

**СИНТЕЗ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ
ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
АЛКИЛДИГАЛОГЕНСИЛИЛЭТИЛВИНИЛОВЫХ
И бис-(алкилдигалогенсилил)диэтиловых эфиров**

***Н. Н. Власова, И. И. Цыханская, Н. И. Шергина,
В. Н. Вялых***

Реакция гидролитической поликонденсации является важным методом синтеза полиорганосилоксанов, которые обладают целым рядом исключительно ценных свойств, таких как термостабильность, негорючность, гидрофобность и находят широкое применение в электротехнической, радиотехнической, угольной, резиновой, авиационной и других отраслях промышленности [1 — 4]. Благодаря большой легкости расщепления связи кремний — галоген за счет ее высокой полярности, чаще всего в качестве мономеров в данной реакции используются галогенсиланы.

Нами проведена гидролитическая поликонденсация алкилдихлорсилилэтилвенилового и бис-(алкилдихлорсилил)диэтилового эфиров, впервые полученных гидросилилированием дивинилового эфира алкилдихлорсиланами [5].

Для алкилдихлорсилилэтилвенилового эфира был проведен щелочной, водный и кислотный гидролиз, а также гидролиз в растворителе — диоксане.

В ходе исследования было установлено, что в результате высокой кислотности реакционной среды гидролитическая поликонденсация сопровождается гидролизом винилоксигруппы с образованием β -спиртового радикала у кремния и выделением ацетальдегида. Выделяющийся ацетальдегид идентифицирован по температуре плавления 2,4-динитрофенилгидразона. Получающиеся в реакции полиорганосилоксаны при хранении выделяют воду и изменяют свой внешний вид от белого творожистого соединения до прозрачного стеклообразного бесцветного или окрашенного вещества. Выделение воды, по-видимому, связано с протекающим во времени процессом поликонденсации образующихся на первой стадии силандиолов.

ИК-спектроскопические исследования полиорганосилоксанов (рис. 1, *a* — *г*) показали отсутствие кратной связи во всех полимерных образцах, в том числе и для полимеров, синтезированных в условиях щелочного гидролиза. Наличие в изучаемых веществах связи Si — C в Si(C₂H₅)-группировке подтверждают полосы поглощения в области 740 — 750 и 2880 — 2960 cm^{-1} . Сильная широкая полоса в области 3320 — 3340 cm^{-1} свидетельствует о присутствии гидроксильных групп в полимерных соединениях.

На основании данных ИК-спектроскопии не представлялось возможным однозначно ответить на вопрос о циклической или линейной структуре полученных полимеров [1, 2, 6], так как имеющиеся в спектрах полосы поглощения в области 1010 — 1100 cm^{-1} можно отнести [7, 8] к колебаниям связи как в линейных, так и в циклических силоксанах. Однако известно [9], что для линейных полимеров, кроме полосы валентных колебаний, наблюдаются еще полосы деформационных колебаний, которые лежат в области 300 — 500 cm^{-1} . Отсутствие поглощения в этой области у исследуемых полиорганосилоксанов дает возможность предполагать для них циклическую структуру.

Термическую устойчивость образцов изучали дериватографическим методом. При рассмотрении кривых ДТА и ТГА (рис. 2, *a* — *в*) видно, что основные изменения полиорганосилоксанов происходят в температурном интервале 300 — 500° и сопровождаются экзотермическими процессами,

приводящими к потере в весе полимеров до 22 %. Дальнейшее нагревание образцов до 900° в атмосфере воздуха не приводит к каким-либо заметным их изменениям. Получающиеся после термической обработки остатки полимеров представляли собой негорючие даже в токе кислорода при нагревании до 950° вещества пепельного или черного цвета. При изучении отношения к растворителям полиорганосилоксанов, полученных на основе:

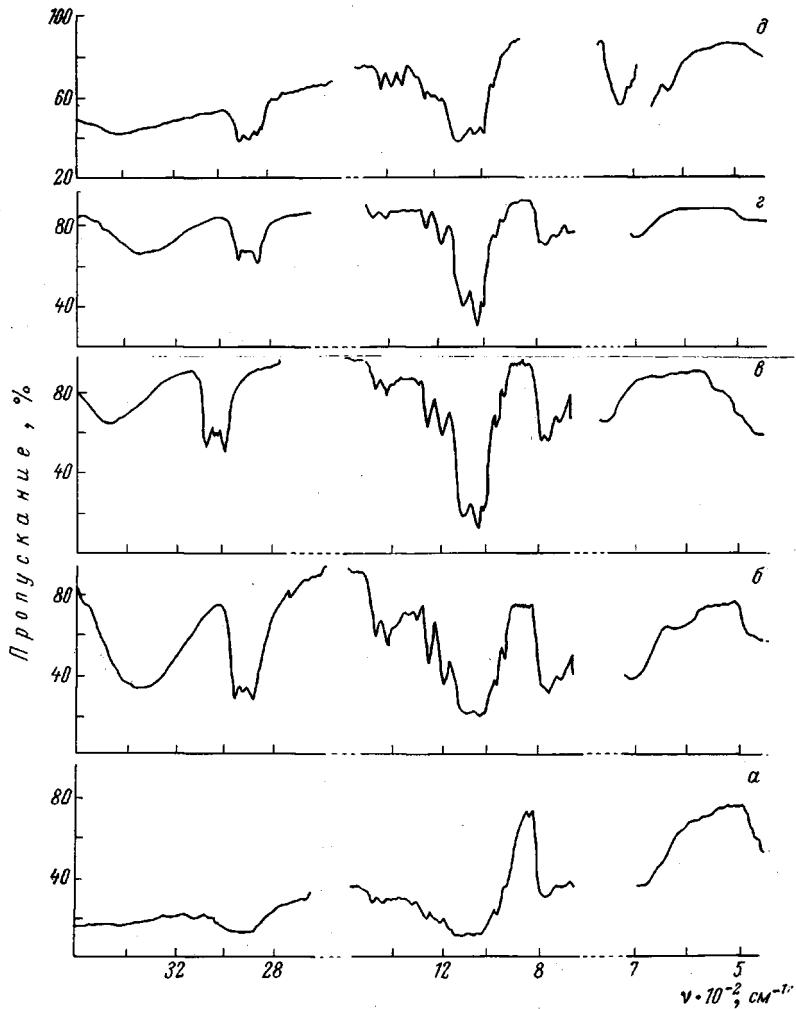


Рис. 1. ИК-спектры продуктов гидролиза этилдихлорсилилэтилвинилового эфира (*a* — *г*) и бис-(этилдихлорсилил)диэтилового эфира (*δ*):
a — щелочной; *б*, *δ* — водный; *в* — кислотный гидролиз; *г* — гидролиз в водном диоксане

этилдихлорсилилэтилвинилового эфира, было отмечено, что данные полимеры растворимы в метаноле, этилацетате, бутиловом спирте, диоксане и набухают в бензоле, четыреххлористом углероде, пиридине и диметилформамиде.

Термический анализ полиорганосилоксанов, их низкая растворимость, а также отсутствие для них точек плавления при нагревании до 500° и выше свидетельствуют о пространственном строении исследуемых веществ [1, 6, 10].

Таким образом, для исследуемых полимерных образцов можно предположить циклопространственную структуру. Сшивка циклов, на наш взгляд, происходит в результате увеличения функциональности исходных мономеров за счет частичного β -распада образующихся при гидролизе алкилдихлорсилэтилвинилового эфира β -спиртовых радикалов у атома кремния. По-видимому, окончательным распадом всех β -спиртовых радикалов и образованием новых энергетически более выгодных силоксановых связей и обусловлены экзотермические процессы, наблюдавшиеся при термическом анализе полученных полиорганосилоксанов.

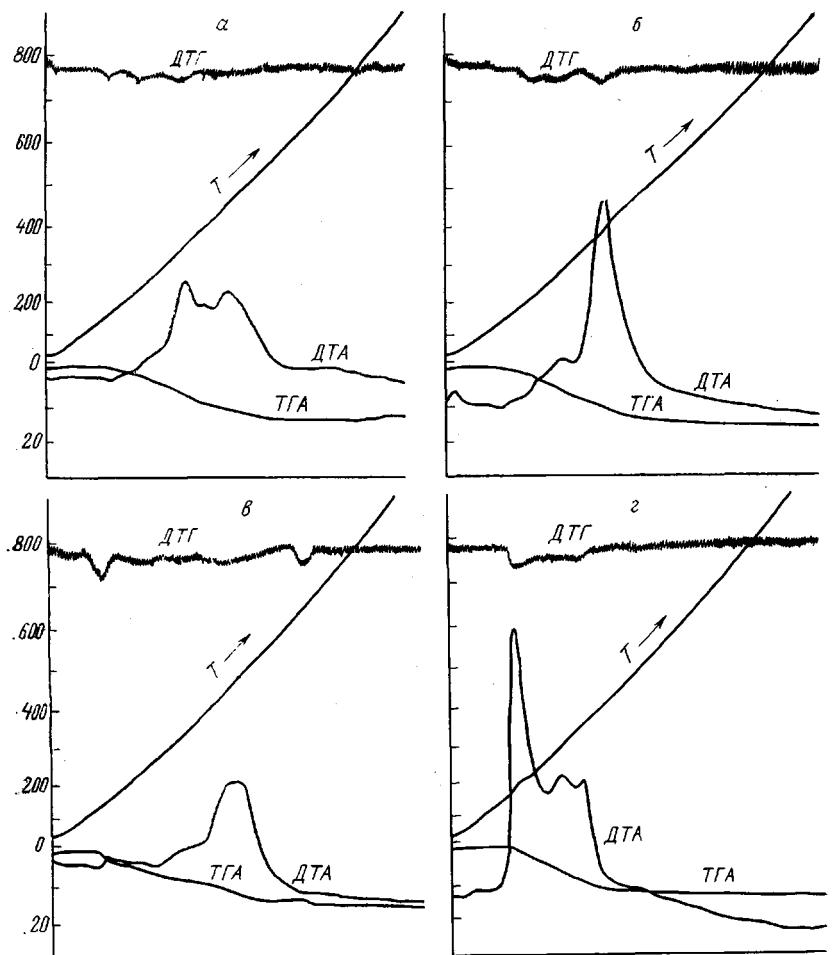
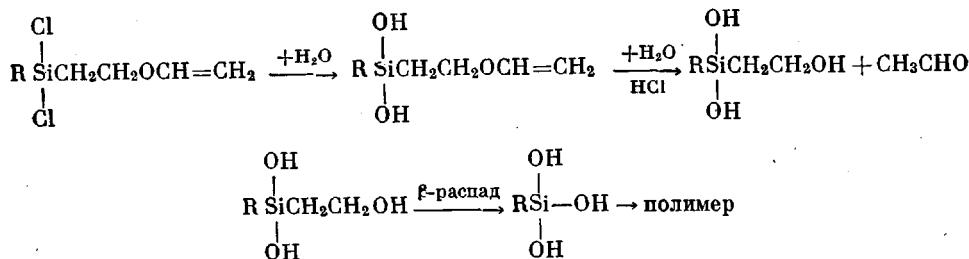


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГА полимеров, полученных при гидролизе этилдихлорсилэтилвинилового эфира (а — е) и бис-(этилдихлорсилэтил)диэтилового эфира (е):
а — щелочной; б, г — водный; в — кислотный гидролиз

На основании данных физико-химического исследования полимеров, а также результатов их элементарного анализа можно предположить следующую схему гидролитической поликонденсации алкилдихлорсилэтил-

винилового эфира:



Рентгеноструктурный анализ синтезированных соединений показал, что их структура малоупорядочена (рис. 3).

Гидролитическая поликонденсация симметричного бис-(алкилдихлорсилил)диэтилового эфира протекает проще и быстрее, очевидно, за счет того, что молекула имеет четыре атома хлора и не содержит винилоксигруппы. Получаемый при этом полиорганосилоксан представляет собой

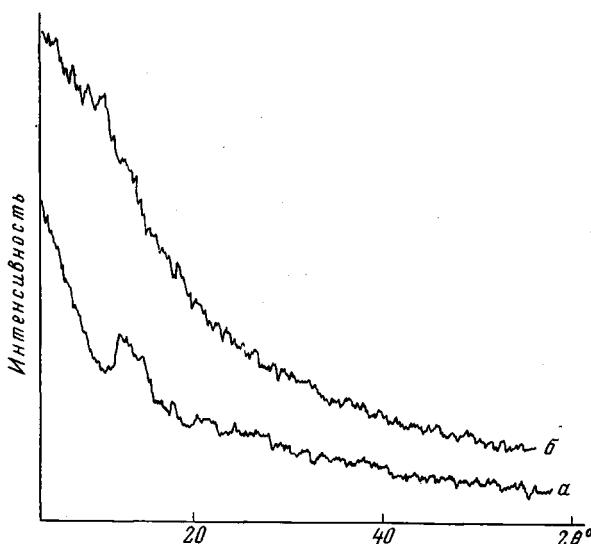


Рис. 3. Дифрактограммы полимеров, полученных при водном гидролизе этилдихлорсилилэтилвинилового эфира (a) и бис-(этилдихлорсилил)диэтилового эфира (б)

твердый, белый, порошкообразный продукт, не растворимый в большинстве органических растворителей, не плавящийся и не изменяющий внешнего вида при длительном хранении.

Результаты его ИК-спектроскопического, дифференциально-термического и рентгеноструктурного исследований приведены на рис. 1, 2, 3, 6.

Полученные полиорганосилоксаны обладают гидрофобными свойствами и образуют на стекле устойчивые прозрачные пленки.

Экспериментальная часть

Гидролитическая конденсация этилдихлорсилилэтилвинилового эфира. Щелочной гидролиз. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 5 г исходного винилового эфира и медленно по каплям прибавляют 25 г 20%-ного раствора KOH. Наблюдают редкое повышение температуры, выделение газа и образование творожистой массы желтоватого цвета, растворимой в метаноле. Полученный про-

дукт многократно промывают водой, отфильтровывают и сушат в вакууме над пятиокисью фосфора до постоянного веса. Найдено, %: С 36,7; Н 7,56; Si 22,93; Cl 4,42.

Водный гидролиз. Аналогично описанному выше к 5 г винилового эфира прибавляют 20 мл дистиллированной воды. В результате реакции образуется творожистый продукт белого цвета.

После промывания водой и высушивания получают стекловидный бесцветный полимер, который при нагревании до 500° размягчается, но не плавится и горит. Найдено, %: С 31,59; 31,90; Н 7,91; 8,19; Si 24,90; 24,54; Cl 2,94; 2,95.

Кислотный гидролиз протекает аналогично водному гидролизу. Берут 5 г винилового эфира и 20 мл 2%-ного раствора серной кислоты. Реакция экзотермична. Получают белый творожистый осадок, при высушивании в вакууме над Р₂O, превращающийся в твердое стеклообразное вещество коричневого цвета, которое при нагревании до 500° размягчается, а в атмосфере воздуха не горит. Найдено, %: С 34,60; 34,35; Н 7,76; 7,63; Si 22,40; 22,79; Cl 1,79; 1,84.

Гидролиз в водном диоксане. В прибор для синтеза помещают 4,5 г винилового эфира в 10 мл диоксана. По каплям при охлаждении прибавляют воду; температурный интервал реакции 30—35°. По окончании реакции отгоняют воду и диоксан. В колбе остается стекловидная густая масса, хорошо растворимая в метаноле. После испарения растворителя и высушивания получают совершенно прозрачный стекловидный полимер. Найдено, %: С 33,22; 33,39; Н 7,96; 8,06; Si 25,68; 25,51; Cl 2,66; 2,72.

Водный гидролиз бис-(дихлорэтилсилил)диэтилового эфира. В описанный ранее прибор помещают 11 г симметричного эфира и при перемешивании прибавляют по каплям дистиллированную воду. Выпадает обильный осадок белого цвета. После обычной обработки при нагревании до 50° полимер не плавится. Найдено, %: С 37,93; 38,21; Н 8,13; 8,30; Si 26,56; 26,95; Cl 0,67; 0,72.

В прибор для синтеза помещают раствор 5 г симметричного эфира в диоксане. В результате гидролиза водой образуется стекловидный продукт, который после высушивания представляет собой белый твердый продукт. Найдено, %: С 36,46; 36,28; Н 8,01; 7,96; Si 27,74; 27,76; Cl — следы.

Выводы

1. Изучена реакция гидролитической поликонденсации дихлоралкилсилилэтилвинилового и бис-(дихлоралкилсилил)диэтилового эфиров и на основе данной реакции разработан способ получения полиорганосилоксанов, обладающих гидрофобными и плексообразующими свойствами.

2. Результаты физико-химических исследований полимеров свидетельствуют о том, что гидролитическая поликонденсация дихлоралкилсилилэтилвиниловых эфиров сопровождается такими побочными процессами, как гидролиз винилоксигруппы и образование новых силоксановых связей за счет β-распада оксиэтильных радикалов при атоме кремния.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
3 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Н. Н. Соколов, Методы синтеза полиорганосилоксанов, Труды ВЭИ, вып. 66, 1959.
3. Б. Бажант, В. Хваловский, И. Ратусски, Силиконы, Госхимиздат, 1960.
4. Е. М. Roschow, An Introduction of the chemistry of the silicone, N. Y., 1961.
5. И. И. Цыханская, Н. Н. Власова, В. В. Кейко, В. Г. Сахаровский, Л. В. Балашенко, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 105.
6. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Докл. АН СССР, 118, 1124, 1958.
7. А. П. Кречков, Ю. Я. Михаленко, Г. Ф. Якимович, Ж. аналит. химии, 9, 208, 1954.
8. А. П. Кречков, Ю. Я. Михаленко, Г. Ф. Якимович, Ж. физ. химии, 28, 538, 1954.
9. Н. И. Шергина, Диссертация, 1965.
10. Т. Н. Балыкова, В. В. Родз, Успехи химии, 38, 662, 1969.