

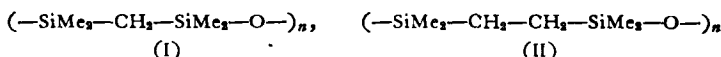
硅碳硅氧型高分子的合成

II. 聚硅乙硅氧烷低聚体*

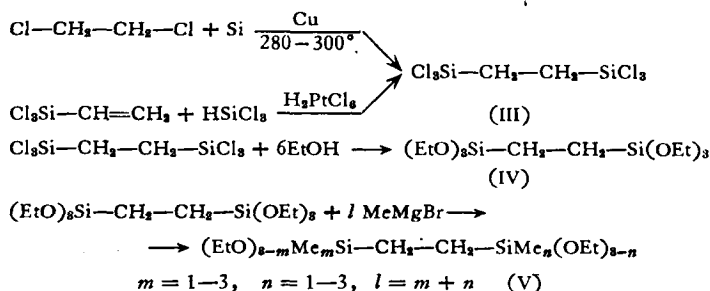
聶緒宗 王葆仁

(中国科学院化学研究所)

在聚硅氧烷主鏈中以含碳原子的二功能基团取代部分氧原子可能提高聚合物的热稳定性或耐酸碱性。在前一篇报告^[1]中,作者等曾报导了聚硅甲硅氧烷如(I)的一些研究工作,本文报告有关聚硅乙硅氧烷如(II)的部分结果。



聚硅乙硅氧烷的单体(V)可以通过下列路线进行合成:



双(三氯硅基)乙烷(III)可以通过两种不同途径取得,直接法和加成法。Patnode 和 Schiessler^[2]在一篇专利文献上曾报告以二氯乙烷与硅粉直接合成六氯二硅乙烷;其后 English 等人^[3]也报导了同样工作;但是所得的产率很低。我们用还原铜吸附在純硅粉上与二氯乙烷在 280—300° 起反应,得到 28% 的产率。

用硅氢加成法制双(三氯硅基)乙烷文献上亦有叙述。Burkhard 和 Kriebel^[4]用硅氢仿和乙炔在过氧化苯甲酰存在下进行加成,得到产率为 3% 的产物。Вдовин 和 Петров^[5]用氯铂酸为催化剂,使硅氢仿与乙烯基三氯硅烷加成得到 93% 的产率。我们重复 Вдовин 和 Петров 的工作,产率提高到 96%。

在甲基化前先进行醇解,使氯原子转变为乙氧基,对于单体的分純有利,对于水解聚合的控制也有利;这在前一报告^[1]中业經闡述。按照該报告叙述的方法,经过醇解和甲基化,制得一个到四个甲基取代的乙氧基二硅乙烷各级单体。它们都是以前未知的化合物,它们的结构是参照前一报告中的讨论予以給定的,应无問題。它们的性质列于表 1。

这些单体經用作者以前所报告的方法^[1,6],即在乙醚存在下,以盐酸攪拌进行水解,希望得到环状低聚体。实验结果与类似的二硅甲烷的水解不同,产物主要是高聚物,低聚体

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

的产量不高,说明成环倾向不大。所得到一些低聚体列于表 2。有关高分子产物部分将继续进行研究。

将四甲基二乙氧基二硅乙烷 ($V, m = n = 2$) 在成环条件下水解, 原以为可以得到五元环化合物 (VI)。此物 Piccoli 等^[7] 曾经由下列途径得到过:

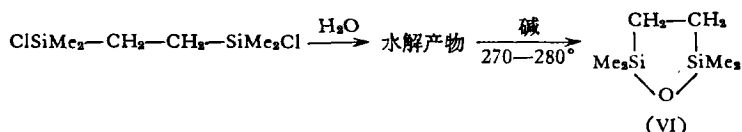


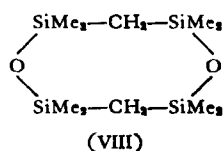
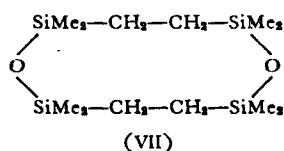
表 1 甲基乙氧基二硅乙烷的物理性质

单 体	沸点, °C/毫米	n_D^{25}	d_4^{25}	MRD		Si %		产 率 %
				计算值	实验值	计算值	实验值	
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ (\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_2 \end{array}$	134—6/19	1.4155	0.9514	85.25	85.45	17.29	17.20	45
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ (\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_2 \end{array}$	123—5/20	1.4167	0.9194	79.99	80.20	19.07	18.94	50
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me}_2 \\ \quad \\ (\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt}) \end{array}$	110—2/20	1.4175	0.8892	74.60	74.84	21.14	20.96	43
$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \quad \text{Me}_2 \\ \quad \\ (\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt}) \end{array}$	93—5/20	1.4190	0.8590	69.21	68.98	23.93	23.85	75

表 2 各级单体水解产物的物理性质

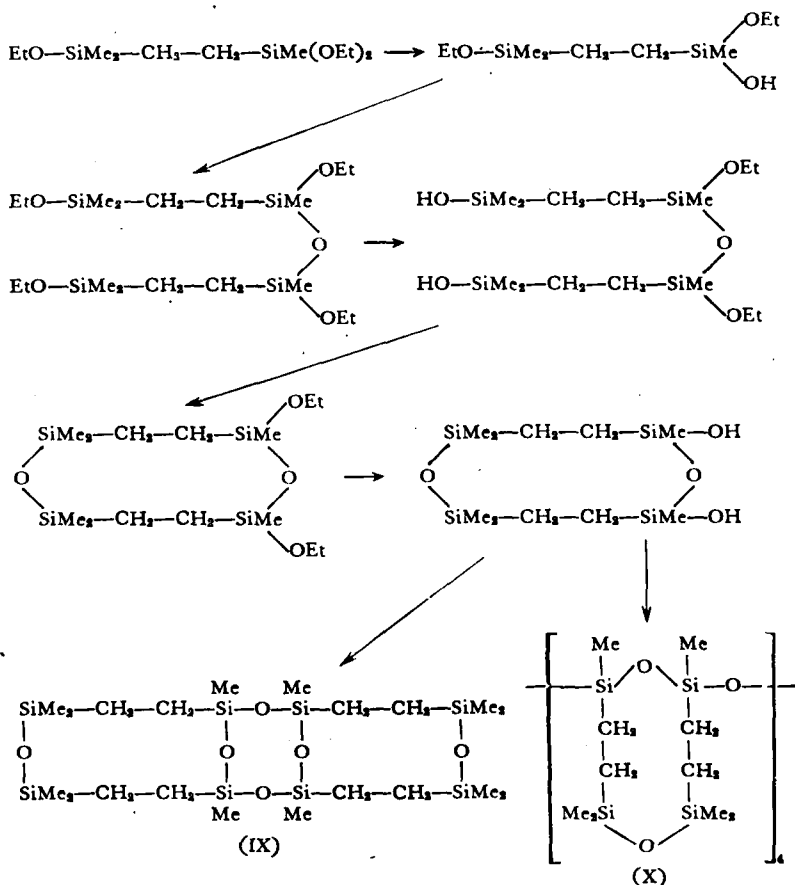
单 体	水解产物	熔点 °C	沸点, °C/毫米	n_D^{25}	Si%		分 子 量		产率 %
					计算值	实验值	计算值	实验值	
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ (\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_2 \end{array}$	不溶不熔的树脂	—	—	—	—	—	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ (\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_2 \end{array}$	环二聚体	—	178—180	1.4462	38.35	38.10	292	278	40
	只能溶胀的物质	—	—	—	—	—	—	—	50
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me}_2 \\ \quad \\ (\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt}) \end{array}$	环四聚体	—	162—4/3	1.4511	36.59	36.84	612	588	16
	高 聚 物	—	—	1.4549	36.59	36.62	—	1167	53
$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \quad \text{Me}_2 \\ \quad \\ (\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt}) \end{array}$	环二聚体	45.5—46.5	—	—	35.00	34.82	320	308	23

但现实实验主要产物为不能蒸馏的高聚物, 只有约三分之一的单体转变为环二聚体 (VII)。这与四甲基二乙氧基二硅甲烷在同样条件下水解时几全部转化为环二聚体 (VIII) 者不同。从这里可以见到在含硅的环状化合物系统中, 各种环的稳定程度不能直接引用脂环族的规律。八元的环硅氧烷比五元的环和十元的环似较易于形成。五元环化合物如 (VI) 其中含有两个原子半径较碳原子大的硅原子, 显然这个系统应比环戊烷的稳定程度差得

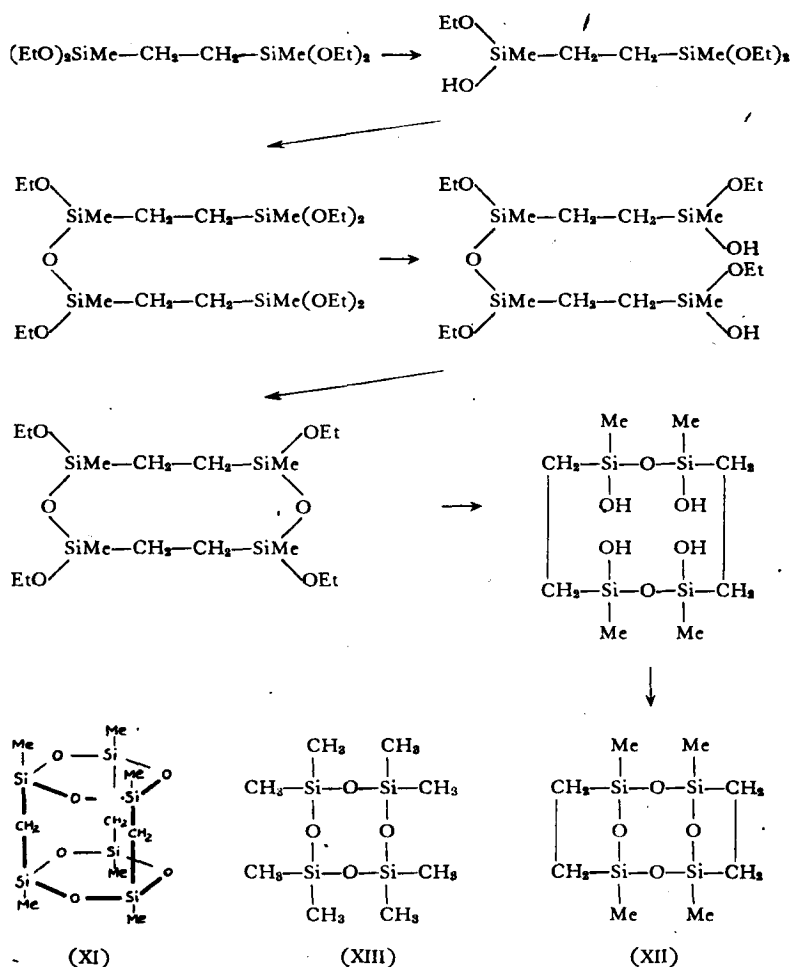


多。至于十元环如 (VII) 和八元环如 (VIII)，它們无疑的是多平面的无张力环，稳定性应相同。但实验結果 (VII) 的产率比 (VIII) 低得多。这可以按照熟知的环化机会反比于环中原子数的三方的規律来解释。

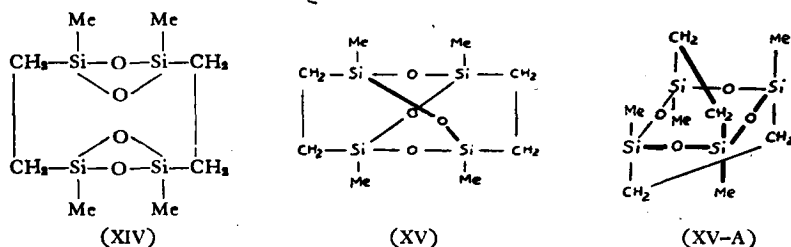
在水解三甲基三乙氧基二硅乙烷时，产物也有可蒸餾和不能蒸餾的两部分。可蒸餾的部分經純化后分子量相当于环四聚体。不能蒸餾的部分平均聚合度約为 8。它們的结构按照前报告^[1] 同样的討論，可順序以 (IX) 及 (X) 来代表。形成的过程应如下式所示：



前报告中曾指出四功能的二甲基四乙氧基二硅甲烷水解得到几近理論值的籠状三聚体 (XI)。在同样的条件下，二甲基四乙氧基二硅乙烷的水解产物只有部分 (40%) 可以蒸餾。分子量測定的結果却不是三聚体而是二聚体。它的最可能的结构应如 (XII) 所示；形成过程如下：



即是先形成十元环而后在分子内部形成两个五元环。按照这个推测,可能结构还有(XIV)和(XV)。(XIV)显然是不合理的,(XV)却不能绝对排除,换写成(XV-A),可以看出,



它同(XII)一样都与八甲基环四硅氧烷(XIII)相似。产物的性质确与八甲基环四硅氧烷(XIII)相似;比如前者的沸点为 175° ,后者的是 178° 。

五功能的甲基五乙氧基二硅乙烷水解时现象亦与相应的二硅甲烷不同。后者水解产物为不溶不熔的透明颗粒状坚韧高聚物直接从乙醚中分出。现在二硅乙烷的水解产物却是在蒸去乙醚后先以粘稠液体的状态分出,经放置才变为不溶不熔的粉状高聚物。可能

先由于硅醇脱水不易而呈液状,以后逐步脱水时又以环化不易而使交联度大,因而較脆呈粉末状。

实 驗 部 分

直接法合成双(三氯硅基)乙烷, $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$

在一长 80 厘米直径 3 厘米的反应管中,装填 80 克硅銅粉($\text{Si}:\text{Cu} = 90:10$;以純度为 99% 的硅粉,吸着足够的氫氧化銅,再經脱水与氫化制得)。加热到 $280-300^\circ\text{C}$,以純氮携带二氯乙烷蒸气进入反应管。反应产物在 0° 时冷凝。二氯乙烷的流速为每小时 30 克。反应八小时得到 260 克的冷凝液体。分餾,取 $198-203^\circ$ 餾分为产物双(三氯硅基)乙烷,計重 68 克;产率 28%。

加成法合成双(三氯硅基)乙烷, $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$

在装有迴流冷凝管的 250 毫升烧瓶中,加入 40.6 克 (0.3 克分子) 的硅氯仿和 48.5 克 (0.3 克分子) 的乙烯基三氯硅烷,再加入 3—4 滴 5% 的氯鉑酸-异丙醇溶液。瓶外用冰水浴加热,使其迴流。約十分鐘后,反应即猛烈发生。撤去水浴,停止加热。瓶外用冰水冷却。待其迴流停止时,繼續加热至 90°C 。此时迴流很慢,停止加热。分餾結果,得 $203-205^\circ\text{C}$ 部分,重 86 克。产率 96%。

双(三乙氧硅基)乙烷, $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$

在一装置有攪拌器、迴流冷凝管和滴液漏斗的三口瓶中,放置 148.5 克 (0.5 克分子) 的双(三氯硅基)乙烷。瓶外用冰水冷却,开动攪拌器,从漏斗中慢慢滴加 138 克 (3.0 克分子) 的绝对乙醇。加完后,撤去冰浴。在室温攪拌半小时,开始用小火慢慢加热至迴流,以赶去 HCl 。減压蒸餾,收集 $131-133^\circ\text{C}/8$ 毫米餾分为产物,重 152 克,产率 86%。

甲基五乙氧基二硅乙烷

双(三乙氧硅基)乙烷 35.1 克 (0.1 克分子) 及无水乙醚 100 毫升放置于具有攪拌、滴液及迴流装置的三口瓶中。攪拌并滴入溴化甲基鎂的乙醚溶液 0.10 克分子 (經分析过)。滴加速度以維持乙醚緩緩迴流为准。加完后,再迴流六小时。冷却,傾出上层乙醚液,鎂盐以无水乙醚提取三次,每次用乙醚 30 毫升。合并醚液,蒸去乙醚。余液以 10 个理論板值的分餾柱分餾。取 $134-8^\circ\text{C}/19$ 毫米部分,再精餾一次,得产物 14.6 克,产率 45%。沸点 $134-6^\circ\text{C}/19$ 毫米; n_D^{25} , 1.4155; d_4^{25} , 0.9514; MR_D , 85.25, 計算值 85.45。

分析: $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Si}_2$

Si%, 計算值 17.29,

实验值 17.20。

二甲基四乙氧基二硅乙烷

用上述同样手續,使双(三乙氧硅基)乙烷 35.4 克 (0.1 克分子) 与 0.21 克分子的溴化甲基鎂作用。分餾結果:得沸点为 $125-7^\circ\text{C}/20$ 毫米的产物 14.7 克。产率 50%。 n_D^{25} , 1.4167; d_4^{25} , 0.9194; MR_D , 80.20, 計算值 79.99。

分析: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Si}_2$

Si%, 計算值 19.07,

实验值 18.94。

同时得副产物甲基五乙氧基二硅乙烷 3.5 克。

三甲基三乙氧基二硅乙烷

53.1 克(0.15 克分子)的双(三乙氧硅基)乙烷与 0.48 克分子(克分子比为 1:3.2)的溴化甲基鎂。按上述手續进行反应。产物分餾結果:得沸点为 110—2°C/20 毫米的产物 17 克(产率 43%)。 n_D^{25} , 1.4175; d_4^{25} , 0.8892; MR_D , 74.84, 計算值 74.60。

分析: $C_{11}H_{28}O_3Si_2$

Si%, 計算值 21.14,

实验值 20.96。

四甲基二乙氧基二硅乙烷

18 克(0.05 克分子)的双(三乙氧硅基)乙烷与 0.22 克分子(克分子比为 1:4.4)的溴化甲基鎂, 按上述手續进行反应。产物分餾結果:得沸点为 92—4°C/20 毫米的产物 8.8 克(产率 75%)。 n_D^{25} , 1.4190; d_4^{25} , 0.8590; MR_D , 68.98, 計算值 69.21。

分析: $C_{10}H_{26}O_2Si_2$

Si%, 計算值 23.93,

实验值 23.85。

四甲基二乙氧基二硅乙烷的水解

采用的水解方法, 系以单体一份慢慢滴加到用冰水冷却的二份 8N 盐酸与四份乙醚的混合物中, 并不断攪拌。滴加完毕后, 撤去冰浴, 在室温攪拌半小时, 然后再在乙醚迴流的温度下, 繼續攪拌二小时。分出醚层。水层以二份乙醚抽取一次。合并醚液, 依次以水、10% $NaHCO_3$ 及水洗滌。以无水 Na_2SO_4 干燥。蒸去乙醚, 产物經減压蒸餾或复結晶进行純化。

将 31 克的四甲基二乙氧基二硅乙烷, 按上法进行水解。产物經蒸餾, 得 145—165°C/10 毫米以前部分計重 5.5 克; 不能蒸出的部分重 11 克。將餾液置于冰箱廿四小时后, 有部分結晶析出。吸滤, 將結晶部分用石油醚复結晶两次, 熔点为 45.5—46.5°C。分子量(用环己烷为溶剂冰点降低法)为 308, 相当于环二聚体——八甲基环二硅乙硅氧烷(計算值为 320)。

分析: $C_{12}H_{32}O_2Si_4$

Si%, 計算值 35.0,

实验值 34.82。

滤液部分測定分子量为 520, 其平均聚合度相当于三聚体(計算值为 480)。 n_D^{25} , 1.4452。取少量这种液体加一滴浓硫酸, 即变为不流动的橡胶状物質。

三甲基三乙氧基二硅乙烷的水解

将 8 克的三甲基三乙氧基二硅乙烷, 按上法进行水解。产物經蒸餾, 在 3 毫米压力下, 蒸餾到 180°, 可蒸餾部分, 重 0.8 克; 不能蒸餾部分重 2.5 克, 將餾液再行蒸餾一次, 取沸点为 162—164°C/3 毫米部分。 n_D^{25} , 1.4510; 分子量測定为 588, 相当于环四聚体——十二甲基三环四硅乙硅氧烷——(計算值 612)。

分析: $C_{20}H_{52}Si_4O_6$

Si%, 計算值 36.59,

实验值 36.84。

高沸点部分为粘稠液体。 n_D^{25} , 1.4549。分子量测定为 1167, 相当于 6—8 聚体。

二甲基四乙氧基二硅乙烷的水解

将 10 克的二甲基四乙氧基二硅乙烷, 按上述方法进行水解。产物进行蒸馏。在常压下收集到 170—180°C 馏分, 重 2 克 (40%)。余皆不能蒸出。将此馏分再行蒸馏一次。取沸点为 178—180°C 部分。 n_D^{25} , 1.4462。测得分子量为 278, 相当于环二聚体——四甲基三环二硅乙硅氧烷 (计算值为 292)。

分析: $C_8H_{20}O_4Si_4$

Si%, 计算值 38.35,

实验值 38.10。

不能蒸馏的高沸点部分为粘稠液体。放置后, 变为凝胶状物质。不溶于苯等有机溶剂, 但能溶胀。

甲基五乙氧基二硅乙烷的水解

将 10 克的甲基五乙氧基二硅乙烷, 按上法进行水解。蒸去乙醚后, 产物为粘稠液体, 不能蒸馏。亦不溶于有机溶剂。放置 24 小时后, 即变为不溶不熔粉末状的树脂。

摘 要

由直接法和加成法两种方法制得双(三氯硅基)乙烷, 经醇解和甲基取代, 合成了一至四甲基五至二乙氧基二硅乙烷。

将这些甲基取代的各級单体在乙醚和稀盐酸存在下进行水解缩聚。五功能团单体全部形成不溶不熔的树脂, 其余皆给予部分能蒸馏的低聚体和不能蒸馏的高聚体。四功能单体得到比较高产率的类似八甲基环四硅氧烷结构的二聚体, 三功能单体给予并环结构的四聚体, 二功能单体给予环二聚体。这些低聚体的结构和形成过程曾加以讨论。

参 考 文 献

- [1] 王葆仁, 郑友菊, 黄志鏞, 聶緒宗, 林 一, 化学学报 **28**, 57 (1962); Scientia Sinica **11**, 76 (1962).
- [2] W. I. Patnode, R. W. Schiessler, U. S. 2,381,000; C. A., **39**, 4889 (1945).
- [3] W. D. English, A. Taurins, R. V. V. Nicholls, Can. J. Chem. **30**, 646 (1952).
- [4] C. A. Burkhard, R. H. Krieble, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2687 (1947).
- [5] В. М. Вдовин, А. Д. Петров, Ж. Общ. Хим. **30**, 838 (1960).
- [6] 黄志鏞, 王葆仁, 孙树門, 化学学报 **21**, 69 (1955).
- [7] W. A. Piccoli, G. G. Haberland, R. L. Merker, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1883 (1960).

STUDIES ON POLYMERS OF THE SILCARBOSILOXANE TYPE

II. OLIGOMERS OF POLYSILETHOSILOXANES

NIEH SHÜ-TSONG AND WANG PAO-JEN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Bis(trichlorosilyl)ethane was obtained both by "direct synthesis" and by silicon hydride addition. This was ethanolyzed and methylated to mono- to tetra-methyl penta- to diethoxy disilyl ethanes.

These monomers were hydrolyzed in presence of ether and diluted hydrochloric acid. Only the pentafunctional monomer gave entirely insoluble and infusible polymer; all the other monomers gave partly polymers and partly distillable oligomers. The tetrafunctional monomer yielded a cyclic dimer closely similar to octamethylcyclotetrasiloxane, the trifunctional monomer, a fused ring tetramer, while the difunctional monomer a cyclic dimer. The structure and the mechanism of formation of these oligomers were discussed.