

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

## СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 3

УДК 66.095:26:678.84

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ОРГАНОТРИХЛОРСИЛАНОВ

*К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова*

Полимеры с лестничными цепями молекул, содержащие в основной цепи только атомы кремния и кислорода, были получены каталитической полимеризацией продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана [1], фенилтриэтоксисилана [2] и октафенилциклоексиоксана [3]. В одной из работ описаны сополимеры, полученные из полифенилалкилциклических соединений [4]. Как видно из литературных данных, синтез полимеров с лестничными цепями молекул удалось осуществить только тогда, когда в качестве обрамляющих цепь органических групп были использованы фенильные заместители и сополимеры, содержащие наряду с фенильными некоторыми алкильными группы.

Представляло интерес изучить реакцию полимеризации продуктов гидролиза, содержащих у атома кремния различные алкильные, арильные и алкенильные заместители. Проведенные нами исследования анионной полимеризации полициклических продуктов, полученных гидролизом различных алкилтрихлорсилаков, показали, что независимо от того, какой алкильный радикал находился у атома кремния, растворимых высокомолекулярных полимеров лестничного строения получить не удалось. При полимеризации полициклических соединений с низшими алкильными заместителями от  $C_1$  —  $C_3$  образуются нерастворимые и неплавкие спицовые полимеры (за исключением изопропилтрихлорсилана). В случае изопропил- и изобутилтрихлорсиланов имело место образование растворимых продуктов (до 90—95 %) с очень низкой приведенной вязкостью и незначительного количества спицовых нерастворимых соединений.

Полимеризация полициклических продуктов, полученных из высших алкилтрихлорсиланов, начиная от амилтрихлорсилана до нонилтрихлорсиланов, в результате длительного нагревания при 240—250° в присутствии 0,2 % KOH давала низкомолекулярные соединения с вязкостью  $\eta_{\text{пп}} = 0,03$ —0,06. Полициклические соединения, полученные из  $\beta$ -цианэтилтрихлорсилана и трифторпропилтрихлорсилана, полимеризовались с образованием частично нерастворимых спицовых продуктов. Экспериментальные данные показывают, что на процессы образования полимеров с лестничными цепями молекул большое влияние оказывает величина группы, обрамляющей кремний. В связи с вышеизложенными результатами были поставлены опыты по анионной полимеризации ряда полициклических соединений, полученных гидролизом различных арилтрихлорсиланов.

Арилтрихлорсиланы были подобраны так, что оказывали различное индуктивное влияние на атом кремния в зависимости от заместителя и положения замещения в бензольном кольце, и создавали в отдельных случаях увеличение пространственно-стериических эффектов. Проведенные исследования по полимеризации полициклических продуктов, полученных из бензилтрихлорсилана и *o*-толилтрихлорсилана, показали, что высокомолекулярных соединений с лестничными цепями при этом не образуется. После двухчасового нагревания при температуре около 250° продукт реакции имел ту же удельную вязкость. Полимеризация продуктов гидролиза из *n*-толилтрихлорсилана и *m*-толилтрихлорсилана привела к получению растворимых высокомолекулярных соединений (политолилсилесквиоксана) (см. рис. 1, где показано изменение характеристической вязкости во време-

ни). Исследование полимеров показало, что характеристические вязкости полученных полимеров, а следовательно и молекулярные веса, значительно различаются. Полимер, полученный из *n*-толилтрихлорсилана, имел  $[\eta] = 0,64 \text{ дL/g}$  (толуол),  $M_w = 217\,000$  (светорассеяние), а из *m*-толилтрихлорсилана  $[\eta] = 3,80 \text{ дL/g}$  (толуол),  $M_{SD} = 600\,000$  (при  $c = 0,5 \text{ г / 100 мл}$ ). В том случае, когда в *пара*-положении в бензольном кольце по отношению к кремнию имелся атом хлора, получаются полимеры, которые всегда содержат наряду с растворимой частью (до 70%) также и нерастворимые

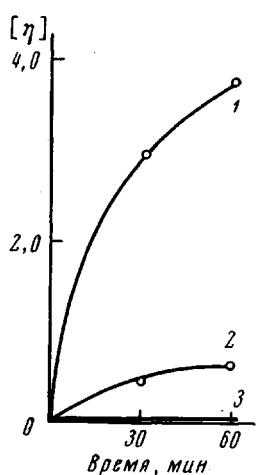


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости от продолжительности реакции полимеризации при синтезе политолилсилесквиоксанов:  
1 — поли-*n*-толилсилесквиоксан; 2 — поли-*m*-толилсилесквиоксан; 3 — поли-*o*-толилсилесквиоксан

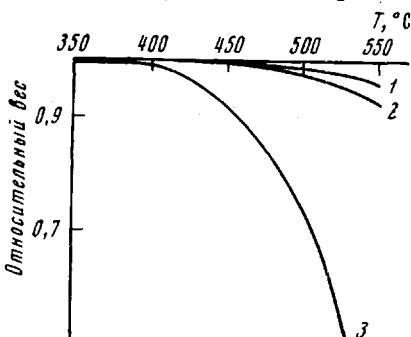
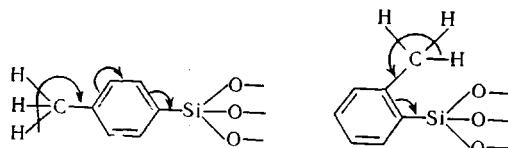


Рис. 2. Термогравиметрические кривые для политолилсилесквиоксанов:  
1 — поли-*n*-толилсилесквиоксан; 2 — поли-*m*-толилсилесквиоксан; 3 — поли-*o*-толилсилесквиоксан, не отмытый от KOH

продукты. Элементарный состав растворимой и нерастворимой частей соответствует  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SiO}_1,5$ ; ИК-спектры также подтверждают отсутствие заметного разрыва Si — C-связи в условиях полимеризации.

Такое резкое различие в молекулярных весах образующихся полимеров, полученных анионной полимеризацией продуктов гидролиза *n*-, *m*- и *o*-толилтрихлорсиланов, может быть связано с рядом факторов. В случае *n*- и *o*-толилсилесквиоксанов метильная группа находится в сопряжении с атомом кремния и, кроме того, оказывает индуктивное влияние на него:



Это, по-видимому, вызывает увеличение электронной плотности на атоме кремния, а следовательно, затрудняет анионную полимеризацию; поэтому при *пара*-замещении образуется полимер сравнительно низкого молекулярного веса. В *o*-толилсилесквиоксане наряду с индуктивным эффектом дополнительно накладывается пространственно-стереический фактор, который является доминирующим и ограничивает рост цепи молекулы полимера. У *m*-производного метильная группа выведена из сопряжения с атомом кремния, пространственно-стереический эффект отсутствует, что создает благоприятные условия для полимеризации:

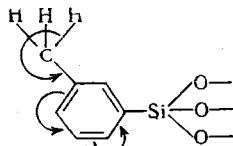


Таблица 1

Органические заместители у атома кремния, приводящие к образованию высокомолекулярных соединений двухцепочечного строения

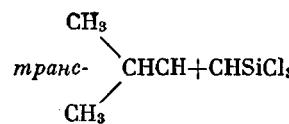
| Исходные органотрихлорсиланы  | Состав<br>полициклических<br>соединений                            | $\eta_{\text{прив.}}^{\text{дл/з}}$ | Найдено, %     |              |                |              |                | Вычислено, % |      |       |      |        |
|---|--|-------------------------------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|------|-------|------|--------|
|   |  |                                     | C              | H            | Si             | OH           | галоид         | C            | H    | Si    | OH   | галоид |
| <i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub>                       | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> —<br>— [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                                | 56,52<br>56,57 | 5,40<br>5,21 | 18,09<br>18,28 | 8,52<br>8,37 |                | 56,34        | 5,18 | 18,82 | 7,59 |        |
| <i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub>                                     | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> —<br>— [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                                | 42,01<br>41,84 | 3,08<br>2,92 | 16,12<br>16,11 | 6,77<br>6,30 | 20,12<br>20,14 | 42,48        | 2,77 | 16,56 | 6,68 | 20,90  |
| <i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub>                       | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> —<br>— [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                                | 57,27<br>57,20 | 5,22<br>5,27 | 18,62<br>18,44 | 4,70<br>5,05 |                | 56,91        | 5,11 | 19,02 | 5,75 |        |
| <i>m</i> -<br> | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> —<br>— [RSi(OH)H] <sub>4</sub> | 0,03                                | 45,56<br>45,86 | 7,46<br>7,55 | 21,25<br>21,67 | 7,78<br>8,12 |                | 47,20        | 7,66 | 22,08 | 8,90 |        |
| <i>m</i> -<br><i>trans</i> -F <sub>3</sub> CCH=CHSiCl <sub>3</sub>                              | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> —<br>— [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,01                                | 24,27<br>24,07 | 1,73<br>1,60 | 18,73<br>18,62 |              | 37,30<br>37,17 | 23,53        | 1,75 | 18,34 | 7,40 | 37,22  |

Таблица 1 (продолжение)

| Исходные органо-трихлорсиланы   | Состав полициклических соединений                                 | $\eta_{\text{прив.}}$ , дЛ/г | Состав полимера                     | Найдено, %     |              |                |                | Вычислено, % |      |       |        | [ $\eta$ ],<br>дЛ/г | Мол. вес<br>(M)      |
|---|---|------------------------------|-------------------------------------|----------------|--------------|----------------|----------------|--------------|------|-------|--------|---------------------|----------------------|
|   |   |                              |                                     | C              | H            | Si             | галоид         | C            | H    | Si    | галоид |                     |                      |
| <i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub> | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> —<br>—[RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                         |                                     | 58,95<br>58,78 | 5,20<br>5,06 | 19,79<br>19,36 |                | 58,70        | 4,93 | 19,61 |        | 0,64                | 2,17·10 <sup>6</sup> |
| <i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub>               | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> —<br>—[RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                         | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub> | 44,45<br>44,22 | 3,10<br>3,09 | 16,29<br>16,00 | 20,48          | 44,04        | 2,46 | 17,17 | 21,67  | —                   |                      |
| <i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub> | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> —<br>—[RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                         |                                     | 58,93<br>58,64 | 5,16<br>4,93 | 19,56<br>19,68 |                | 58,70        | 4,93 | 19,61 |        | 3,80                | 6,0·10 <sup>5</sup>  |
| <i>m</i> -  | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> —<br>—[RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                         |                                     | 49,45<br>49,23 | 7,55<br>7,41 | 23,05<br>23,25 |                | 49,54        | 7,48 | 23,18 |        | 1,40                | 4,87·10 <sup>5</sup> |
| <i>m</i> -  | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> —<br>—[RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,01                         | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub> | 23,67<br>23,50 | 1,54<br>1,52 | 19,35<br>19,39 | 38,26<br>38,50 | 24,50        | 1,36 | 19,09 | 38,74  | 0,01                |                      |

Полимеризация продуктов гидролиза алкинилтрихлорсиланов с числом атомов углерода в алкинильном радикале 2 и 3 привела к тем же результатам, что и при полимеризации продуктов, содержащих соответствующие заместители алкильного ряда. Так винил- и пропенилтрихлорсиланы в результате реакции полимеризации дали спицкие полимеры, в то время как трифторметилтрихлорсилан после длительного выдерживания при температуре около  $250^{\circ}$  оставался растворимым, но вязкость продукта реакции при этом не изменилась. Термической деполимеризацией из него было выделено около 60% возгоняющегося продукта, соответствующего по составу  $(F_3CCH=CHSi_{1,5})_n$ . Полимеризация полициклического соединения, полученного гидролизом 3-метилбутен-1-трихлорсилана, привела к образованию высокомолекулярного полимера лестничного строения с  $[\eta] = 1,40 \text{ дL/g}$  (толуол),  $M_w = 480\,000$  (светорассеяние). Полимеризация продукта гидролиза из смеси изомеров пентенилтрихлорсилана не привела к образованию высокомолекулярного полимера. Такое различие в конечных продуктах, полученных полимеризацией 3-метилбутен-1-трихлорсилана, пентенилтрихлорсилана и амилтрихлорсилана, по всей вероятности, связано с различным конформационным состоянием атомов углерода в органическом радикале. По-видимому, в 3-метилбутен-1-трихлорсилане в результате наличия двойной связи в  $\alpha$ -положении понижается свобода вращения вокруг Si—C-связи, что вовсе не обязательно для других изомеров пентенилтрихлорсилана. Такое конформационное состояние углеродных атомов вокруг атома кремния создает благоприятные условия для роста цепи молекулы полимера.

Проведенные термогравиметрические исследования показали высокую термостабильность лестничных полимеров с *m*-толильным и *n*-толильным обрамлением. Потери веса указанных полимеров в ва-

Таблица 2  
Органические заместители, которые создают пространственные затруднения при образовании двухцепочных циклических полимеров

| Исходные органотрихлорсиланы                                    | Состав полипициклических соединений                         | Найдено, %                            |       |       |            |       |       | Вычислено, %      |       |       |   |       |      | $\frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$ |       |      |       |      |
|---|---|---------------------------------------|-------|-------|------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|---|-------|------|---|-------|------|-------|------|
|   |   | Состав соединений после полимеризации |       |       | Найдено, % |       |       | Состав соединений |       |       | Вычислено, %  |       |      |   |       |      |       |      |
|   |   | C                                     | H     | Si    | C          | H     | Si    | C                 | H     | Si    | C   | H     | Si   |   |       |      |       |      |
| <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>       | [RSi(OH)O] <sup>4</sup>                                     | 0,03                                  | 54,23 | 5,43  | 17,60      | 10,50 | 23    | 5,29              | 18,45 | 11,15 | [ <i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiO <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> | 58,63 | 4,75 | 19,19                                     | 58,70 | 4,9  | 19,61 | 0,03 |
|   | [RSiO <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> — [RSi(OH)O] <sub>n</sub> | 0,03                                  | 56,48 | 5,45  | 17,40      | 10,65 |       |                   |       |       | [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>            | 58,89 | 4,69 | 19,47                                     |       |      |       |      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub> | [RSiO <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> — [RSi(OH)O] <sub>n</sub> | 0,03                                  | 56,34 | 5,49  | 18,27      | 7,10  | 34    | 5,17              | 18,82 | 7,59  | [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>            | 53,56 | 4,42 | 21,84                                     | 58,70 | 4,92 | 19,62 | 0,03 |
| <i>iso</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>     | [RSi(OH)O] <sub>n</sub>                                     | 0,03                                  | 48,66 | 7,91  | 20,70      | 8,70  | 20    | 7,66              | 22,08 | 8,90  | [ <i>iso</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>               | 53,49 | 4,51 | 21,65                                     |       |      |       |      |
| <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>       | [RSi(OH)O] <sub>n</sub>                                     | 0,03                                  | 56,01 | 10,20 | 14,81      | 10,14 | 57,40 | 10,69             | 14,92 | 9,03  | [ <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>                 | 49,02 | 7,20 | 23,81                                     | 19,54 | 7,48 | 23,18 | 0,04 |
|   |   |                                       |       |       |            |       |       |                   |       |       |   |       |      |   |       |      |       |      |
|   |   |                                       |       |       |            |       |       |                   |       |       |   |       |      |   |       |      |       |      |

\* Молекулярный вес, определенный криоскопическим методом, 591; 621 (в бензоле).

Таблица 3

Срганические заместители у атома кремния, приводящие к низкомолекулярным соединениям и спиральным структурам в процессе полимеризации

| Исходные органотрихлорсиланы                                      | Состав полициклических соединений                             | $\eta_{\text{прив.}}$<br>$\text{dl/g}$ | Найдено, %     |              |                |              |                | Вычислено, % |      |       |       |           |
|---|---|--|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|------|-------|-------|-----------|
|   |   |  | C              | H            | Si             | OH           | галоид: N      | C            | H    | Si    | OH    | галоид: N |
| <i>uzo-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>SiCl<sub>3</sub></i>            | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,02                                   | 51,45<br>51,31 | 9,79<br>9,99 | 18,63<br>18,66 | 8,45         |                | 50,30        | 9,61 | 19,61 | 7,92  |           |
| <i>uzo-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>SiCl<sub>3</sub></i>            | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                                   | 46,19<br>46,23 | 9,14<br>9,18 | 21,30<br>21,31 | 8,20<br>8,05 |                | 46,47        | 9,10 | 21,73 | 8,77  |           |
| <i>uzo-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SiCl<sub>3</sub></i>             | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                                   | 41,61<br>41,90 | 8,42<br>8,50 | 25,13<br>24,93 | 8,14<br>8,04 |                | 42,25        | 8,42 | 24,70 | 7,47  |           |
| <i>uzo-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiCl<sub>3</sub></i>             | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,02                                   | 35,46<br>35,26 | 8,13<br>8,01 | 26,50<br>26,31 | 10,75        |                | 35,61        | 7,63 | 27,76 | 11,20 |           |
| <i>n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SiCl<sub>3</sub></i>               | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,02                                   | 35,95<br>36,15 | 7,41<br>7,39 | 27,42<br>27,63 | 8,30<br>8,65 |                | 36,15        | 7,58 | 28,18 | 8,54  |           |
| F <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub> | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub> — [RSi(OH)O] <sub>m</sub> | 0,03                                   | 24,95          | 3,43         | 16,71<br>16,72 |              |                | 23,22        | 3,03 | 18,10 | 7,30  | 36,74     |
| CH <sub>3</sub> CH=CHSiCl <sub>3</sub>                            | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> |  | 36,11          | 5,53         | 27,91          | 8,40         |                | 36,89        | 5,67 | 28,76 | 8,70  |           |
| N=CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiCl                           | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> |  | 32,96<br>33,06 | 3,77<br>3,84 | 25,74<br>—     |              | 11,89<br>11,92 | 32,56        | 4,09 | 25,38 | 7,68  | 12,66     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>                   | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,02                                   | 30,80<br>30,89 | 6,94<br>6,82 | 32,19<br>32,38 | 7,56<br>7,77 |                |              |      |       |       |           |
| CH <sub>2</sub> =CHSiCl <sub>3</sub>                              | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> |  | 29,11          | 4,55         | 33,11          | 9,59         |                | 28,72        | 4,21 | 33,58 | 10,16 |           |

Таблица 3 (продолжение)

| Исходные органотрихлорсиланы                                      | Состав полилиптических соединений                             | $\eta_{\text{прав.}}$<br>дл/г | Состав после полимеризации   | Найдено, %     |              |                |                | Вычислено, % |      |       |            | $\eta_{\text{прав.}}$<br>дл/г |
|---|---|-------------------------------|--|----------------|--------------|----------------|----------------|--------------|------|-------|------------|-------------------------------|
|   |   |                               |  | C              | H            | Si             | галоид : N     | C            | H    | Si    | галоид : N |                               |
| <i>uəo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SiCl <sub>3</sub>      | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,02                          | [ <i>uəo</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>   | 54,36<br>54,27 | 9,53<br>9,39 | 19,00<br>19,00 |                | 52,52        | 9,53 | 20,47 |            | 0,04                          |
| <i>uəo</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SiCl <sub>3</sub>      | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                          | [ <i>uəo</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>   | 48,35<br>48,23 | 8,63<br>8,71 | 22,94<br>23,04 |                | 48,73        | 8,99 | 22,79 |            | 0,05                          |
| <i>uəo</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SiCl <sub>3</sub>       | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,03                          | [ <i>uəo</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>    | 39,20          | 8,31         | 26,17          |                | 44,00        | 8,30 | 25,72 |            | 0,04                          |
| <i>uəo</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SiCl <sub>3</sub>       | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>2</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,02                          | [ <i>uəo</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>    | 39,76<br>39,79 | 7,25<br>7,42 | 27,88<br>28,04 |                | 37,86        | 7,41 | 29,51 |            | 0,04                          |
| <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SiCl <sub>3</sub>         | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,02                          | [ <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>      | 37,53          | 7,17         | 29,38          |                | 37,86        | 7,41 | 29,51 |            | —                             |
| F <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub> | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub> — [RSi(OH)O] <sub>m</sub> | 0,03                          | [F <sub>3</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub> | 24,09<br>23,84 | 2,83<br>2,80 | 18,97<br>18,01 | 37,75<br>38,10 | 24,16        | 2,70 | 18,83 | 38,22      | —                             |
| CO <sub>3</sub> CH=CHSiCl <sub>3</sub>                            | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>1</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> |                               | [CH <sub>3</sub> CH=CHSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>                          | 38,51          | 5,25         | 30,91          |                | 38,68        | 5,40 | 30,15 |            | —                             |
| N=CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>              | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> |                               | [NCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>               | 38,18          | 4,05         | 26,81          | 13,11          | 33,90        | 3,79 | 26,40 | 13,25      | 0,04                          |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiCl                                | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> | 0,02                          | [C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Si <sub>2,5</sub> ] <sub>n</sub>                  | 29,53          | 6,34         | 35,01          |                | 29,60        | 6,20 | 34,62 |            | —                             |
| CH <sub>2</sub> =CHSiCl <sub>3</sub>                              | [RSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>4</sub> — [RSi(OH)O] <sub>4</sub> |                               | [CH <sub>2</sub> =CHSiO <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>                            | 30,11          | 3,71         | 35,11          |                | 30,38        | 3,80 | 35,50 |            | —                             |

кууме  $10^{-3}$  мм при  $500^\circ$  при скорости подъема температуры  $2,5$  град/мин составили около 2% (см. рис. 2).

### Экспериментальная часть

В данной работе были использованы: *m*-толилтрихлорсилан, т. кип.  $220-222^\circ$ , Cl = 46,70%; *n*-толилтрихлорсилан, т. кип.  $226-228^\circ$ , Cl = 46,96%; *o*-толилтрихлорсилан, т. кип.  $225-228^\circ$ , Cl = 47,18%; бензилтрихлорсилан, т. кип.  $220-222^\circ$ , Cl = 46,77%; *n*-хлорфенилтрихлорсилан, т. кип.  $232-235^\circ$ , Cl = 58,82%; 3-метилбутен-1-трихлорсилан, т. кип.  $160,5-161,5^\circ$ , Cl = 51,50%; пентенилтрихлорсилан, т. кип.  $165,0-165,5^\circ$ , Cl = 52,70%; пропенилтрихлорсилан, т. кип.  $127^\circ$ , Cl = 60,10%; *транс*-трифтормоненилтрихлорсилан, т. кип.  $100,0-100,5^\circ$ ,  $d_{40}^{20}$  1,4286,  $n_{D}^{20}$  1,3895; винилтрихлорсилан, т. кип.  $92,0-92,3^\circ$ , Cl = 66,18%; изононилтрихлорсилан, т. кип.  $225-227^\circ$ , Cl = 39,08%; изогексилтрихлорсилан, т. кип.  $190-195^\circ$ , Cl = 49,05%; изоамилтрихлорсилан, т. кип.  $163,0-163,5^\circ$ , Cl = 50,45%; изобутилтрихлорсилан, т. кип.  $141,0-142,0^\circ$ , Cl = 54,95%; трифтормонопропилтрихлорсилан, т. кип.  $114,0-114,5^\circ$ , Cl = 45,80%; *n*-пропилтрихлорсилан, т. кип.  $122,0-123,5^\circ$ , Cl = 59,17%; изопропилтрихлорсилан, т. кип.  $118,5-120,5^\circ$ , Cl = 59,67%; этилтрихлорсилан, т. кип.  $100,0-101,0^\circ$ , Cl = 64,75%; метилтрихлорсилан, т. кип.  $65,0-65,5^\circ$ , Cl = 70,10%.

Гидролиз органотрихлорсиланов проводили водой в диэтиловом эфире \* при  $24-26^\circ$ , эфирный слой отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , отфильтровывали, отгоняли остатки эфира в вакууме при  $3-5$  мм до постоянного веса (иногда при нагревании до  $40-50^\circ$ ) продукта реакции гидролиза.

Данные об элементарном составе полициклических соединений, полученных от реакций гидролиза, приведены в табл. 1-3.

Полимеризацию продуктов реакции гидролиза проводили в колбе с отводом. В колбу загружали полициклический продукт, полученный в результате гидролиза ( $0,5-1,0$  г), высококипящий растворитель (дигитолмитан, дифенил, 4-10% от веса полициклического продукта), бензол и около 0,2 вес.% KOH. В некоторых случаях полимеризацию вели в токе инертного газа. Колбу помещали в терmostат при  $240-245^\circ$ . В ходе реакции полимеризации отбирали пробы для определения вязкости.

### Выводы

1. Исследована реакция анионной полимеризации полициклических алкил-, алкенил- и арилсилоксанов и показано, что образование высокомолекулярных лестничных соединений с неорганическими цепями молекул зависит от природы групп, обрамляющих кремний.

2. Показано, что органические заместители у кремния, обладающие дополнительной способностью, но не создающие стерических затруднений при росте цепи молекул, приводят к образованию высокомолекулярных полимеров с лестничными цепями молекул.

3. Синтезированы поли-3-метилбутен-1-, поли-*m*-толил-, поли-*n*-толил-силесквиоксаны.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6194, 1960.
2. M. M. Sprung, G. M. Guenther, *J. Polymer Sci.*, **28**, 17, 1968.
3. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сущенкова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Докл. АН СССР, **166**, 855, 1966.
4. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 3.

### POLYMERIZATION OF HYDROLYSIS PRODUCTS OF ORGANOTRICHLORSILANES

*K. A. Andrianov, N. N. Makarova*

#### Summary

Hydrolysis of alkyl-, alkenyl- and aryltrichlorosilanes has been carried out. The polycyclic compounds obtained have been polymerized with anionic catalysts. Double-chain cyclolinear polymers soluble in usual organic solvents have been prepared from 3-methylbutene-1-trichlorosilane, *m*-tolyl, *n*-tolyltrichlorosilanes. Rising of molecular weight of ladder polymers with the inorganic chains depends on nature of organic groups bound to silicon atom.

\* За исключением  $\beta$ -цианэтила трихлорсилана.