

УДК 541.64:547.1'128

**О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
ФЕНИЛТРИХЛОРСИЛНА С ВИНИЛТРИХЛОРСИЛНАМ**

К. А. Андрианов, А. Ю. Рабкина, Б. Г. Завин

Исследованы реакции гидролитической соконденсации фенилтрихлорсилана (ФТХС) с винилтрихлорсиланом (ВТХС). Установлено, что для каждого типа мономерных звеньев соотношение $\text{RSiO}(\text{OH})/\text{RSiO}_{1,5}$ сохраняется постоянным во всем диапазоне изменения относительных концентраций ФТХС – ВТХС. Особенностью изученной системы является высокая склонность к гелеобразованию за счет реакций конденсации преимущественно по ОН-группам винилсилоановых звеньев без затрагивания кратных связей винильных групп.

Реакции гидролитической поликонденсации широко используют при синтезе кремнийорганических олигомеров различного строения и поэтому они сравнительно подробно изучены [1–4]. Гораздо менее исследованы реакции согидролиза трифункциональных мономеров, и в частности, согидролиз фенилтрихлорсилана (ФТХС) с другими органотрихлорсиланами [5, 6], приводящие к образованию полициклических систем.

Цель настоящей работы – изучение реакций согидролиза и гидролитической сополиконденсации ФТХС с винилтрихлорсиланом (ВТХС).

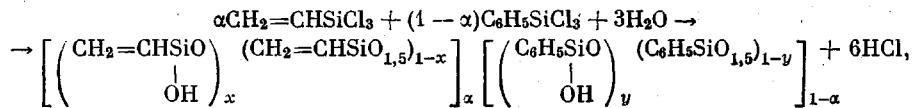
Представляло интерес рассмотреть свойства продуктов согидролиза, а также характер распределения и содержание остаточных функциональных групп в зависимости от условий проведения реакции и от относительного содержания каждого из мономеров в исходной реакционной смеси. Кроме того, было необходимо оценить относительную реакционноспособность каждого из мономеров на различных стадиях сополиконденсации в присутствии мономерных звеньев иной природы. Краткое рассмотрение перечисленных вопросов и составляет предмет настоящей работы.

Согидролиз в растворе в бензоле при 25°. Раствор 21,15 г (0,1 моля) ФТХС и 1,4 г (0,008 моля) ВТХС в 30 мл бензола при 25° и интенсивном перемешивании вводили из капельной воронки в колбу, куда предварительно загружали 30 мл воды и 30 мл бензола. По окончании гидролиза бензольный слой отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, несколько раз профильтровывали. Бензол удаляли в вакууме до постоянного веса. Выход продукта согидролиза 13,45 г (98,3% от теоретич.) с содержанием ОН-групп 3,69%.

Согидролиз в бензольном растворе при ~5°. Раствор 19,09 г (0,118 моля) ВТХС и 25 г (0,118 моля) ФТХС в 50 мл бензола вводили при 5° и перемешивании в смесь 60 мл бензола и 60 мл воды. По окончании гидролиза бензольный слой промывали от следов HCl, высушивали фильтрованием через бумажный фильтр. После удаления бензола получали 23,2 г продукта согидролиза (~93% от теоретич.) с содержанием ОН-групп 5,9%.

Согидролиз в растворе в эфире при 0°. К смеси 100 мл этилового эфира и 100 мл воды при 0° медленно вводили в раствор 15 г ВТХС в 90 мл эфира. Реакционную массу перемешивали 2 часа. Эфирный слой отделяли от водного, промывали до нейтральной реакции. Эфир удаляли в вакууме; получали 7,18 г продукта согидролиза (~95% от теоретич.); содержание ОН-групп 5,17%.

Реакция гидролитической соконденсации ФТХС с ВТХС может быть описана схемой



где α — мольная доля ВТХС.

Отличительной чертой процесса гидролитической соконденсации ФТХС и ВТХС по сравнению с гидролизом чистого ФТХС является высокая склонность системы к гелеобразованию. Наряду с образованием растворимых полициклических структур, в значительных количествах образуются также нерастворимые продукты, выход которых быстро возрастает с увеличением содержания ВТХС в исходной смеси. Например, если при прочих одинаковых условиях гидролизу подвергать смесь органохлорсиланов, содержащую 0,5—25 мол. % ВТХС, то в результате образуются полностью растворимые продукты. Однако при гидролизе смеси, содержащей 30 и 50 мол. % ВТХС, выход растворимых продуктов составляет уже 90,5 и 82,0% соответственно. В случае гидролиза ВТХС в тех же условиях образуется лишь ~24% растворимого олигомера. В то же время по данным ИК-спектроскопии и результатам определения групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$ при гелеобразовании винильные группы не затрагиваются. Иначе говоря, образование разветвлений в макромолекулах при включении в них винилсиликсиксиксиксановых единиц происходит не за счет раскрытия кратных $\text{C}=\text{C}$ -связей. Согласно [1—3], стремление к внутримолекулярной конденсации, а следовательно, и к образованию растворимых полициклических продуктов при гидролизе трифункциональных мономеров возрастает с увеличением размеров органического заместителя. Как видно из рис. 1, с увеличением содержания ВТХС выход нерастворимых продуктов увеличивается; следовательно, основной вклад в гелеобразование вносят винилсиликсиксиксиксановые структурные единицы.

Увеличению выхода растворимых продуктов при гидролизе смесей различного состава на основе ФТХС и ВТХС способствуют применение гомогенизирующих растворителей (эфир, ацетон), понижение концентрации хлорсиланов в исходной смеси и проведение реакции при пониженных температурах.

Так, при понижении температуры гидролиза ВТХС от 25 до 5° выход растворимых продуктов гидролиза увеличился с 24 до 44%, а в результате замены инертного растворителя (бензол) на эфир и дальнейшего понижения температуры до 0° удалось получить полностью растворимые продукты гидролиза.

Интересно отметить, что максимальное содержание остаточных групп $\text{Si}-\text{OH}$ в сополимерах, полученных в «оптимальных» (т. е. обеспечивающих выход полностью растворимых продуктов гидролиза) условиях понижается с увеличением мольной доли ВТХС в исходной смеси хлорсиланов, поступающей на гидролиз. Для «граничных» случаев, когда $\alpha=0$ или 1, т. е. в случае гидролиза только одного мономера (ФТХС или ВТХС) получены олигомеры, содержащие 10,2 и 5,2% остаточных OH-групп соответственно. Поскольку при гидролизе трифункциональных органохлорсиланов типа RSiCl_3 образуются циклолинейные олигомеры, состав которых может быть выражен формулой $(\text{RSi}(\text{OH})\text{O})_x (\text{RSiO}_{1,5})_{1-x}$, попытаемся использовать полученные результаты определения содержания остаточных OH-групп для «граничных» случаев в целях определения их состава, т. е. для установления величины x в вышеприведенной формуле. Исходя из нее получим

$$\text{OH} = \frac{17 \cdot x \cdot 100}{M(1-x) + M_{\text{ОН}}x} \%, \quad (1)$$

где M и $M_{\text{он}}$ — молекулярный вес звеньев $\text{RSiO}_{1.5}$ и RSi(OH)O соответственно. Указанное соотношение позволяет вычислить относительное содержание звеньев $\text{RSiO}_{1.5}$ и RSi(OH)O в цепи гомополимера.

Расчеты показывают, что при гидролизе в выбранных условиях мольная доля звеньев RSi(OH)O в случае ФТХС составляет ~ 80 мол.%, тогда как в случае ВТХС эта величина составляет лишь 25 мол.%. Полученные результаты, хорошо иллюстрирующие высокую склонность винилсиликсональных единиц к гомоконденсации в условиях гидролиза, были использованы нами далее для расчета состава сополимеров, образующихся

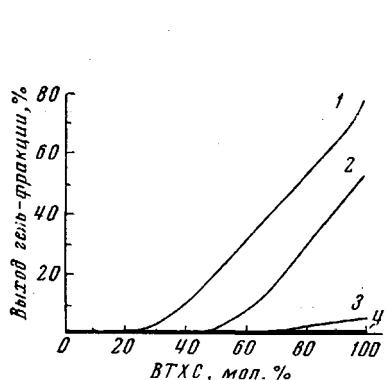


Рис. 1

Рис. 1. Влияние состава исходной смеси и условий гидролитической соконденсации на выход гель-фракции:

1 — 25, 2, 3 — 5, 4 — 0°; концентрация: 1, 2 — 30, 3, 4 — 10% в бензole (1—3) и эфире (4)

Рис. 2. Зависимость содержания остаточных OH-групп в продуктах гидролитической соконденсации от мольной доли ВТХС

при согидролизе ФТХС и ВТХС. В этом случае состав сополимера в общем виде выражается вышеприведенной формулой. Тогда выражение (1) принимает следующий вид:

$$\text{OH} = \frac{17[\alpha x + (1-\alpha)y] \cdot 100}{\alpha[M'(1-x) + M_{\text{он}}'x] + (1-\alpha)[M''(1-y) + M_{\text{он}}''y]}, \quad (2)$$

где M' , $M'_{\text{он}}$, M'' , $M''_{\text{он}}$ — молекулярный вес звеньев $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1.5}$, $\text{CH}_2=\text{CHSi(OH)O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si(OH)O}$ соответственно; α — мольная доля ВТХС в смеси хлорсиланов; x и $1-x$ — мольная доля звеньев $\text{CH}_2=\text{CHSi(OH)O}$ и $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1.5}$ по отношению к общему числу винилсиликсональных звеньев; y и $1-y$ — мольная доля звеньев $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si(OH)O}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}$ по отношению к общему числу фенилсиликсональных звеньев.

В качестве параметров x и y можно принять величины, определенные в «граничных» условиях, т. е. при гидролизе лишь одного из мономеров (ФТХС или ВТХС). При этом исходили из предположения о том, что при согидролизе в одинаковых условиях соотношение между структурными единицами типа RSi(OH)O и $\text{RSiO}_{1.5}$ для каждого из мономеров не зависит от наличия другого мономера в исходной смеси. Иначе говоря, величины x и y в соотношении (2) существенно не меняются во всем диапазоне изменения x от 0 до 1, т. е. их можно принять постоянными. Ниже будет показано, что это положение действительно справедливо. Легко видеть, что в случае постоянства величин x и y выражение (2) в «граничных» условиях (т. е. при $\alpha=0$ или 1) превращается в выражение (1).

Было изучено изменение содержания остаточных OH-групп в олигомерах смешанного состава, полученных в строго одинаковых условиях, обеспечивающих выход полностью растворимых продуктов согидролиза во

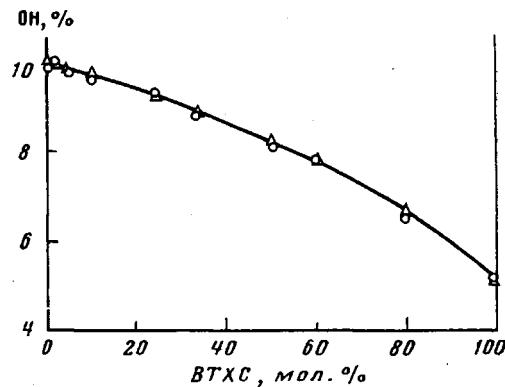


Рис. 2

всем диапазоне изменения относительных концентраций ФТХС и ВТХС в исходной смеси хлорсиланов, поступающей на гидролиз.

На рис. 2 приведены расчетная кривая и полученные экспериментальные данные (точки). Хорошее совпадение полученных величин с расчетными подтверждает справедливость исходного предположения, принятого в основе расчета.

В ИК-спектрах (рис. 3) полученных олигомеров наряду с интенсивным поглощением в области 1080–1140 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) и 3200–3600 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{OH}$) наблюдаются полосы поглощения при 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ -связи винильных и фенильных заместителей), а также ряд полос в области

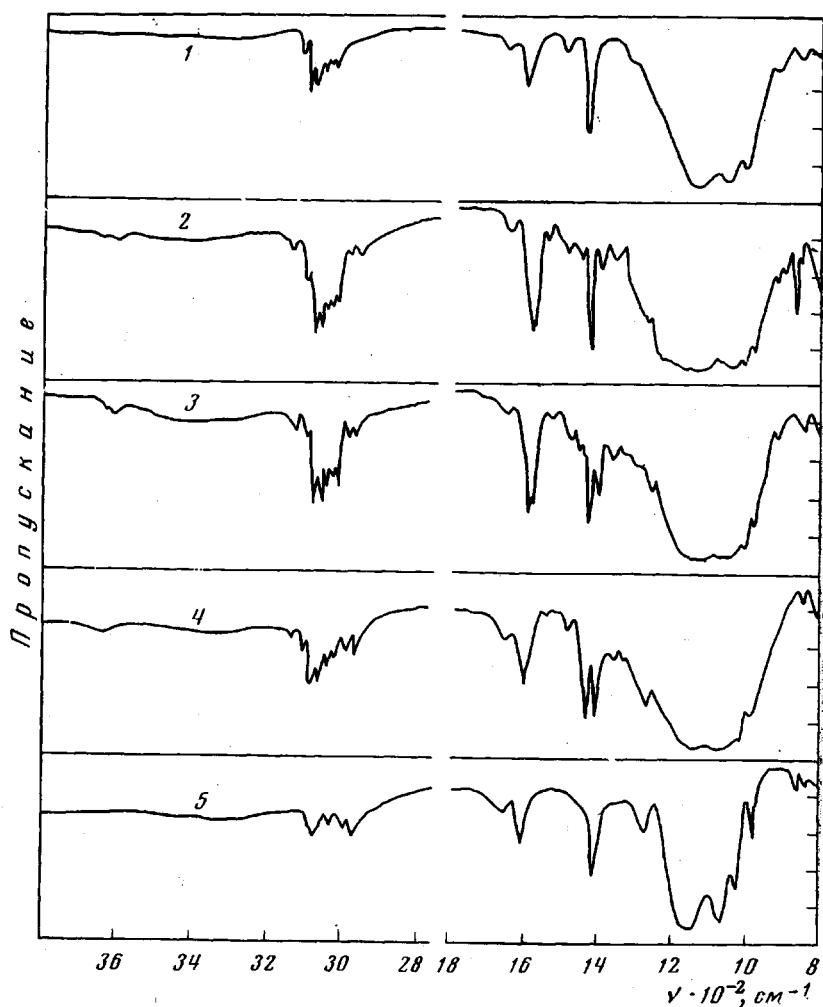


Рис. 3. ИК-спектры:
1 — полифенилсилесквиоксан; 2—4 — полифенилвинилсилесквиоксаны с содержанием ВТХС 8, 25 и 50 мол. % соответственно, 5 — поливинилсилесквиоксан

2960–3100 cm^{-1} ($=\text{C}-$ в алкенах и ароматических соединениях). Как видно из спектров, ряд полос, характерных для винильных и фенильных заместителей, перекрываются. Однако из сравнения спектров полифенилвинилсилоксанов смешанного состава, содержащих от 0 до 100 мол. % винилсилоксановых звеньев, видно, что существуют две узкие характерные полосы поглощения (1405 и 1430 cm^{-1}), относительная интенсивность которых меняется в зависимости от мольного соотношения винил- и фенил-

Свойства продуктов гидролитической соконденсации ВТХС и ФТХС

Мольное содержа- ние ВТХС при согид- ролизе	η_{UD} при 20°	Содержание ОН-групп, %		Элементный состав, %					
				найдено			вычислено		
		найдено (0°, эфир)	вычисле- но	Si	C	H	Si	C	H
0	0,031	—	10	—	—	—	—	—	—
0,005	0,023	9,71	9,97	—	—	—	—	—	—
0,01	0,026	—	9,95	—	—	—	—	—	—
0,02	0,024	10,05	9,93	20,16	54,89	4,12	21,49	54,43	4,06
0,025	—	—	9,91	—	—	—	—	—	—
0,05	0,024	9,64	9,83	21,08	54,52	4,20	21,79	53,94	4,05
0,08	0,028	9,49	9,75	—	—	—	—	—	—
0,10	—	9,31	9,69	21,70	53,30	4,15	22,21	53,12	4,04
0,25	0,030	9,26	9,20	23,12	50,14	4,39	23,69	50,67	4,01
0,33	0,025	8,82	8,87	24,11	48,85	4,20	24,57	49,17	4,00
0,50	0,028	7,96	8,18	25,67	45,48	4,22	26,92	46,04	4,00
0,60	0,023	7,64	7,74	—	—	—	—	—	—
0,80	0,024	6,26	6,64	—	—	—	—	—	—
1,0	0,025	5,17	5,23	—	—	—	—	—	—

силоксановых звеньев. Так, в спектре полифенилсилоксана в указанной области присутствует лишь полоса 1430 см^{-1} , тогда как в спектре поливинилсилоксана присутствует лишь полоса 1405 см^{-1} . В спектре полифенил(винил)силоксана, содержащего 50 мол.% винилсилоксановых звеньев, имеются обе эти полосы с одинаковой интенсивностью. Таким образом, полоса поглощения при 1405 см^{-1} в ИК-спектрах указанных соединений может служить надежным индикатором наличия винильных заместителей в сополимерах.

Как следует из таблицы, продуктами гидролитической соконденсации являются сравнительно низкомолекулярные полимеры, удельная вязкость которых не превышает 0,03. Все полученные полимеры представляют собой порошкообразные вещества, хорошо растворимые в бензоле, толуоле, диэтиловом эфире, а также в спиртах и других органических растворителях; они сохраняют растворимость при длительном хранении.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Б. А. Измайлов, Ж. общ. химии, 36, 341, 1966.
2. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, J. Organomet. Chem., 7, 217, 1967.
3. К. А. Андрианов, Б. А. Измайлов, J. Organomet. Chem., 8, 435, 1967.
4. J. F. Brown, L. H. Vogt, J. A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
5. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 625.
6. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., A12, 663, 1970.