найдено, %: С 49,70; 49,63; Н 6,41; 6,46%.
 $C_{12}H_{19}F_3O_2Si$. Вычислено, %: С 49,48; Н 6,52%.

α,ω-Дигидроксиполидиметилсилоксан. Синтезирован в лаборатории А. Л. Клебанского (ВНИИСК им. С. В. Лебедева); мол. вес 700—800.

Полидиметилсилоксаны, содержащие группы XC_6H_4 в обрамлении, получали по реакции *α,ω*-дигидроксиполидиметилсилоксана с соответствующими дихлорсиланами. Полимер растворяли в сухом эфире, добавляли пиридин (в избытке) и затем при энергичном перемешивании по каплям добавляли раствор эквимолярного количества дихлорсилана в сухом эфире (10%-ный раствор). Реакцию вели сначала при комнатной температуре (с перемешиванием), затем в течение 20 час. при нагревании (равномерное кипение эфира). После окончания реакции раствор охлаждали для полного осаждения солянокислого пиридина, деканттировали и выделяли полимер этиловым спиртом. После трехкратного переосаждения спиртом из эфира (концентрация полимера около 3%, осаждение двукратным объемом спирта) полимер вакуумировали сначала в течение 10 час. при комнатной температуре, а затем в течение 15 час, при 100°. Мол. веса полимеров 70 000—80 000. Наличие группы XC_6H_4 в полимерах проверяли качественно (по ИК-спектрам).

Аналогичным методом по реакции диметилдихлорсилана с *α,ω*-дигидроксиполидиметилсилоксаном был получен полидиметилсилоксан.

Гидролиз дисилоксанов проводили в вакууме в запаянных стеклянных ампулах объемом 20—25 мл при 350—400°. Для гидролиза гексаметилдисилоксана использовали тяжелокислородную воду H_2O^{18} . В ампулы помещали 200—250 мг дисилоксана и эквимолярное количество воды, которую дозировали микроприцем Hamilton объемом 10 мкл.

Анализ продуктов реакции. Количество неконденсирующихся продуктов гидролиза определяли волюметрически, состав — хроматографически. Жидкие продукты ана-

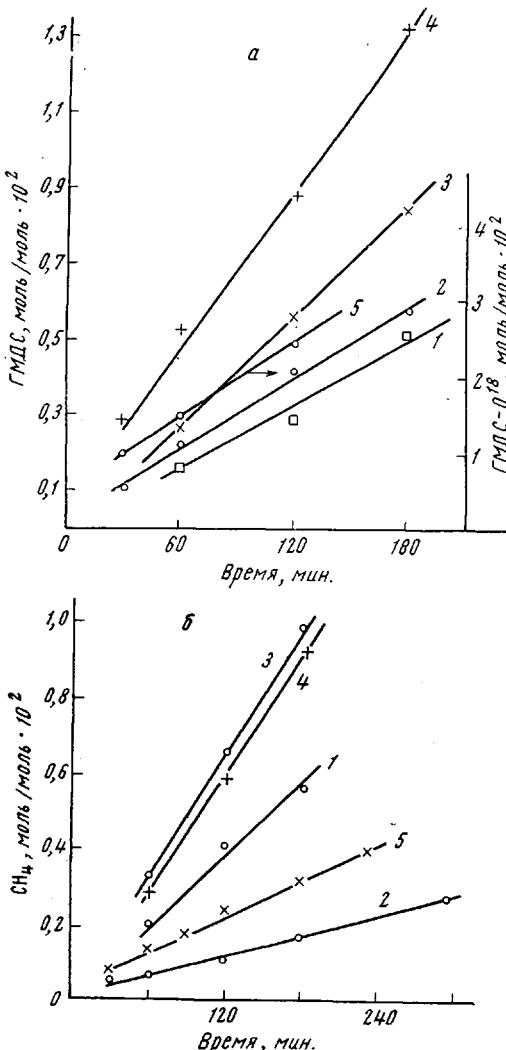


Рис. 1. Образование гексаметилдисилоксана (ГМДС) (а) и метана (б) при гидролизе различных дисилоксанов. Температура 350°, мольное отношение

дисилоксан : вода = 1 : 1:

1 — $(CH_3)_2Si - O - Si(CH_3)_2n - N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4$;

2 — $(CH_3)_2Si - O - Si(CH_3)_2C_6H_5$;

3 — $(CH_3)_2Si - O - Si(CH_3)_2(n-CF_3C_6H_4)$;

4 — $(CH_3)_2Si - O - Si(CH_3)_2(n-OCH_3) \cdot C_6H_4$;

5 — $(CH_3)_3Si - O - Si(CH_3)_3$.

лизировали на хроматографе Цвет-1 (длина колонки 2 м, неподвижная фаза — апетоз М, газ-носитель — гелий, т. 140°). По выходу метана и продукта, соответствующего группе XC_6H_5 , рассчитывали число разрывов связей Si—O, а по выходу гексаметилдисилоксана — число разрывов связей Si—O определяли по выходу гексаметилдисилоксана, содержащего кислород O^{18} . Дисилоксан $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}^{18}$ определяли методом масс-спектроскопии по иону $(\text{CH}_3)_5\text{Si}-\text{O}^{18}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ с массой 149.

Термическую деструкцию полимеров проводили на пружинных весах [4] в вакууме при 380—400°.

Результаты и их обсуждение

Как показывают экспериментальные данные, присутствие замещенных фенильных групп в дисилоксанах влияет на гидролитическую стойкость связей Si—C и Si—O (рис. 1). Как и следовало ожидать, стойкость связи Si— $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ значительно ниже стойкости связи Si—CH₃ (рис. 2). Данные,

Рис. 2. Образование замещенных бензолов при гидролизе различных дисилоксанов (350°, дисилоксан : вода = 1 : 1). X = H (1); *m*-CF₃ (2); *n*-OCH₃ (3) и *n*-N(CH₃)₂ (4)

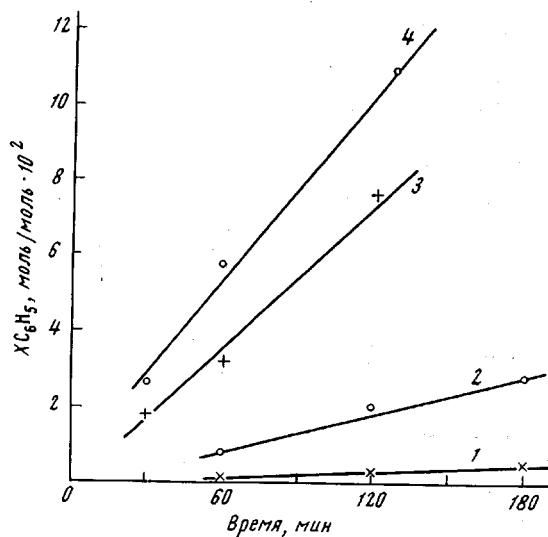
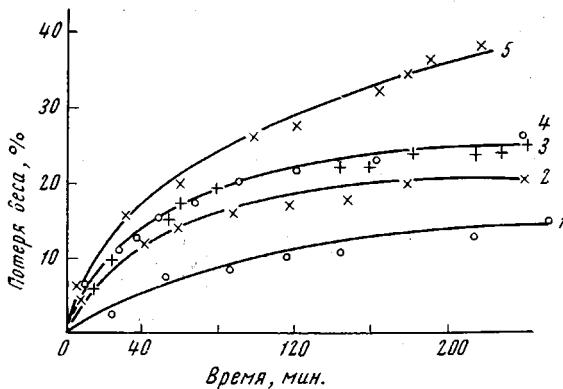


Рис. 3. Термическая деструкция при 400° полидиметилсилоксанов, содержащих в обрамлении замещенные фенильные группы XC_6H_5 ; X = *n*-OCH₃ (1); *n*-N(CH₃)₂ (2); *m*-CF₃ (3); H (4); без XC_6H_5 (5)



приведенные в таблице, показывают, что введение замещенных фенильных групп в дисилоксаны приводит к заметному увеличению отношения скоростей реакций разрыва связей Si—C и Si—O. По-видимому, этот эффект, т. е. увеличение доли реакции разрыва связей Si—C в общем балансе реакций с участием концевых гидроксильных групп, должен привести к снижению скорости деструкции. Это подтверждают результаты термической деструкции полидиметилсилоксанов, содержащих замещенные фенильные группы в обрамлении (рис. 3).

Разрыв связей Si—O и Si—C при гидролизе дисилоксанов
 (Температура 350°, продолжительность 120 мин., мольное отношение
 дисилоксан : вода = 1 : 1)

Дисилоксан	Число разрывов связей, моль/моль·10 ²			Отношение числа разрывов связей Si—O/Si—C
	Si—O	Si—CH ₃	Si—XC ₆ H ₄	
(CH ₃) ₂ Si—O—Si(CH ₃) ₂	2,5	0,24	—	10,5
(CH ₃) ₂ Si—O—Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	0,41	0,11	0,3	1,0
(CH ₃) ₂ Si—O—Si(CH ₃) ₂ (<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄)	0,56	0,66	2,1	0,206
(CH ₃) ₂ Si—O—Si(CH ₃) ₂ [<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄]	0,29	0,4	11	0,0252
(CH ₃) ₂ Si—O—Si(CH ₃) ₂ (<i>n</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄)	0,88	0,6	7,6	0,107

Выводы

1. Замена в гексадиметилсилоксане одной метильной группы на фенильную с электронодонорной группой в *пара*-положении к кремнию приводит к значительному увеличению суммарного числа разрывов связей Si—C при гидролизе за счет более легкого разрыва связи Si—C₆H₄X.
2. Замена в полидиметилсилоксане примерно 5% метильных групп в обрамлении на замещенные фенильные приводит к повышению термостойкости полимера.

Физико-химический институт
 им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
 17 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашевая, С. Р. Рафиков, В. В. Родз, Высокомолек. соед., 8, 1226, 1966.
2. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, М. Н. Ермаков, С. Р. Рафиков, В. В. Родз, Высокомолек. соед., 8, 2139, 1966.
3. М. А. Верхотин, Диссертация, 1967.
4. Ю. А. Александрова, Т. С. Никитина, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А10, 1078, 1968.
5. Т. С. Никитина, Л. К. Ходжемирова, Ю. А. Александрова, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А10, 2783, 1968.
6. R. E. Reavill, J. Chem. Soc., 1964, 519.
7. R. H. Kriible, J. R. Elliot, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2291, 1946.
8. W. Tatlock, E. Rochow, J. Amer. Chem. Soc., 72, 528, 1950.
9. C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1949, 2755.
10. F. B. Deans, C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1959, 2299.
11. C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1956, 4858.

HYDROLYSIS AND THERMAL DEGRADATION OF SOME MODEL AND POLYMERIC SILOXANES

*Yu. A. Alexandrova, N. S. Kotleva, R. S. Sorokina,
 L. M. Bakhurina, T. S. Nikitina, E. M. Panov,
 A. N. Pravednikov*

Summary

Disiloxanes (CH₃)₂SiC₆H₄X where X = H, *m*-OCH₃, *p*-OCH₃, *p*-N(CH₃)₂ have been synthesized and subjected to hydrolysis at 350°C in vacuum. In comparison to hexamethyldisiloxane, hydrolytic scission of Si—C bonds proceeds easier due to labile Si—C₆H₄X bonds. By the reaction of *α,ω*-dihydroxypolydimethylsiloxane (*M* ≈ 700–800) with dichlorosilanes (CH₃)₂ClSiC₆H₄X polysiloxanes with some 5% of methyl groups being substituted on —C₆H₄X groups have been prepared. Thermal degradation of these polymers proves that they are more thermostable than similar polydimethylsiloxane. Rise of the thermostability is probably due to the fact that Si—C₆H₄X bonds are ruptured with the higher rate than Si—CH₃ bonds that brings about decay of end hydroxyl groups in the polymer molecules.