

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:547.4'128

**КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ
ГИДРОКСИФЕНИЛЬНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ И ПОЛИМЕРЫ
НА ИХ ОСНОВЕ**

Сергеев В. А., Шитиков В. К., Аббасов Г. У., Байрамов М. Р.,
Жданов А. А.

Рассмотрены методы синтеза и свойства кремнийорганических олигомеров и полимеров с реакционноспособными гидроксифенильными группировками. Отмечены некоторые направления применения указанных полимеров.

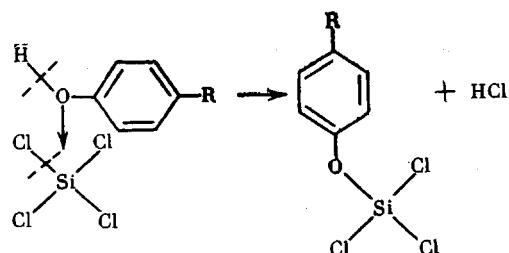
Кремнийорганические соединения, содержащие реакционноспособные гидроксифенильные группировки у атома кремния, привлекают внимание исследователей благодаря возможности использования их в качестве исходных мономеров и олигомеров для получения кремнийсодержащих полимеров различного строения. К настоящему времени накоплен достаточно обширный фактический материал по методам синтеза, свойствам и применению фенолкремнийорганических соединений. В последние годы количество работ, посвященных этой проблеме, продолжает расти. Однако до сих пор в литературе не было работ обзорного характера по фенолкремнийорганическим соединениям.

Отличительная особенность таких соединений заключается в том, что гидроксифенильная группировка полифункциональна и способна участвовать в реакциях как по гидроксильной группе, так и в реакциях замещения активных атомов водорода, находящихся в *ортого*-положениях.

В настоящем обзоре впервые обобщены и систематизированы имеющиеся в литературе данные по методам синтеза, свойствам и областям практического использования фенолкремнийорганических соединений. В обзор включены также некоторые вопросы, связанные с механизмом реакции этерификации галогенсиланов или силоксанов фенолами, которые важны для понимания процессов образования фенолкремнийорганических соединений.

Фенолкремнийорганические соединения в обзоре условно разделены на две группы: содержащие связи Si—O—C_{ap} и Si—C_{ap}. Это обусловлено тем, что методы получения, и особенно свойства таких соединений, имеют существенные различия.

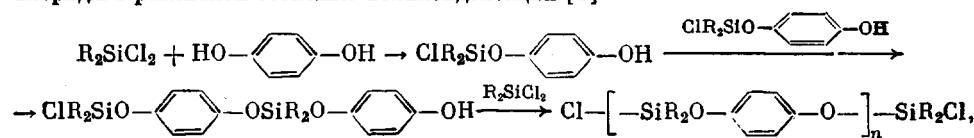
Получение и свойства фенолкремнийорганических соединений со связью Si—O—C_{ap} и полимеров на их основе. По данным научной и патентной литературы, реакцию этерификации галогенсиланов фенолами различного строения широко используют для получения фенолкремнийорганических соединений со связью Si—O—C_{ap}. Рассматривая механизм образования таких соединений в работе [1], отмечают, что присоединение к кремнию атома кислорода гидроксифенильной группировки увеличивает электронную плотность у атома кремния и ослабляет связь кремний — хлор. В результате этого отщепляется хлористый водород по схеме



Этерификацией хлорсиланов одноатомными фенолами были получены тетраарилоксисилианы различного строения. При этом показано, что реакция идет медлен-

нее и при более высокой температуре по сравнению с этерификацией хлорсиланов одноатомными спиртами [2–7].

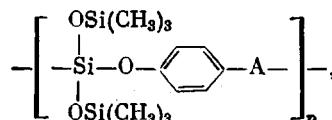
При взаимодействии диметилдихлорсилана или дифенилдихлорсилана и гидрохинона в присутствии диметилианилина при 50–60° получены органосилоксиариленхлориды с различной степенью поликонденсации [8]



где $n=1-3$, $R=-CH_3$, $-C_6H_5$.

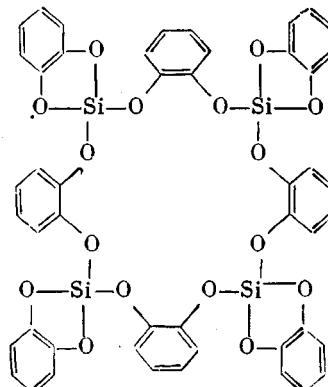
Образование олигомеров авторы объяснили высокой реакционной способностью промежуточных монозамещенных фенолов, которые, реагируя между собой и диметил(дифенил)дихлорсиланом, приводят к получению хлорсодержащих олигомеров.

Этерификацией эквимольных количеств ди(триметилсилокси)дихлорсилана и двухатомных фенолов (гидрохинона и 3,3-ди(4-гидроксифенил)пропана) при нагревании до 200–250° получены вязкие продукты темно-коричневого цвета [9]. По данным элементного анализа, структурное звено таких полимеров можно представить следующим образом:

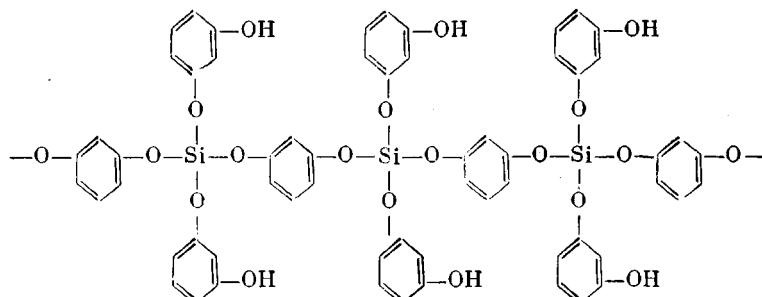


где $A = -O-$ или $-C(CH_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-O-$.

Изучению влиянию условий этерификации и мольного соотношения четыреххлористого кремния и двухатомных фенолов (пирокатехина, резорцина, гидрохинона) на свойства образующихся при этом силоксанов посвящена работа [10]. Четыреххлористый кремний и пирокатехин, взятые в мольном отношении 1 : 4 соответственно, в присутствии хлорного железа при нагревании до температуры 160° образуют с выходом до 60% циклические силоксаны с $M \approx 975$, хорошо растворимые в бензоле, толуоле и т. п.



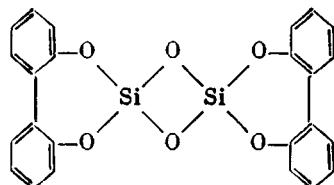
Взаимодействием $SiCl_4$ и резорцина или гидрохинона, взятых в соотношении 1 : 4, в растворе бензола или этилацетата с последующим нагреванием до 140–160° синтезированы нерастворимые продукты, строение которых на примере резорцина было представлено авторами следующим образом:



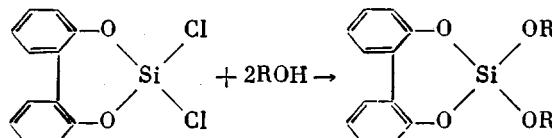
На основе четыреххлористого кремния (1 моль) и 2,2'-дигидроксидифенила (2 моля) при кипении реакционной массы в безводном этиловом эфире с выходом

до 90% был получен бис-(2,2'-дифенилendiокси) силан (белое кристаллическое вещество, т. пл. 313°, растворимое в диэтиловом эфире, хлороформе, ацетоне, этаноле) [11].

При избытке четыреххлористого кремния в тех же условиях с выходом до 85% получают 2,2'-дифенилendiоксидихлорсилан, при нагревании которого в растворе бензола до кипения в присутствии окиси серебра образуется 2,2'-дифенилendiокси-спиродисилоксан, представляющий собой белый кристаллический продукт (т. пл. 272°), трудно растворимый в бензole, толуоле, диоксане

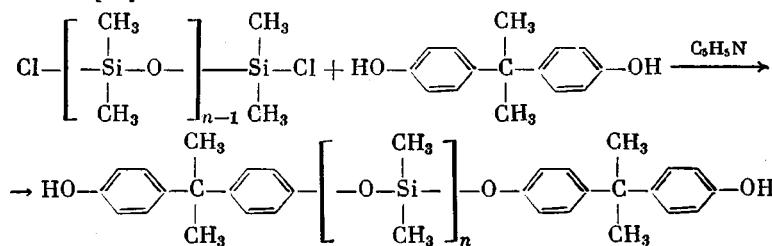


Этерификацией 2,2'-дифенилendiоксидихлорсилана фенолами (или спиртами) в безводном эфире при температуре кипения реакционной смеси с выходом 85–95% получены дифенилendiоксиарилоxсилианы [11]



(R=C₂H₅–, C₃H₇–, C₄H₉–, CH₂=CH–H₂C–, C₆H₅–C₆H₄–), представляющие собой бесцветные прозрачные жидкости, которые были использованы в качестве исходных соединений при синтезе полисилоксанов.

Олигомеры, содержащие концевые гидроксифенильные группировки, синтезированы этерификацией α,ω-дихлоролиго(диметилсилоксана) избытком 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана (бисфенола А, диана) в растворе смеси пиридина – хлористый метилен по схеме [12]

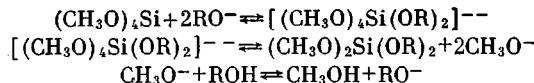


Выделение галогенводородов в процессе этерификации галогенсиланов или силоксанов фенолами не только оказывает влияние на ход реакции и образование побочных продуктов, но и в какой-то мере обуславливает содержание нежелательных примесей в конечных продуктах, что отрицательно сказывается на их свойствах.

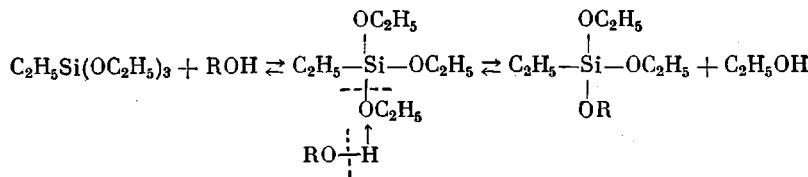
Поэтому для получения фенолкремнийорганических соединений широко используют реакцию переэтерификации алcoxисиланов и алcoxисилоксанов фенолами и их производными. Схему процесса можно представить следующим образом:



В работе [13] отмечено, что на первой стадии процесса в качестве промежуточного соединения образуется комплекс тетраалcoxисилана и алколятных (фенолятных) ионов высшего спирта (фенола). После этого происходит отщепление алcoxисильной группы от атома кремния в виде нового алколятного иона, взаимодействующего далее со спиртом (фенолом)



Другие считают [14], что обмен алcoxисильной группы между спиртами или фенолами и этилалcoxисиланами происходит по координационному механизму



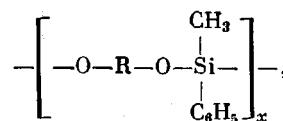
Координация гидроксильной группы приводит к образованию положительного заряда на атоме кремния и способствует протеканию обменной реакции. Этот механизм объясняет также образование высокомолекулярных соединений: чем больше размер групп, окружающих центральный атом кремния, тем более затруднено проникновение спирта или фенола для координации. По мере повышения размера алкильной группы наступает момент, когда начинает преобладать образование высокомолекулярных соединений, а не алкилаллоксисилианов.

Переэтерификация аллоксисилианов и аллоксисилоксанов фенолами различного строения происходит довольно легко [15–18], при этом фенолы, содержащие заместители в ароматическом кольце, реагируют с алкилаллоксисилианами с большей скоростью, чем незамещенные фенолы. Тетраариллоксисилианы в основном представляют собой бесцветные легко гидролизующиеся кристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях.

В работе [19] отмечено, что скорость процесса переэтерификации алкил(арил)-аллоксисилианов общей формулы $R_nSi(OR')_{4-n}$ ($n=0-2$; $R=-CH_3, -C_2H_5, -C_6H_5; R'=-CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7$) фенолом зависит от реакционной способности аллоксильных групп у атома кремния в молекуле силана. Полученные органодиаллоксифеноксисилианы использованы в реакции конденсации с формальдегидом.

Для получения олигосилоксанов, содержащие гидроксифенильные группы, у атома кремния, осуществляли [20] переэтерификацию метилфенилдиэтоксисилиана с 4,4'-дигидроксидифенилпропаном или гидрохиноном при нагревании до 150–180°.

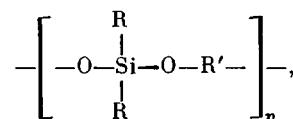
По данным элементного и функционального анализов при эквимольном отношении исходных веществ образуются олигомеры типа



где $R = -\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{matrix}-C-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{matrix}-$, $-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{matrix}-$.

Они имели $M \approx 1800$, хорошо растворялись в органических растворителях и при 240–250° в течение 10–15 мин быстро переходили в высоковязкое состояние.

Поликонденсацией эквимольных количеств ароматических диолов (гидрохиона, резорцина, 3,3'- и 4,4'-дигидроксидифенила, 4,4'-дигидроксидифенилоксида и 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана) с дианилинодифенилсиланом [21, 22] или с диалкил(арил)дифеноксисилианами при нагревании их в присутствии катализаторов (металлического натрия, калия, лития) [22] получены высокомолекулярные (ММ до 88 000) полиилилоксисилианы общего формулы

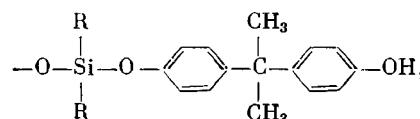


где $R=C_6H_5-$, CH_3- ; $R' = -\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{matrix}-$, $-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{matrix}-$, $-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{matrix}-$, $-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{matrix}-$, $-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{matrix}-$, $-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{matrix}-$.

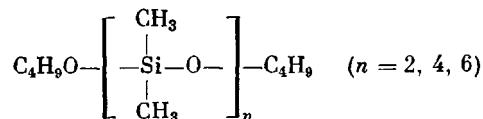
Эти полимеры растворялись в ТГФ, ДМФА, диметилсульфоксиде, но не растворялись в ацетоне, спирте, бензole.

Несомненный интерес с точки зрения практической реализации представляют работы по получению продуктов, сочетающих свойства фенолальдегидных олигомеров (термореактивность и образование смешанных полимеров) и кремнийорганических полимеров. Так, при обработке альдегидами (предпочтительно формальдегидом) продукта реакции, полученного взаимодействием кремнийорганических соединений общей формулы $R_nSiX_aO_{(4-n-a)/2}$ ($R=-CH_3, -C_6H_5; X=OCH_3, OC_6H_5, Cl, Br; a=0,2-3, n=1-3, n+a \leq 4$) с резорцином, крезолом, ди(4-гидроксифенил)диметилфенолом, моноалкил(арил)замещенными фенолами и др., образуются кремнийодержащие фенолальдегидные полимеры [23, 24].

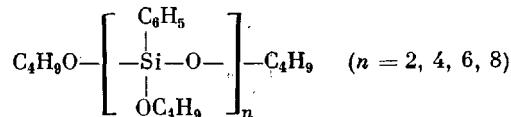
С целью получения кремнийорганических полимеров, содержащих концевые группы формулы



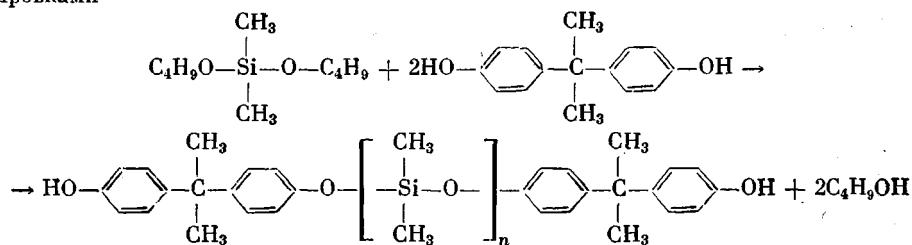
в работах [25, 26] в качестве исходных соединений использовали олигодиметилбутоксисилоксаны



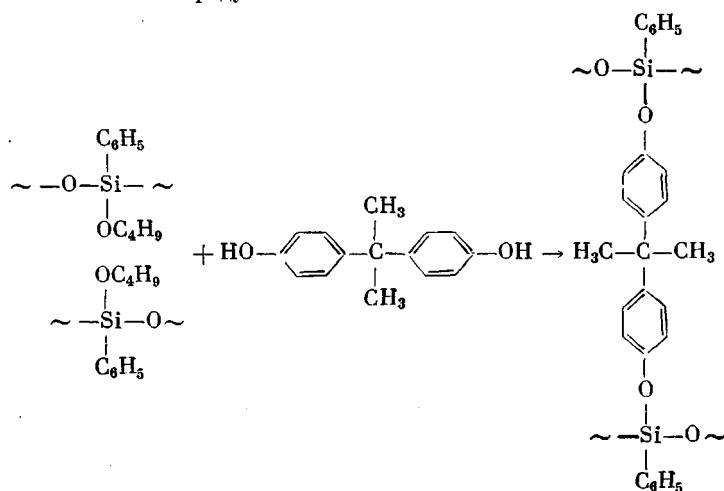
и олигофенилбутоксисилоксаны



и их переэтерификацию с 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропаном осуществляли при нагревании в присутствии бутилатов натрия или алюминия. На основе олигодиметилбутоксисилоксана синтезированы олигомеры с концевыми гидроксифенильными группировками



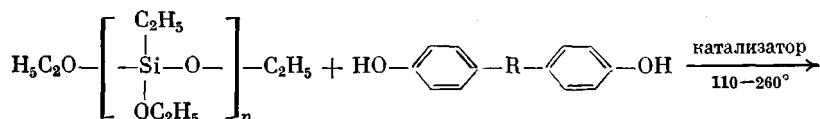
Авторы работ [25, 26] отмечают, что сложность процесса переэтерификации, особенно при использовании полифенилбутоксисилоксанов, обусловлена вероятностью образования спиртовых продуктов по схеме

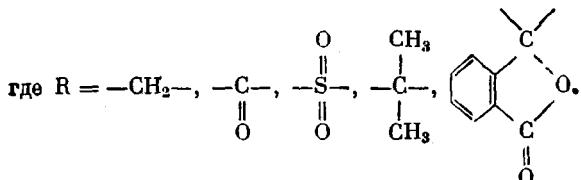
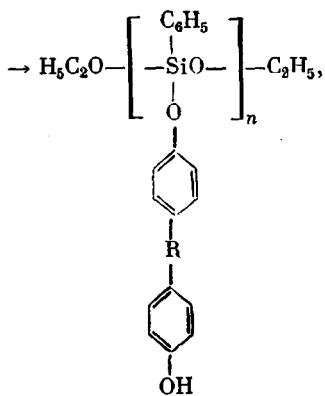


Однако дальнейшие исследования [26] показали, что при переэтерификации полифенилбутоксисилоксанов дианом процесс происходит без образования спиртов до полного выделения образующегося при реакции бутанола и образования плавкого и растворимого полимера при полном завершении реакции.

Синтезированные выше фенолкремнийорганические олигомеры отличаются высокой реакционной способностью по отношению к альдегидам — уротропину и фурфуролу. При этом происходит образование неплавких и нерастворимых продуктов.

Фенолкремнийорганические олигомеры получены также переэтерификацией олигомерных фенилэтоксисилоксанов бисфенолами различного строения [27]. Переэтерификацию осуществляли в растворе или в расплаве в присутствии катализаторов (тетрабутиксилитана или хлорного железа, взятых в количестве 0,5 и 0,1–2,0% соответственно). Исходные фенолы использовали в количестве одного или двух молей на 1 моль олигофенилэтоксисилоксана





Полученные с выходом до 96,6% олигомеры имели температуру размягчения 105–148° и $M=1800–2300$.

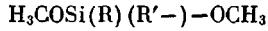
При нагревании на воздухе до 150° в присутствии гексаметилентетрамина они образуют спирты, в которых содержание низкомолекулярных веществ, растворимых при кипении в ацетоне, составляет менее 3,0%. С увеличением содержания бисфенолов в исходной смеси образуются фенолкремнийорганические олигомеры с большей скоростью отверждения.

Кроме того, в качестве исходных соединений для процессов переэтерификации кремнийорганических соединений были использованы фенолформальдегидные олигомеры резольного и новолачного типов. Так, впервые в 1938 г. С. Н. Ушаков [28] осуществил этерификацию α - или β -монохлортетраэтилсиланов и фенолформальдегидных олигомеров при нагревании в спиртовом или в водно-щелочном растворах. Была отмечена высокая термостойкость и устойчивость к действию различных агрессивных сред полученных продуктов.

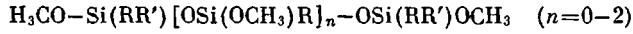
Переэтерификацией смеси фенилметилсилоксана, монофенилсилоксана и силоксана, содержащего метоксигруппы, фенолалдегидными олигомерами в присутствии многоатомных спиртов и органических кислот была получена полимерная композиция для лаковых покрытий деревянных панелей [29].

Водо- и термостойкие кремнийсодержащие полимеры синтезированы также на основе смеси фенолформальдегидного олигомера, окси этилена, монокарбоновой органической кислоты и фенилсилоксана при нагревании до 150° в течение 3–4 ч [30, 31].

Фенолкремнийорганические олигомеры получены при нагревании безводной смеси силоксанов, состоящей из метоксисилианов формулы



(R – арил, R' – метокси-, арил-, алкил-радикалы), метоксиполисилоксанов формулы



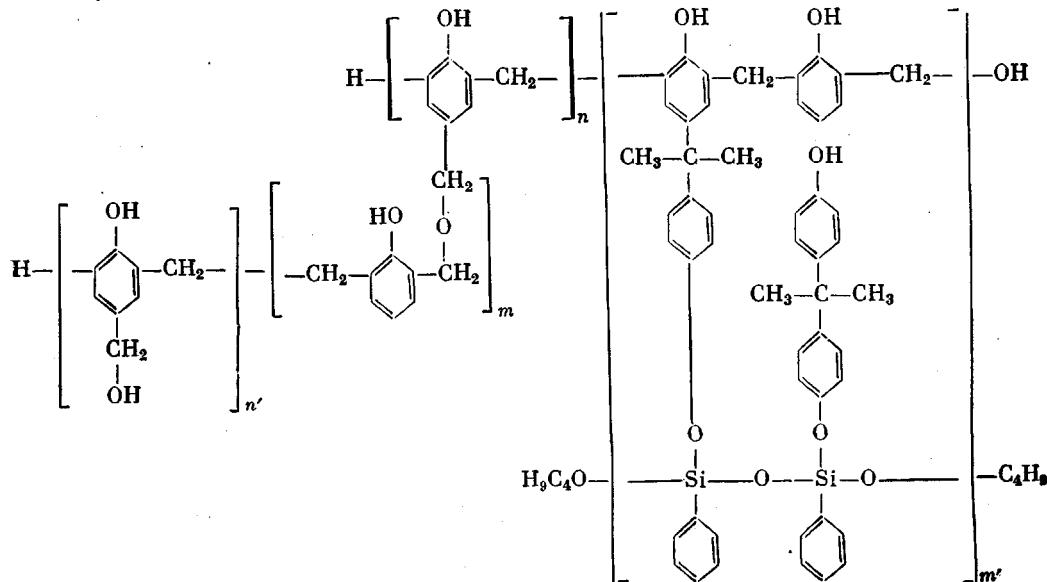
и фенолформальдегидных олигомеров [32]. Процесс осуществляли до полного удаления метанола из реакционной смеси.

Известен также способ получения термостойких фенолкремнийорганических олигомеров совместной конденсацией при нагревании до 200° этерифицированных метилфенилсилоксанов и фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа в присутствии борной кислоты (0,8–1,3% от массы исходной смеси) [33]. Полученные олигомеры отверждали соединениями, содержащими активные гидроксильные группы.

В работе [34] показано, что при совмещении в вибромельнице органоалкоксисилоксанов с феноланилинформальдегидными олигомерами резольного типа с последующим вальцеванием смеси при 140–160° в присутствии различных минеральных наполнителей образуются пресс-материалы с хорошими диэлектрическими свойствами.

В результате исследования [35] структуры сополимера на основе смеси жидкого фенолформальдегидного резола и полиорганосилоксана марки Б-1 была доказана

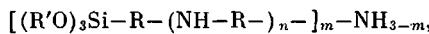
следующая общая формула сополимера:



Интересно отметить, что прочность углеродитового материала на основе такого сополимера зависит от состава связующего: максимальной прочностью обладает материал на основе сополимера, содержащего 88,4% фенольформальдегидного резола и 11,6% полироганосилоксана марки Б-1.

Наличие в составе сополимера кремния способствует при его термической обработке увеличению выхода коксового остатка.

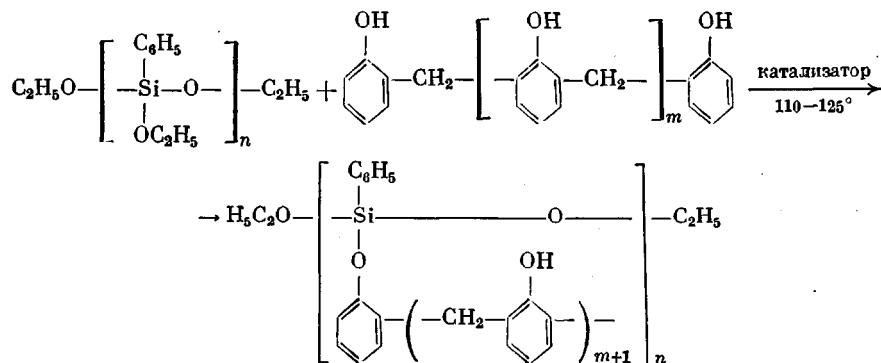
В качестве модифицирующего агента для фенольформальдегидных олигомеров используют также смесь аминоаллоксисилианов общей формулы [36]



где R=C₂H₄, C₃H₆, C₆H₄ и т. п.; R'=CH₃, C₂H₅, C₃H₇; n=0 или 1; m=1, 2 или 3.

Смесь кремнийорганических соединений различного строения (фенилтрихлорсиликат, тетраэтоксисиликат, этилсиликаты марок ЭС-32, ЭС-40, олигометилфенилметоксисиликат) и фенольформальдегидного олигомера марки СФ-010 широко используют в качестве связующих для получения композиционных материалов [37–40]. При этом изучено влияние количественного содержания и природы кремнийорганического олигомера на термостабильность образующихся продуктов и определено влияние добавок полиалюмифенилсиликсанов, полиметилфенилсилизанов, уротропина, борной кислоты и ацетатов металлов на скорость отверждения полученных фенолкремнийорганических смол. При совмещении олигометилфенилметоксисиликсилана марки КО-2 с фенольформальдегидным новолачным олигомером марки СФ-010 при их соотношении 4:6 соответственно получены фенолкремнийорганические олигомеры с высокой термостойкостью.

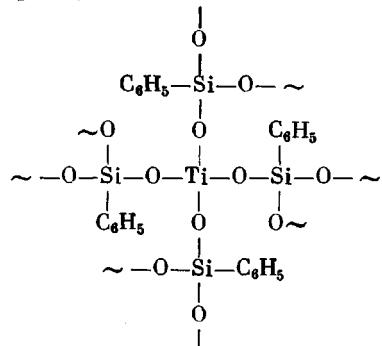
Исследование влияния условий проведения процесса переэтерификации на свойства образующихся фенолкремнийорганических полимеров и материалов на их основе посвящена работа [41]. Проведена переэтерификация олигофенилэтоксисиликанов фенольформальдегидными олигомерами новолачного типа (новолак марки СФ-010) в присутствии различных катализаторов (хлорное железо, тетрабутоксититан, хлористый алюминий, борная кислота, каприлат олова)



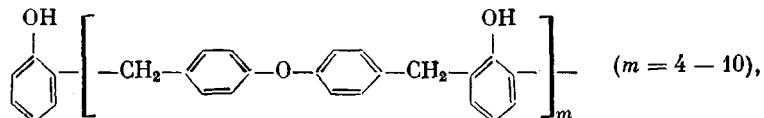
Установлено, что с уменьшением соотношения новолака СФ-010 и олигофенилэтоксисиликанов с 2:1 и 1:2 в полученных фенолкремнийорганических олигомерах

увеличивается содержание кремния от 5,61 до 10,42%, а количество гидроксильных групп понижается с 4,41 до 1,19%. Кроме того, при уменьшении количества новолака время желатинизации полученных олигомеров при 200° возрастает от 205 до 900 с, а время отверждения олигомеров при 150° в присутствии 10% уротропина — от 50 до 505 с. Таким образом, при уменьшении количества новолака в исходной смеси происходит замедление скорости переэтерификации и понижение концентрации активных функциональных групп, участвующих в процессах отверждения.

Более высокую скорость желатинизации олигомеров, полученных в присутствии тетрабутоксисилана, авторы объясняют тем, что тетрабутокситан при ~150–200° не только ускоряет процессы переэтерификации, но и участвует в них с образованием дополнительных титансодержащих спивков

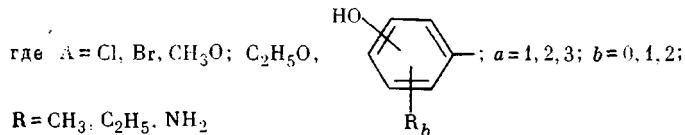
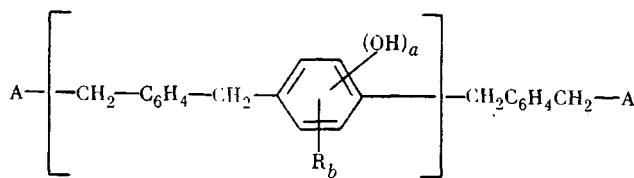


Переэтерификацией олигофенилэтоксисилоксанов с полифенолами общей формулы [42]



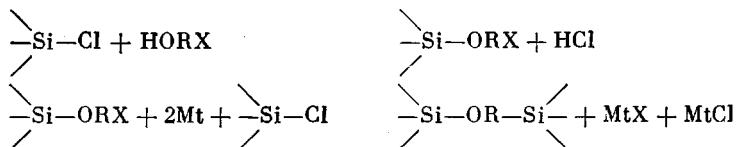
а также силоксанов, содержащих метоксигруппы, с фенол- или крезолформальдегидными новолачными олигомерами в присутствии *n*-толуолсульфокислоты [43, 44] синтезированы термостойкие фенолкремнийорганические олигомеры, скрывающиеся в присутствии соединений, применяемых для отверждения фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа.

На основе полиорганосилоксанов $R_m\text{SiO}_{(4-m)/2}$, содержащих силанольные группы (R — замещенный или незамещенный одновалентный радикал), и фенольного полимера формулы



в присутствии катализаторов конденсации силанольных групп (например, смесь карбоната свинца и бензойной кислоты) и отвердителя для фенольного полимера (например, уротропина) после отверждения в течение 2 ч при 200° получают композиционный материал с прочностью на изгиб в исходном состоянии 10,3 кГ/мм² и после старения в течение 48 ч при 300° — 9,3 кГ/мм² [45].

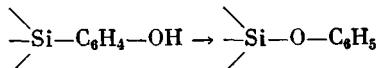
Получение и свойства фенолкремнийорганических соединений со связью Si—Cap и полимеров на их основе. Кремнийорганические фенолы, в которых гидроксифенольная группа связана с атомом кремния связью Si—Cap, получают с помощью металлоорганических соединений. Процесс осуществляют через промежуточное образование силиловых эфиров [46]





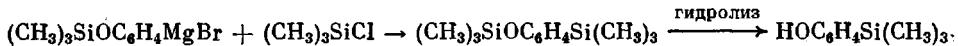
где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{Mt}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}$, если R – алифатический радикал и $\text{Mt}=\text{Na}$, если R – ароматический радикал.

Образующиеся силилфеноксисиланы легко гидролизуются в смешивающихся с водой растворителях в присутствии кислот и оснований в качестве катализаторов. Полученные силилфенолы неустойчивы при температурах выше 150° и необратимо переходят в феноксисиланы по схеме

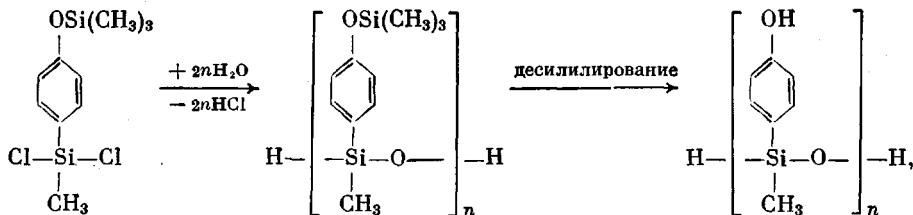


Попытки получить 2-гидрокси- и 4-гидроксифенилтреметилсиланы [47] взаимодействием литийорганических соединений с триметилхлорсиланом оказались безуспешными, что авторы связывают с нестабильностью целевых продуктов.

В работе [48] при взаимодействии магнийорганического соединения на основе 4-бромфенокситреметилсилана с триметилхлорсиланом и последующим гидролизом, образующегося 4-триметилсилилфенокситреметилсилана по схеме



был получен 4-триметилсилилфенол. Гидролизом 4-триметилсилоксифенилметилдихлорсилана был получен соответствующий полисилоксан [49]



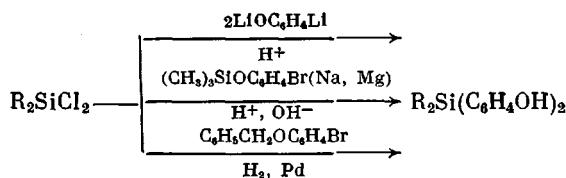
после десилирования которого образуется полисилоксан, содержащий реакционноспособные гидроксифенильные группировки в боковой цепи.

Реакцией металлического магния с бензиловым эфиром 4-бромфенола с последующим добавлением в реакционную массу диметилдихлорсилана был получен диметил-бис-(4-бензилоксифенил)силан, гидрогенолиз которого на палладиевом катализаторе приводит к образованию диметил(4-гидроксифенил)силана [50].

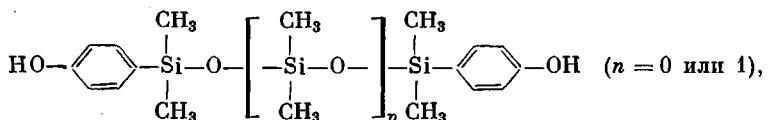
Кремнийсодержащие нафтолы получены реакцией триметил- и трифенилхлорсиланов с литиевыми соединениями нафтолов и их метиловых эфиров [51].

При синтезе 4- и 3-гидроксифенилтрифенилсиланов из 4-гидроксифениллития и трифенилхлорсиланом было отмечено, что трифенилсилильная группа в положениях 3 и 4 у ароматического ядра обладает электронно-акцепторными свойствами [52]. Реакцией 4-литийфенокситреметилсилана, образующегося при взаимодействии бутиллития и 4-бромфенокситреметилсилана, с трифенилхлорсиланом и последующим гидролизом полученного продукта выделен 4-трифенилсилилфенол [53]. Аналогично получен 4-триметилсилилфенол [54].

В работах [55, 56] различными методами синтезированы бис-(4-гидроксифенил)диалкил(арил)силаны. С этой целью диалкил- или диарилдигалогенсиланы обрабатывали дилитийпроизводными фенола, триметилсилловым или бензиловым эфирами 4-бромфенола с последующим восстановлением или гидролизом эфиров до образования свободных гидроксильных групп

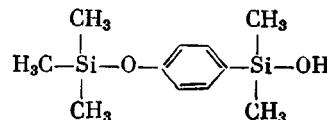


Гидроксифенильные производные силоксаны общей формулы

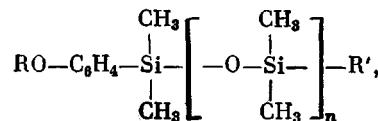


полученные многостадийным синтезом на основе 4-бромфенола и хлордиметилгидросилана, были использованы в качестве исходных мономеров для получения кремнийсодержащих поликарбонатов [57, 58].

В результате гидролиза диметил(4- trimетилсилилоксифенил)хлорсилана [59], полученного по реакции Вюрца – Виттига или с использованием магнийорганических соединений, и последующего взаимодействия образующегося силанола



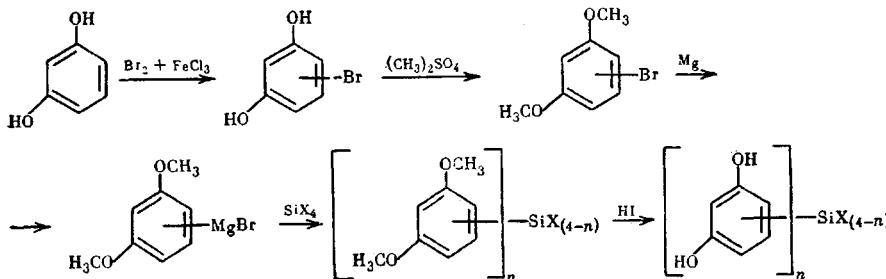
с 1-хлорполидиметилсилоксаном синтезированы олигосилоксаны общей формулы



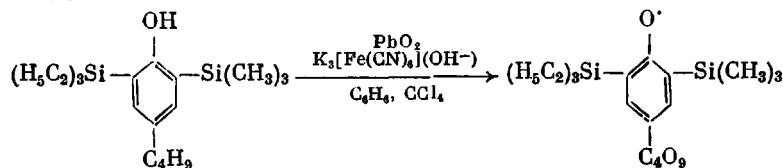
где $\text{R}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и H , $\text{R}'=\text{CH}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$; $n=1-3$.

В этой работе [59] рассмотрены вопросы получения олигосилоксанов с одной или двумя концевыми гидроксифенильными группировками, образующимися в результате отщепления защищающей триметилсилильной группировки.

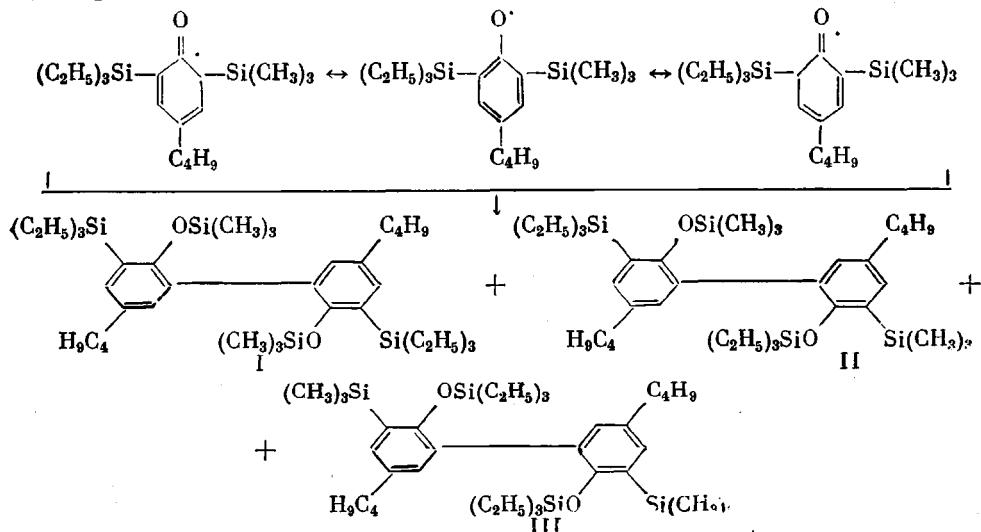
Синтез резорцин-силоксанового олигомера, в котором атом кремния непосредственно связан с ароматическим ядром резорцина, рассмотрен в работах [60, 61].



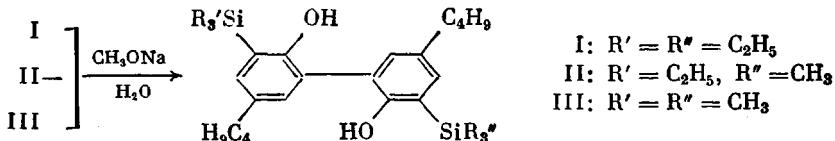
При взаимодействии 2,6-дигидро-4-*трет*-бутилфенокситриэтилсилана с бутиллитием с последующим гидролизом промежуточного продукта получен 2-триэтилсилил-6-бром-4-*трет*-бутилфенол [62], который при реакции с бутиллитием образует 2-триметилсилил-4-*трет*-бутил-6-триэтилсилилфенол. Исследован процесс окисления этого соединения в растворе в бензole или в CCl_4 щелочным раствором феррицианида калия или двуокисью свинца



и найдено, что феноксирадикалы нестабильны и способны димеризоваться с миграцией органосилильных заместителей к кислороду феноксирадикала

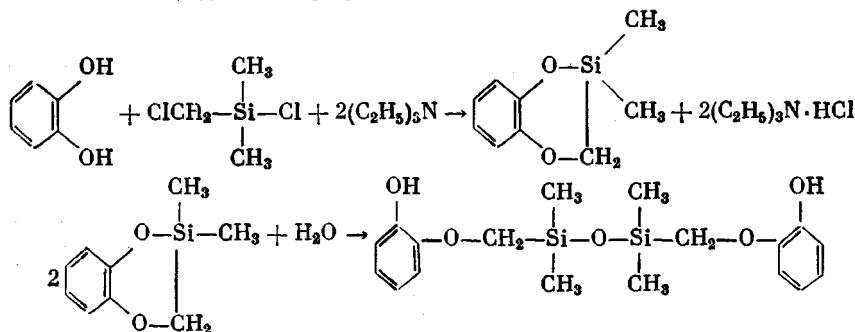


В результате селективного десилилирования дисилоксидифенилы были подвергнуты дальнейшим превращениям по схеме



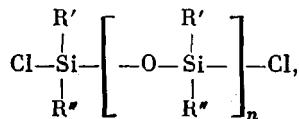
Таким образом, с помощью металлоорганического синтеза можно получать кремнийорганические фенолы различного строения, в которых гидроксифенильная группа связана с атомом кремния связью Si—C. Однако этот метод не нашел практического применения вследствие сложности технологического оформления (многостадийность, применение растворителей и активных металлов).

На наш взгляд, наиболее перспективен метод, основанный на гидролизе 2,2-диметилбензо-2-сила-1,4-диоксана [63]



Полученный 1,3-бис-(2-гидроксибензоксиметил)тетраметилдисилоксан представлял собой прозрачную жидкость с температурой кипения 190° при остаточном давлении 1,86 кПа.

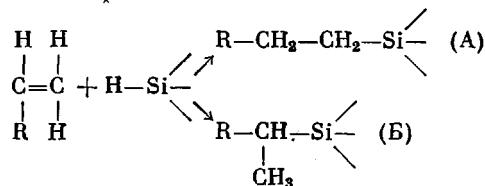
Для изменения длины силоксанового фрагмента в работах [64, 65] предложено проводить согидролиз 2,2-диметилбензо-2-сила-1,4-диоксана с α,ω -дихлорсилоксантами общей формулы



где $n=1-150$ при $R'=R''=CH_3$; $n=1-20$ при $R'=CH_3, R''=C_6H_5$; $n=1-10$ при $R'=R''=C_6H_5$.

Процесс осуществляли при температуре 60–70° в среде неполярного растворителя (эфир, бензол, толуол); полученные с выходом 90–96% кремнийорганические фенолы были использованы для получения дициановых эфиров [66–69]. Реакцией поликонденсации этих циановых эфиров синтезировали термостойкие полимеры с температурой стеклования от +200 до –120° и температурой разложения на воздухе от 300 до 430° [67–69].

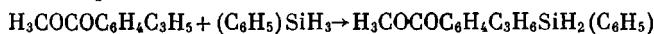
Для синтеза кремнийорганических фенолов с успехом используют реакцию гидросилилирования алкенилфенолов



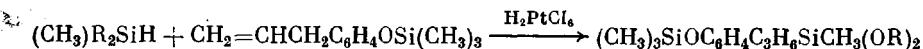
Как видно из этой схемы, гидросилилирование может протекать в двух направлениях с образованием двух изомеров. Изомер с первичным углеводородным радикалом образуется при протекании реакции в соответствии с правилом Фармера [70] (против правила Марковникова – схема А), а изомер со вторичным углеводородным радикалом образуется, если реакция протекает против этого правила (по правилу Марковникова – схема Б) [70].

При взаимодействии гидросиланов и гидросилоксанов с фенолами протекает реакция замещения атома водорода гидроксильной группы фенола [71–73], поэтому при гидросилилировании алкенилфенолов гидроксильную группу обычно блокируют (триметилсilyльной, ацетильной).

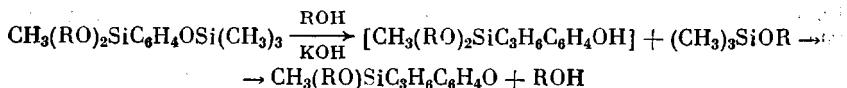
Гидросилилирование производных алкенилфенолов впервые было осуществлено Спейером на примере реакции 2-аллилфенилацетата с фенилсиланом в присутствии платинохлористоводородной кислоты [74]



Работа [73] посвящена исследованию реакции гидросилилирования триметилсиликсилбензола алкилалкоксигидросиланами; реакцию осуществляли также в присутствии платинохлористоводородной кислоты

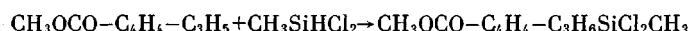


По данным ИК-спектров, в образующемся продукте атом кремния связан непосредственно с наиболее гидрированным атомом углерода аллильной группировки. Исследование реакции алкоголиза продуктов присоединения с целью получения алкилалкокси(пропилфенол) силанов показало, что при алкоголизе наряду с реакцией отщепления триметилсиликсигруппы с образованием триметилалкоксисилана идет дальнейший процесс, который сопровождается реакцией гидроксильной группы ароматического ядра с алкоксигруппой кремния с образованием гетероциклических соединений



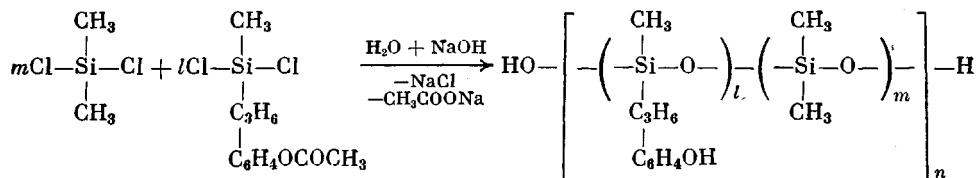
При гидролизе некоторых циклических соединений были получены полисилоксаны с гидроксифенильными группами.

В работе [75] исследована реакция гидросилилирования ацетатов алкенилфенолов (4-изопропенилфенилацетата, 2-аллилфенилацетата) метилдихлорсиланом



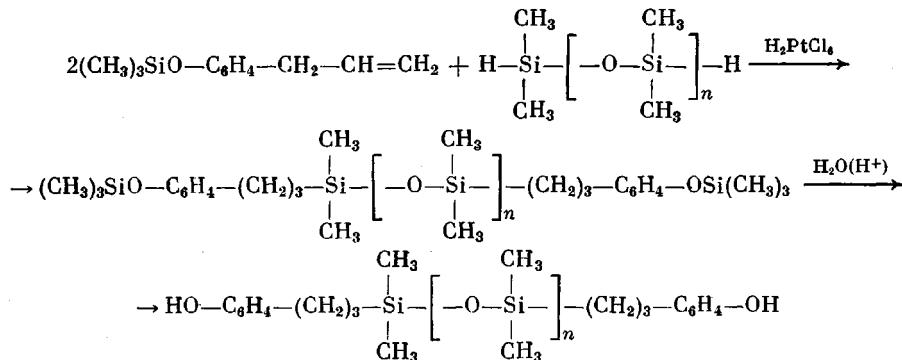
Методами ИК-спектроскопии и ЯМР установлено, что присоединение водорода происходит преимущественно к менее насыщенному атому углерода двойной связи, т. е. по правилу Фармера.

Гидролизом полученных 2-(4-ацетоксифенил)пропилметилдихлорсилана и 3-(2-ацетоксифенил)пропилметилдихлорсилана и их согидролизом с диметилдихлорсиланом получены олигосилоксаны, содержащие гидроксифенильные группировки [76, 77]



При изменении соотношения исходных соединений в процессе согидролиза образуются олигомеры с различным содержанием гидроксифенильных группировок. Полученные олигомеры при нагревании до 180° в присутствии уротропина отверждались с образованием спиртовых продуктов; скорость и степень сшивания зависят от содержания гидроксифенильных групп в олигомерах.

Гидросилилирование алкенилфенолов осуществляли не только гидросиланами, но и гидросилоксанами, в частности α , ω -дигидроорганополисилоксанами [78]



По данным ЯМР, присоединение атома кремния происходит по правилу Фармера.

Особенности процессов отверждения и некоторые области практического применения фенолкремнийорганических полимеров. Особенности строения, обусловленные наличием подвижных силоксановых или силановых группировок в молекуле, а также высокая реакционная способность фенолкремнийорганических соединений в значительной мере определяют возможные пути их переработки и области практического использования материалов на их основе.

Процесс структурирования фенолкремнийорганических олигомеров, содержащих остаточные реакционноспособные гидроксильные и этоксильные группы, исследовали в условиях высокотемпературного (350–400°) прессования [79] и в присутствии отвердителей, используемых обычно при переработке фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа [80].

Образование спицых продуктов при нагревании на воздухе без отвердителя обеспечивало получение термостойких полимеров с содержанием золь-фракции до 0,6%, твердостью по Бринеллю 150–290 МПа и разрушающим напряжением при сжатии до 170 МПа [79].

Скорость структурирования, особенно при температурах до 200° существенно возрастает в присутствии отвердителей. Так, продолжительность отверждения фенолкремнийорганического олигомера при этой температуре в присутствии 10% уротропина составляет всего 15–20 с [80]. Это позволяет перерабатывать фенолкремнийорганические олигомеры в изделия по технологии, используемой для переработки фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа.

В процессе отверждения фенолкремнийорганического олигомера в присутствии уротропина при нагревании до 250–350°, по данным рентгеноструктурного анализа, наблюдается [35] некоторая разупорядоченность структуры, не связанная с деструкцией звеньев полимера и определяемая, по-видимому, жесткой вторичной структурой, не претерпевающей значительных изменений при высоких температурах. По мнению авторов [35], при термической обработке полимера наличие в его структуре кремния способствует увеличению выхода коксового остатка. Указанные причины обусловливают высокий эффект упрочнения, наблюдаемый при использовании в качестве связующего в пресс-композициях с искусственным графитом фенолкремнийорганического олигомера, по сравнению с аналогичными пресс-композициями на основе фенолформальдегидного олигомера (таблица) [35].

Пресс-композиции на основе стекловолокнистого и порошкообразного наполнителей были использованы для получения материалов, имеющих предел прочности при изгибе 1680 МПа, теплостойкость по Мартенсу (°С/деформация, мм) составляет 250/2,7, удельное объемное сопротивление (2,5–4,6) · 10¹⁵ Ом·см, тангенс угла диэлектрических потерь при 10⁶(6,8–9,1) · 10⁻³ Гц и пробивное напряжение 4,1–5,7 кВ/мм [26]. Отмечено, что у пресс-материалов на основе фенолкремнийорганических полимеров после 2000 ч эксплуатации при 180° удельное объемное электрическое сопротивление практически не изменяется [34] и они сохраняют прочность на изгиб в течение 200 ч при 318° [32].

Физико-механические и диэлектрические свойства пресс-материалов на основе фенолкремнийорганических полимеров могут быть несколько улучшены в результате прессования при повышенных температурах или дополнительной термообработки отпрессованных изделий при 150–180° в течение 5–10 ч [41].

Для решения некоторых практических задач, связанных с длительной эксплуатацией фенолкремнийорганических полимеров в условиях повышенных температур в работе [80] изучено влияние природы отвердителя на свойства фенолкремнийорганических полимеров и дана оценка прочностных и диэлектрических свойств пресс-материалов на их основе. Процессы отверждения пресс-композиций в присутствии 10% уротропина происходили с большей скоростью, чем в присутствии 30% 2,6-ди(гидроксиметил)-*n*-крезола или 30% N,N-ди(гидроксиметил)аминофенил-*o*-карборана. Карборансодержащие пресс-материалы имели наименьшие напряжения сдвига (4 и 4,7 МПа), обусловленные, по-видимому, большой подвижностью полимерных сегментов за счет уменьшения плотности спшивания и пластификацией полимерных цепей объемными карборансодержащими фрагментами.

При отверждении N,N-ди(гидроксиметил)аминофенил-*o*-карбораном образцы после термообработки при 250° в течение 500 ч имели разрушающие напряжение при изгибе 48,5 МПа, при этом потери веса составляли 4,2%. В отличие от этого разрушающее напряжение при изгибе образцов, полученных в присутствии 2,6-ди(гидроксиметил)-*n*-крезола и уротропина, после старения при 250° в течение 100 ч уменьшилось с 79 до 38 МПа, а их потеря веса составляла 15,4%. Кроме того, образцы, полученные путем отверждения в присутствии N,N-ди(гидроксиметил)аминофенил-*o*-карборана, имеют более высокие диэлектрические характеристики (удельное поверхностное и объемное электрическое сопротивление 6100 · 10⁻¹² Ом и 2300 · 10⁻¹² Ом·см соответственно, тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10⁶ Гц 0,0048 и электрическая прочность 9,8 кВ/мм).

Свойства углеграфитовых материалов на основе фенолкремнийорганического и фенолформальдегидного связующих

Параметр	Значения параметра для углеграфитового материала на основе	
	фенолкремнийорганического связующего	фенолформальдегидного связующего
Плотность, г/см ³	1,85	1,80
Общая пористость, %	12,0	16,0
Открытая пористость (по керосину), %	0,9	1,5
Предел прочности, МПа		
при сжатии	60	50
при изгибе	28	25
Удельное электрическое сопротивление, Ом·мм ² /м	16,5	16,0

Известно применение фенолкремнийорганических полимеров в композициях для фрикционных материалов [43]. Фрикционные прокладки на основе смеси фенолкремнийорганического олигомера и цитрильного каучука имели хорошую эластичность, прочность на разрыв и твердость [44].

Фенолкремнийорганические соединения вводят также в состав лаков, отличающихся повышенными водо-, погодо- и термостойкостью [29, 30], и используются в качестве отвердителей для покрытий на основе эпоксидных смол [81, 82].

Кремнийодержащие поликарбонаты и полизифиры, устойчивые при нагревании на воздухе до температуры 300°, получены при взаимодействии кремнийорганических бисфенолов с фосгеном или терефталоилхлоридом [78].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ridge D., Todd M. // J. Chem. Soc. 1949. V. 82. P. 2637.
2. Hertkorn J. // Chem. Ber. 1885. B. 18. S. 1679.
3. Thomson R. A., Kipping F. S. // J. Chem. Soc. 1929. № 6. P. 1176.
4. Da Fano E. Pat. 2584334 USA // Chem. Abstrs. 1952. V. 46. P. 4703b.
5. Jörg H., Stetter J. // J. prakt. Chem. 1927. B. 117. S. 305.
6. Ierrard W., Kilburn K. D. // Research. 1954. V. 7. P. 957.
7. Johnston L. H. Pat. 2335012 USA // Chem. Abstrs. 1944. V. 38. P. 2772(1).
8. Михайлова А. Н., Моргунова М. Н., Жинкин Д. Я., Меркулова Г. А. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 1570.
9. Андрианов К. А., Северный В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. С. 1624.
10. Schwarz R., Kuchen W. // Z. anorgan. und allgem. Chem. 1951. B. 226. S. 185.
11. Schwarz R., Kuchen W. // Z. anorgan. und allgem. Chem. 1955. B. 279. S. 84.
12. Vaughn H. A. // J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1969. V. 7. P. 569.
13. Helferich B., Reimann W. // Chem. Ber. 1947. B. 80. S. 163.
14. Post H. W., Hofrichter C. H. // J. Organ. Chem. 1940. V. 5. P. 572.
15. Воронков М. Г., Карпенка Г. Б. // Журн. общ. химии. 1957. Т. 27. С. 325.
16. Larsson E. // Chem. Ber. 1953. B. 86. S. 1382.
17. Takatani T. // J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Soc. 1955. V. 76. P. 9.
18. Schwarz R., Kuchen W. // Chem. Ber. 1953. B. 86. S. 1144.
19. Алексеев А. А., Дамаева А. Д., Кириченко Э. А., Григоров И. В., Акутин М. С. // Тез. докл. респ. науч. конф. «Химия и применение фенолальдегидных смол». Таллин, 1982. С. 21.
20. Андрианов К. А., Голубенко М. И. // Пласт. массы, 1961. № 11. С. 21.
21. Curry J. E., Byrd J. D. // J. Appl. Polymer Sci. 1965. V. 9. P. 295.
22. Dunnivant W. R., Markle R. A., Stickney P. B., Curry J. E., Byrd J. D. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. P. 707.
23. Morhead K. W. Pat. 2755269 USA // Chem. Abstrs. 1957. V. 51. P. 1660f.
24. Morhead K. W. Pat. 937555 BRD // Chem. Abstrs. 1958. V. 52. P. 15967d.
25. Андрианов К. А., Жданов А. А., Бакшеева Т. С. // Пласт. массы. 1960. № 5. С. 18.
26. Жданов А. А., Андрианов К. А., Бакшеева Т. С., Поликанин Н. А., Левицкий М. М. // Пласт. массы. 1964. № 5. С. 23.
27. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Колоскова Г. Н., Нечаев А. И., Пахомов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. С. 1626.
28. Ушаков С. Н. А. с. 53752 СССР // Б. И. 1938. № 8.
29. Rayner L. A. Pat. 2718507 USA // Chem. Abstrs. 1956. V. 50. P. 3778h.
30. Brown L. H. Pat. 785667 Great Brit. // Chem. Abstrs. 1958. V. 52. P. 14193f.
31. Brown L. H. Pat. 2920058 USA // Chem. Abstrs. 1960. V. 54. P. 10350c.
32. Fincke J. K., Higashi L. M., Jawi R. A. Pat. 3074903 USA // Chem. Abstrs. 1963. V. 58. P. 8113a.
33. Тер-Саркисян Э. М., Лукина К. В., Луценко Л. М. А. с. 165539 СССР // Б. И. 1964. № 19. С. 35.
34. Певзнер Л. В. // Пласт. массы. 1968. № 5. С. 21.
35. Андрианов К. А., Антонов А. Н., Полуэктова В. В., Жданова Г. К., Хананашвили Л. М., Каасагочкин В. И. // Пласт. массы. 1969. № 3. С. 29.
36. Зейлер К. Д., Валензик Х. И., Юнгер Х. Пат. 333765 СССР // Б. И. 1972. № 11. С. 245.
37. Григоров И. В., Алексеев А. А., Кириченко Э. А., Акутин М. С., Дамаева А. Д., Долматовский М. Г., Миндлин Я. И., Ямщикова Г. А. // Тез. докл. респ. науч. конф. «Химия и применение фенолальдегидных смол». Таллин, 1982. С. 89.
38. Дамаева А. Д., Алексеев А. А., Кириченко Э. А., Акутин М. С., Григоров И. В. // Тез. докл. республик. науч. конф. «Химия и применение фенолальдегидных смол». Таллин, 1982. С. 90.
39. Григоров И. В., Алексеев А. А., Кириченко Э. А., Акутин М. С., Дамаева А. Д. // Тез. докл. республик. науч. конф. «Химия и применение фенолальдегидных смол». Таллин, 1982. С. 91.
40. Григоров И. В., Кириченко Э. А., Алексеев А. А. М., 1982. – Деп. в ВИНТИ 24.11.82, № 5808-82 // РЖХим. 1983. 4T120Деп.
41. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Колоскова Г. Н., Пахомов В. И. // Пласт. массы. 1978. № 3. С. 7.
42. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Колоскова Г. Н., Корольков Ю. А., Пахомов В. И., Новосельцев П. В., Засова В. А., Серенков В. И., Андрианов К. А., Жданов А. А., Коршак В. В., Коледенкова М. И. А. с. 717092 СССР // Б. И. 1980. № 7.
43. Hartmann P., Roof E., Esch E., Frtes H., Hentze I. Pat 2306483 Ger Offen // Chem. Abstrs. 1975. V. 82. P. 44364u.

44. Schmidt M., Fries H., Esch E. Pat. 2900185 Ger. Offen // Chem. Abstrs. 1980. V. 93. P. 115628y.
45. Yokokawa K., Koizumi J., Yanagisawa K. Pat. 3980729 США // РЖХим. 1977. 17T154П.
46. Speier J. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1003.
47. Gilman H., Nobis J. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 2629.
48. Frisch K. C., Shroff P. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 1249.
49. Frisch K. C. Pat. 2711417 USA // Chem. Abstrs. 1956. V. 50. P. 5742e.
50. Raubach H., Wende A. Pat. 1157612 BRD // Chem. Abstrs. 1964. V. 60. P. 6868h.
51. Sunthankar S. V., Ilman H. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 4884.
52. Benkeser R. A., De Boer C. E., Robinson R. E., Sauve D. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 682.
53. Neville R. G. // J. Organ. Chem. 1961. V. 26. P. 3031.
54. Neville R. G. // J. Organ. Chem. 1960. V. 25. P. 1063.
55. Moehs P. J., Davidsohn W. E. // J. Organomet. Chem. 1969. V. 20. P. 57.
56. Davidsohn W. E., Laliberte B. R., Goddard C. M., Genry M. C. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 36. P. 283.
57. Rosenberg H., Tsai T. T., Ngo N. K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 1.
58. Turska E., Polwinska A., Dems A. Pat. 82424 Poland // Chem. Abstracts. 1978. V. 89. 111272x.
59. Ireber I., Lohman C. // Angew. Chemie. 1967. B. 79. № 9. S. 418.
60. Marzocchi A. Pat. 2040950 Ger. Offen // Chem. Abstrs. 1972. V. 76. P. 47145k.
61. Marzocchi A. Pat. 3658571 USA // Chem. Abstrs. 1972. V. 77. 36009p.
62. Муслин Д. В., Ляпина Н. Ш., Климов Е. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 176.
63. Wieber M., Schmidt M. // J. Organomet. Chem. 1963. V. 1. P. 22.
64. Андрианов К. А., Коршак В. В., Виноградова С. В., Макарова Л. И., Панкратов В. А., Гогуадзе Ц. А., Митина Л. М., Дмитриев В. А., Пацурия М. М. А. с. 487911 СССР // Б. И. 1975. № 38.
65. Андрианов К. А., Коршак В. В., Пацурия М. М., Панкратов В. А., Макарова Л. И., Виноградова С. В., Гогуадзе Ц. А., Митина Л. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975.
66. Андрианов К. А., Коршак В. В., Панкратов В. А., Виноградова С. В., Макарова Л. И., Пацурия М. М., Гогуадзе Ц. А., Митина Л. М. А. с. 496292 СССР // Б. И. 1975. № 47.
67. Виноградова С. В., Пацурия М. М., Панкратов В. А., Коршак В. В., Макарова Л. И., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. С. 80.
68. Андрианов К. А., Панкратов В. А., Пацурия М. М., Макарова Л. И., Коршак В. В., Виноградова С. В., Бекаури Н. Г., Гогуадзе Ц. А., Митина Л. М. // Изв. АН ГрССР. Сер. хим. 1975. Т. 1. № 1. С. 59.
69. Андрианов К. А., Коршак В. В., Панкратов В. А., Виноградова С. В., Пацурия М. М., Макарова Л. И., Гогуадзе Ц. А., Митина Л. М. А. с. 493487 СССР // Б. И. 1975. № 44.
70. Farmer E. H. // J. Soc. Chem. Industr. 1947. V. 66. № 3. P. 86.
71. Рейхсфельд В. О., Прогорова В. А. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. С. 1826.
72. Голодников Г. В., Рябенко Л. Ф. // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. С. 4024.
73. Андрианов К. А., Пахомов В. И., Лаптева Н. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962.
74. Speier J. L., Zimmetman R., Webster J. V. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 2278.
75. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Аббасов Г. У., Байрамов М. Р., Жданов А. А., Астрапова Т. В., Алиев С. М. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 1846.
76. Шитиков В. К., Сергеев В. А., Аббасов Г. У., Байрамов М. Р. // Тез. докл. VIII Междунар. микросимпоз. по поликонденсации. Алма-Ата, 1981. С. 143.
77. Шитиков В. К., Аббасов Г. У., Байрамов М. Р., Сергеев В. А., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 172.
78. Ireber I. // J. prakt. Chem. 1971. B. 313. № 3. S. 461.
79. Коршак В. В., Грибова И. А., Сергеев В. А., Гуреева Г. И., Виноградова О. В., Шитиков В. К., Колоскова Г. Н. // Пласт. массы. 1981. № 1. С. 15.
80. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Колоскова Г. Н., Пахомов В. И., Батенина Н. В. // Пласт. массы. 1980. № 1. С. 24.
81. Kotzsch H. J., Ismail M. R. Pat. 1150039 Great Brit. // Chem. Abstrs. 1969. V. 71. p. 13200f.
82. Kotzsch H. J., Ismail M. R. Pat. 3446774 USA // Chem. Abstrs. 1969. V. 71. P. 22181c.

Институт элементоорганических соединений

им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Азербайджанский государственный университет
им. С. М. Кирова

ORGANOSILICON COMPOUNDS HAVING REACTIVE HYDROXYPHENYL GROUPS AND POLYMERS SYNTHESIZED FROM THEM

Sergeev V. A., Shitikov V. K., Abbasov G. U.,
Bairamov M. R., Zhdanov A. A.

Summary

The methods of synthesis and properties of organosilicon oligomers and polymers containing reactive hydroxyphenyl groups are reviewed. Some directions of application of these polymers are discussed.