

Über oligomere Siliciumverbindungen mit funktionellen Gruppen

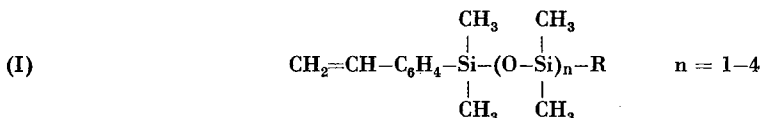
11. Mitt.* Über die Herstellung und Polymerisation der *p*-Vinylphenylpolysiloxanhomologen**

Von GERD GREBER und ECKART REESE***

(Eingegangen am 15. Mai 1962)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die *p*-Vinylphenylpolysiloxanhomologen der allgemeinen Formel I ($R = CH_3$)



wurden durch Umsetzung von *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid mit Trimethylchlorsilan bzw. mit den 1-Chlorpolysiloxanen in etwa 50-proz. Ausbeuten hergestellt. Weiter wurde aus *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid und einem Überschuß an Dimethyldichlorsilan das *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan (Formel I, $R = Cl$, $n = 0$) in etwa 70-proz. Ausbeute erhalten und fast quantitativ in das entsprechende *p*-Vinylphenyldimethylsilanol (Formel I, $R = OH$, $n = 0$) übergeführt. Bei den Reaktionen dieses Silanols mit einem Überschuß der ω, ω' -Dichlorpolysiloxanhomologen bzw. des Dimethyldichlorsilans wurden die ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane (Formel I, $R = Cl$, $n = 1-4$) in etwa 50-proz. Ausbeuten erhalten. Deren Hydrolyse führte in annähernd quantitativer Ausbeute zu den ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxanen (Formel I, $R = CH_2=CH-C_6H_4$, $n = 1, 3, 5, 7, 9$). Höhermolekulare Polysiloxane mit zwei *p*-Vinylphenylendgruppen (Formel I, $R = CH_2=CH-C_6H_4$, $n = 20-50$ und höher) erhält man bei der Cohydrolyse von *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan bzw. seinen höheren Homologen mit Dimethyldichlorsilan sowie bei der Äquilibration der ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane mit cyclischen Polysiloxanen.

Die Copolymerisationsparameter der *p*-Vinylphenylpolysiloxane (Formel I, $R = CH_3$, $n = 1-4$) mit Styrol wurden unabhängig von der Zahl der Siloxangruppen zu $r_1 \sim r_2 \sim 1$ bestimmt. Auch die Si-Cl- (Formel I, $R = Cl$) und Si-OH-Gruppen (Formel I, $R = OH$) enthaltenden *p*-Vinylphenylpolysiloxane homo- und copolymerisieren gut, wobei Makromoleküle mit Si-Cl- und Si-OH-Gruppen entstehen, die zu Vernetzungsreaktionen benutzt wurden. Die ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane (Formel I, $R = CH_2=CH-C_6H_4$)

*) 10. Mitteilung vorstehend.

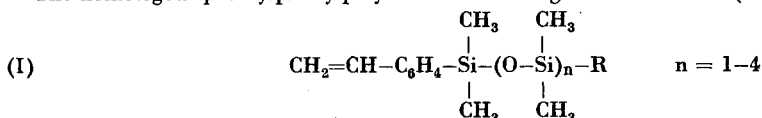
) Auszugsweise vorgetragen anlässlich der GDCh-Hauptversammlung Aachen, 18. bis 23. 9. 1961, Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“; Angew. Chem. **73 (1961) 777; vgl. auch G. GREBER und E. REESE, Makromolekulare Chem. **47** (1961) 228.

***) Auszug aus der Diplomarbeit und zukünftigen Doktorarbeit von E. REESE, Universität Freiburg i. Br.

homo- und copolymerisieren ebenfalls gut, wobei je nach Molverhältnis und Umsatz verzweigte oder vernetzte Polymere resultieren. Diese siliciumorganischen Styrollderivate erlauben somit die Einführung eines relativ hohen Polysiloxangehaltes in die verschiedensten Makromoleküle.

SUMMARY:

The homologous *p*-vinylphenylpolysiloxanes of the general formula I ($R = CH_3$)



were synthesized by reaction of *p*-vinylphenylmagnesium chloride with trimethylchlorosilane or the homologous 1-chloropolysiloxanes in yields of approximately 50%.

p-Vinylphenylmagnesium chloride and an excess of dimethyldichlorosilane gave *p*-vinylphenyldimethylchlorosilane (formula I, $R = Cl$, $n = 0$) in a yield of 70%. The product hydrolyzed quantitatively to the corresponding *p*-vinylphenyldimethylsilanol.

By reaction of the latter silanol with an excess of the homologous ω, ω' -dichloropolysiloxanes or dimethyldichlorosilane, ω -*p*-vinylphenyl- ω' -chloropolysiloxanes (formula I, $R = Cl$, $n = 1-4$) were formed in yields of ca. 50%. By hydrolysis of these compounds the ω, ω' -di-*p*-vinylphenylpolysiloxanes (formula I, $R = CH_2=CH-C_6H_4$, $n = 1, 3, 5, 7, 9$) could be prepared. Polysiloxanes of higher molecular weight and two *p*-vinylphenyl end groups (formula I, $R = CH_2=CH-C_6H_4$, $n = 20-50$) could be synthesized by cohydrolysis of *p*-vinylphenyldimethylchlorosilane or the homologous siloxanes with dimethyldichlorosilane as well as by equilibration of the ω, ω' -di-*p*-vinylphenylpolysiloxanes with cyclic polysiloxanes.

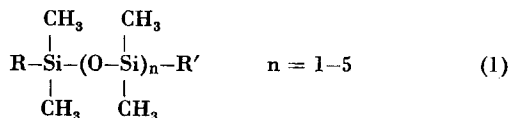
The copolymerization parameters of the *p*-vinylphenylpolysiloxanes (formula I, $R = CH_3$, $n = 1-4$) with styrene were determined to be $r_1 \sim r_2 \sim 1$ independent of the number of siloxane groups. The Si-Cl (formula I, $R = Cl$) and Si-OH groups (formula I, $R = OH$) containing *p*-vinyl-phenylpolysiloxanes homo- and copolymerize very readily. They form high polymers with Si-Cl and Si-OH groups which were used for crosslinking reactions. The di-*p*-vinylphenylpolysiloxanes (formula I, $R = CH_2=CH-C_6H_4$) also homo- and copolymerize very readily and according to molar ratio and rate of polymerization they form either grafted or crosslinked polymers.

These silicon organic styrene derivatives permit in this way the introduction of a relatively high amount of siloxane groups into various macromolecules.

Allgemeiner Teil

Auch der vorliegenden Arbeit¹⁾ lag die Überlegung zugrunde, in oligomere siliciumorganische Moleküle reaktionsfähige Gruppen einzubauen, die ihre Überführung in Polymere mit hohem Siliciumgehalt nach einer der bekannten Methoden der makromolekularen Chemie ermöglichen²⁾.

Ausgehend von den ω, ω' -Dichloropolysiloxanhomologen der allgemeinen Formel 1 (R und $R' = Cl$)



hatten wir in früheren Arbeiten z. B. die Divinyl- und Diallylpolysiloxane (Formel 1, R und R' = Vinyl oder Allyl) und auch die Monovinyl- und Monoallylpolysiloxane (Formel 1, R = Vinyl oder Allyl und R' = CH₃) hergestellt³⁾.

Diese polymerisieren jedoch sowohl mit radikalischen als auch mit ionischen Initiatoren nicht oder nur sehr unvollständig zu niedermolekularen Produkten⁴⁾. Ebenso war bei ihrer Copolymerisation mit verschiedenen Monomeren der Einbau der siliciumhaltigen Komponente nur sehr gering⁴⁾. Die Polymerisation mit ZIEGLER-Katalysatoren, wie sie bei einigen Vinyl- und Allylsilanen⁵⁻⁹⁾ oder bei den Vinyl- und Allylpolysilmethylenen¹⁰⁾ erfolgreich durchgeführt werden konnte, war hier nicht möglich, da die Siloxanbindung sowohl durch aluminiumorganische Verbindungen als auch durch Titanhalogenide aufgespalten wird.

Diese weitgehende Unfähigkeit der ungesättigten Gruppe zur Polymerisation ist auf den Einfluß des benachbarten Siliciumatoms zurückzuführen und nimmt mit ihrer Entfernung vom Siliciumatom ab. Eine Parallele zeigt sich auch im Ultrarotspektrum¹¹⁾. Bei den Vinyl-, Allyl- und Butenylsilanen nähern sich die charakteristischen Doppelbindungsfrequenzen erst mit zunehmender Entfernung vom Silicium wieder der Frequenz einer rein olefinischen Doppelbindung (1620–80 cm⁻¹). Dagegen konnte von verschiedenen Autoren^{12, 13)} am normal homo- und copolymerisierenden Trimethylsilylstyrol gezeigt werden, daß die Polymerisationshemmung der dem Siliciumatom benachbarten ungesättigten Gruppe z. B. durch das Dazwischenschalten eines aromatischen Kernes völlig aufgehoben werden kann.

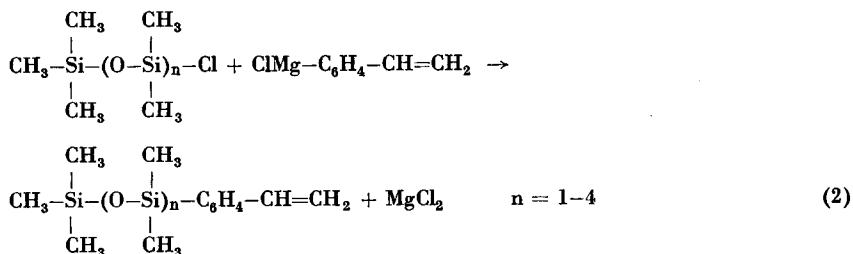
Hieraus resultierte dann die Problemstellung der vorliegenden Arbeit:

1. Einführung der polymerisationsfähigen *p*-Vinylphenylgruppe in Polysiloxane, d. h. Herstellung definierter *p*-Vinylphenylpolysiloxane und Untersuchung ihres Homo- und Copolymerisationsverhaltens.

2. Herstellung von *p*-Vinylphenylpolysiloxanen, die noch eine weitere reaktionsfähige Gruppe tragen, welche dann an den Homo- oder Copolymerisaten dieser Monomeren Pfropf- und Vernetzungsreaktionen ermöglichen.

I. Herstellung der 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane*) mit Hilfe von *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid

Die uns für Polymerisationsreaktionen zunächst besonders interessierenden Derivate mit nur einer Styrolgruppe, die homologen 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane (Formel 2), erhielten wir in etwa 45-proz. Ausbeuten durch Umsetzung von *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid¹⁴⁾ mit den entsprechenden 1-Chlorpolysiloxanhomologen¹⁵⁾.



Um dabei eine Spaltung von Siloxanbindungen durch überschüssige GRIGNARDVERBINDUNG³⁾ weitgehend zu verhindern, wurde die metallorganische Verbindung zu der in etwas mehr als der stöchiometrischen Menge vorgelegten 1-Chlorpolysiloxanlösung langsam zugefügt. Nach Zugabe von ganz wenig Schwefel als Polymerisationsinhibitor ließen sich die farblosen, schwach viskosen Styrolerivate ohne größere Verluste durch Destillation über eine Kolonne reinigen.

Die physikalischen Eigenschaften der homologen Reihe der 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

Tab. 1. Eigenschaften und Ausbeuten der 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane (2)

n	Sdp.		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Ausb.**) (%)
	(°C)	(Torr)			
1	61–62	10 ^{–3}	1,4866	0,9112	46
2	79–80	10 ^{–3}	1,4678	0,9235	43
3	98–99	10 ^{–3}	1,4584	0,9356	45
4	114–115	10 ^{–3}	1,4509	0,9469	44

**) Die Ausb. beziehen sich auf analysenreine Produkte.

*) Da alle Untersuchungen der vorliegenden Arbeit nur mit Derivaten von Methylpolysiloxanen durchgeführt wurden, wird in der Nomenklatur zwecks besserer Übersichtlichkeit die Anzahl und Stellung der Methylgruppen weggelassen und nur Art und Stellung sonstiger Gruppen sowie die Anzahl der Siloxangruppen angegeben.

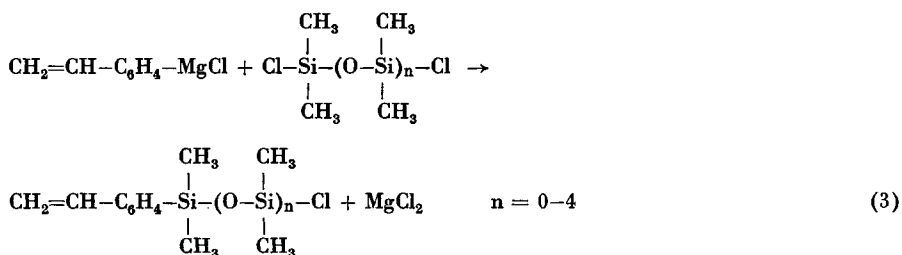
Bei einigen dieser Umsetzungen wurde in geringer Menge ein kristallines Nebenprodukt isoliert. Dieses wurde auf Grund seines Ultrarotspektrums und der Elementaranalyse als 4,4'-Divinyldiphenyl identifiziert, das aus *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid und *p*-Chlorstyrol in Art einer WURTZschen Reaktion entstanden ist.

II. Herstellung von *p*-Vinylphenylpolysiloxanen mit reaktionsfähigen Gruppen

Polysiloxanderivate, die neben dem *p*-Vinylphenylrest noch eine andere funktionelle Gruppe enthalten, sind wegen der verschiedenartigen Reaktionsfähigkeit dieser beiden Gruppen für weitere Synthesen besonders interessant. Außerdem erhält man bei der Homo- und Copolymerisation dieser ungesättigten Derivate Makromoleküle mit den entsprechenden reaktionsfähigen Gruppen in der Seitenkette, welche die verschiedensten Umsetzungen sowie Pfropf- und Vernetzungsreaktionen ermöglichen.

1. Herstellung von *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan und der niederen ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlорpolysiloxane mit Hilfe von *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid

Besonders interessierten wir uns zunächst für siliciumständiges Chlor als reaktionsfähige Gruppe, da es eine Reihe wichtiger Reaktionen ermöglicht. Verbindungen dieser Art sollten in Analogie zu unseren früheren Arbeiten durch Umsetzung von *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid mit einem Überschuß an Dimethyldichlorsilan bzw. der ω, ω' -Dichlorpolysiloxanhomologen zugänglich sein:



Aus der Literatur war jedoch bekannt¹⁶⁾, daß bereits das erste Glied der homologen Reihe, das *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan (Formel 3, $n = 0$), auf Grund seiner außer Chlor noch am Silicium gebundenen Styrol- und Methylgruppen instabil sein soll. Dies schien uns jedoch wenig wahrscheinlich, was durch einen Versuch bestätigt wurde. Das Produkt konnte auf dem angegebenen Weg in etwa 65-proz. Ausbeute analysenrein erhalten werden.

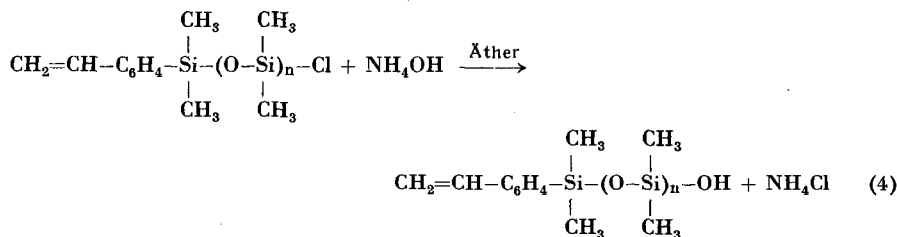
Auch das Disiloxanderivat (Formel 3, $n = 1$) war auf diesem Weg noch in etwa 50-proz. Ausbeute zugänglich. Dagegen sank die Ausbeute beim Trisiloxanderivat (Formel 3, $n = 2$) bereits auf etwa 7 % ab, was auf eine leichtere Spaltbarkeit der Siloxanbindungen des 1,5-Dichlortrisiloxans durch das GRIGNARDreagenz³⁾ zurückzuführen ist. Hinzu kommt hier, daß auf Grund der beiden verschiedenen Endgruppen bei der Aufspaltung nicht nur Produkte verschiedenen Molekulargewichtes, sondern auch verschiedener Konstitution entstehen, die sich destillativ nicht mehr trennen lassen.

Ebenso scheiterten Versuche, die beiden Chloratome in Dimethyldichlorsilan bzw. den ω, ω' -Dichlorpolysiloxanen mit Hilfe von *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid gegen den *p*-Vinylphenylrest zu substituieren und so die interessanten ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylverbindungen herzustellen. Auch hier entsteht nur ein undefiniertes Reaktionsgemisch, das zudem noch infolge der Anhäufung von Styrolgruppen bei der Destillation größtenteils polymerisiert.

Auf einem Umweg fanden wir jedoch sowohl für die Herstellung der höheren ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane (Formel 3) als auch für die ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane (Formel 5) und die 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane (Formel 2) eine einfache und elegante, von *p*-Vinylphenyldimethylsilanol ausgehende Synthese, die keine metallorganische Verbindung benötigt.

2. Herstellung von *p*-Vinylphenyldimethylsilanol und 1-*p*-Vinylphenyl-3-hydroxydisiloxan

p-Vinylphenyldimethylchlorsilan (Formel 3, $n = 0$) ließ sich in Gegenwart einer tertiären Base, Anilin oder dem von uns z. B. bei der Herstellung von Trimethylsilanol¹⁵⁾ verwendeten Gemisch von wäßrigem Ammoniak und Äther praktisch quantitativ in das *p*-Vinylphenyldimethylsilanol*) (Formel 4, $n = 0$) überführen.



*) Dieses ist infolge des sterischen Schutzes des Phenylkerns nicht sehr kondensationsempfindlich, und man kann ohne größere Ausbeuteverluste auch beliebige andere, stärker basische Säureacceptoren verwenden.

Das Silanol ist eine farblose kristalline und destillierbare Substanz, die sich aus Petroläther umkristallisieren läßt.

Ganz analog stellten wir auch das nächsthöhere Silanol, das 1-*p*-Vinylphenyl-3-hydroxydisiloxan (Formel 4, $n = 1$) durch Hydrolyse von 1-*p*-Vinylphenyl-3-chlordisiloxan her, bei dessen Destillation jedoch bereits eine beträchtliche Kondensation zum Tetrasiloxanderivat eintritt.

Tab. 2. Eigenschaften und Ausbeuten der hergestellten Silanole

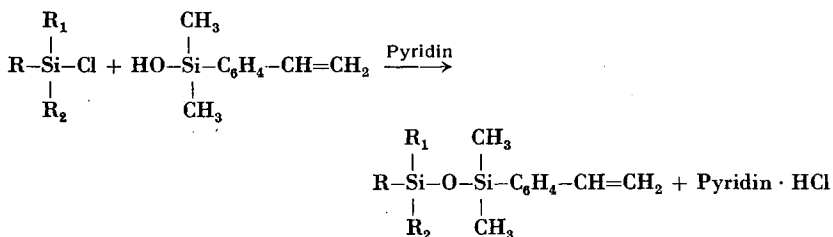
n	Fp (°C)	Sdp.		Ausb. (%)
		(°C)	(Torr)	
0	36	76	0,001	90 *)
1		95	0,05	98 **)

*) In Substanz isoliert.

**) Nach Titration mit KARL-FISCHER-Lösung.

Für weitere Umsetzungen der Silanole verwendet man am zweckmäßigsten direkt die bei der Herstellung anfallenden getrockneten ätherischen Lösungen, deren Silanolgehalt durch Titration mit KARL-FISCHER-Reagenz¹⁷⁾ bestimmt wurde.

Das *p*-Vinylphenyldimethylsilanol erlaubte es nun, unter ganz schonenden Bedingungen den *p*-Vinylphenyldimethylsiloxylester *) einfach und praktisch quantitativ z. B. in alle Si-Cl-Verbindungen einzuführen, wobei unter HCl-Abspaltung eine Siloxanbindung geknüpft wird:



Die freiwerdende Salzsäure wird dabei z. B. durch ein tertiäres Amin oder Ammoniak abgefangen, um eine Eigenkondensation des Silanols zum Disiloxanderivat zu verhindern.

Diese Methode, die wir auch schon bei der Herstellung der 1-Chlorpolysiloxane und ω -Chlor- ω' -chlormethylpolysiloxane¹⁵⁾ erfolgreich benutzt haben, erweist sich somit als ganz allgemein anwendbar, um in

*) Verwendet man das 1-*p*-Vinylphenyl-3-hydroxydisiloxan, so kann auf dieselbe Weise auch der $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$ -Rest eingeführt werden.

Si-Cl-Verbindungen Siloxyreste mit den verschiedensten reaktionsfähigen Gruppen einzuführen. Ihr besonderer Vorteil besteht darin, daß sie die Einführung des die funktionelle Gruppe tragenden Restes — insbesondere auch solcher Reste, deren funktionelle Gruppen z. B. mit metallorganischen Verbindungen reagieren würden — auch in höhermolekulare Polysiloxane in guten Ausbeuten erlaubt.

3. Herstellung der 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane mit Hilfe von *p*-Vinylphenyldimethylsilanol

Durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen ätherischer *p*-Vinylphenyldimethylsilanolösungen mit Trimethylchlorsilan und den 1-Chlorpolysiloxanen¹⁵⁾ erhielten wir in über 80-proz. Ausbeuten die 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane (2), deren physikalische Eigenschaften bereits in der Tab. 1 zusammengefaßt sind.

4. Herstellung der ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane mit Hilfe von *p*-Vinylphenyldimethylsilanol.

Durch Umsetzung der ätherischen *p*-Vinylphenyldimethylsilanolösungen mit einem doppelt molaren Überschuß von Dimethyldichlorsilan bzw. der ω, ω' -Dichlorpolysiloxan homologen erhielten wir nicht nur das 1-*p*-Vinylphenyl-3-chlordisiloxan (3, $n = 1$), sondern auch die höheren Glieder mit $n = 2, 3$ und 4 in Ausbeuten von 60 %, wobei etwa noch 30 % der überschüssigen Dichlorverbindungen zurückgewonnen wurden. Hier zeigte sich die Überlegenheit der Silanolmethode besonders deutlich; denn mittels *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid erhielten wir bereits vom Trisiloxanderivat nur noch 7 % Ausbeute.

Die nach diesem Verfahren hergestellten ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane enthalten eine Siloxanbindung mehr als die Ausgangsdichlorpolysiloxane. Dies ist insofern ein Vorteil, als die Ausbeute an höheren ω, ω' -Dichlorpolysiloxan homologen bei der partiellen Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan¹⁸⁾ rasch abnimmt.

Die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Styrolerivate sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich dabei auf analysenreine, über eine Kolonne destillierte Substanzen, wobei trotz Verwendung von Schwefel als Inhibitor Verluste infolge Polymerisation nicht vermeidbar sind.

5. Herstellung der ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane durch Hydrolyse der ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane

Prinzipiell sind diese Polysiloxanderivate mit zwei Styrolendgruppen auch durch Umsetzung von 2 Mol *p*-Vinylphenyldimethylsilanol mit

Tab. 3. Eigenschaften und Ausbeuten der ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane (3)

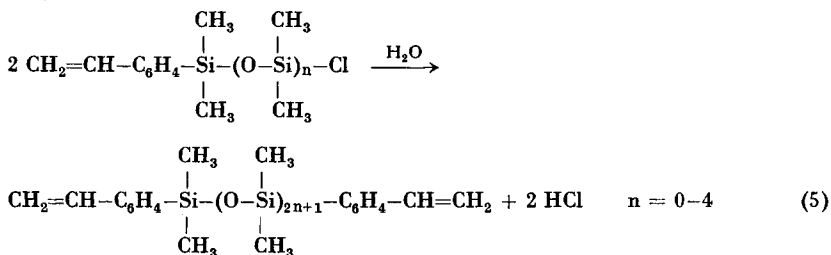
n	Sdp.		n_D^{20}	d_4^{20}	Ausb. (%)
	(°C)	(Torr)			
0	62–63	10^{-2}	1,5331	1,0361	65*)
1	76–77	10^{-2}	1,5009	1,0085	50*)
2	96–97	10^{-3}	1,4780	1,0028	59**)
3	110–111	10^{-3}	1,4654	0,9983	60**)
4	130–131	10^{-3}	1,4609	0,9946	59**)

*) Nach der GRIGNARDmethode hergestellt.

**) Nach der Silanolmethode hergestellt.

1 Mol Dimethyldichlorsilan bzw. der ω, ω' -Dichlorpolysiloxanhomologen zugänglich. Da sie jedoch infolge ihrer großen Polymerisationsfähigkeit nicht durch Destillation gereinigt werden können, andererseits die Umsetzungen im stöchiometrischen Verhältnis nicht völlig quantitativ verlaufen, erhält man keine analysenreine Produkte.

Quantitativ und ohne jede Nebenreaktion verläuft dagegen die Hydrolyse der ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane mit überschüssigem Wasser,



und nach dem Auswaschen der entstandenen Salzsäure erhält man die gesuchten ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane (Formel 5) als farblose, schwach viskose Flüssigkeiten analysenrein und in quantitativer Ausbeute. Ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 4 zusammengestellt:

Tab. 4. Eigenschaften der ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane (5)

n*)	n_D^{20}	d_4^{20}
0	1,5430	0,9905
1	1,5069	0,9836
2	1,4820	0,9768
3	1,4692	0,9709
4	1,4641	0,9657

*) $n = 0-4$; Ausb. ca. 100%.

Das Produkt mit $n = 4$ besitzt 10 Siliciumatome und hat bereits ein Molekulargewicht von über 900. Bei Destillationsversuchen der niederen Glieder im Hochvakuum mit Schwefel als Inhibitor polymerisierten mindestens 90–95 % der eingesetzten Mengen.

6. Herstellung höhermolekularer ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane

Hydrolysiert man die ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane (3) nicht mit sich selbst, sondern cohydrolysiert sie z. B. mit Dimethyldichlorsilan – verwendet sie also als Kettenstopper –, so erhält man polymerhomologe Gemische höhermolekularer Polysiloxane, die zwei Styrolendgruppen besitzen und bei Homo- und Copolymerisationen vernetzte Produkte ergeben.

Polysiloxane dieser Art entstehen auch bei Äquilibrierungsreaktionen von 1,3-Di-*p*-vinylphenyldisiloxan bzw. den ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxanhomologen mit cyclischen Polysiloxanen unter Verwendung der üblichen Katalysatoren.

Über Cohydrolyse und Äquilibrierung soll in einer späteren Arbeit ausführlicher berichtet werden.

III. Homo- und Copolymerisationsverhalten der hergestellten siliciumorganischen *p*-Vinylphenylderivate

Wir untersuchten nun das Homo- und Copolymerisationsverhalten der hergestellten Styrolderivate im Vergleich zum *p*-Vinylphenyltrimethylsilan^{12, 13}. Insbesondere interessierte uns, ob mit wachsender Länge der Siloxanreste oder bei Variation der Substituenten am Silicium (z. B. Si–Cl oder Si–OH) eine Änderung der Copolymerisationsparameter auftritt.

Bei der Homopolymerisation*) von 1-*p*-Vinylphenyldisiloxan und ebenso bei seiner Copolymerisation*) mit Styrol ohne Lösungsmittel entstanden mehr oder weniger stark vernetzte Homo- und Copolymere. Bei der Homopolymerisation der 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane in Lösung erhält man dagegen lösliche Produkte, die mit zunehmender Länge der Siloxankette im Monomeren gummiartige bis zähviskose Konsistenz besitzen. Ebenso nimmt mit steigendem Gehalt der Si-Komponente im Copolymeren der gummiartige Charakter zu. Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter der 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane (Formel 2, $n = 1-4$) mit Styrol wurde jedes Homologe mit Styrol in drei verschiedenen Molverhältnissen in Toluol als Lösungsmittel polymerisiert.

*) Bei diesen und allen folgenden Polymerisationsansätzen wurde Bis-azo-isobutyronitril (AiBN) als Initiator verwandt, sofern nichts anderes angegeben wird.

Mit Hilfe der Gleichung von T. ALFREY, F. R. MAYO und F. T. WALL¹⁹⁾

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 \cdot M_1 + M_2}{r_2 \cdot M_2 + M_1}$$

wurden aus den Molenbrüchen der Monomeren M_1 und M_2 und den analytisch ermittelten Molenbrüchen in den Polymeren m_1 und m_2 die Funktionen $r_2 = f(r_1)$ für die einzelnen Ansätze berechnet und hieraus die Copolymerisationsparameter nach der graphischen Methode von MAYO und LEWIS²⁰⁾ ermittelt. Hierbei ergaben sich folgende Werte für Styrol (r_1) und die homologen 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane der Formel 2 mit $n = 1-4$ (r_2):

Styrol : $r_1 = 1,04 \pm 0,06$

(2) $n = 1$: $r_2 = 1,2 \pm 0,4$

Styrol : $r_1 = 0,90 \pm 0,03$

(2) $n = 2$: $r_2 = 1,2 \pm 0,2$

Styrol : $r_1 = 1,15 \pm 0,05$

(2) $n = 3$: $r_2 = 1,1 \pm 0,3$

Styrol : $r_1 = 1,11 \pm 0,01$

(2) $n = 4$: $r_2 = 1,2 \pm 0,1$

Das Ergebnis besagt, daß die Siloxankomponenten etwa in dem Maße in die Copolymerisate eingebaut werden, wie sie in dem Monomerengemisch vorhanden sind. Der Polysiloxansubstituent in *p*-Stellung hat also – in Analogie zum Trimethylsilylrest²¹⁾ – keinen Einfluß auf die Copolymerisationsfähigkeit der Doppelbindung des *p*-Vinylphenylrestes. Ebenso hat auch ein Si–Cl- oder Si–OH-haltiger Substituent in *p*-Stellung keinen Einfluß auf die Polymerisationsfähigkeit der Styroldoppelbindung; denn sowohl *p*-Vinylphenyldimethylsilanol als auch *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan werden bei der Copolymerisation mit Styrol etwa im Mischungsverhältnis der Monomeren in die Copolymerisate eingebaut.

Zur Orientierung, ob die verschieden substituierten siliciumorganischen *p*-Vinylphenylderivate auch bei der Copolymerisation mit anderen Monomeren wie unsubstituiertes Styrol eingebaut werden, wurden die in Tab. 5 angegebenen Monomerenpaare copolymerisiert. Aus den Analysen der Copolymerisate wurde dann ihre Zusammensetzung in Molenbrüchen x_1 und x_2 ermittelt. Außerdem wurde mit Hilfe der Copolymerisationsgleichung von T. ALFREY, F. R. MAYO und F. T. WALL¹⁹⁾ die Zusammen-

setzung dieser Copolymerisate in Molenbrüchen x_1 und x_2 berechnet, indem für die siliciumorganischen Styrolderivate die Copolymerisationsparameter des unsubstituierten Styrols eingesetzt wurden²²⁾. In Tab. 5 ist die analytisch gefundene Zusammensetzung der Copolymerisate in Molenbrüchen M_1/M_2 mit der theoretisch für M_1 /Styrol berechneten verglichen:

Tab. 5. Zusammensetzung von Copolymeren M_1/M_2 im Vergleich zur berechneten Zusammensetzung von Copolymeren M_1 /Styrol

M_1	M_2	Molenbrüche gefunden		Molenbrüche berechnet	
		x_1	x_2	x_1	x_2
Methyl- methacrylat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-(\text{O}-\text{Si})_3-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,92	0,08	0,86	0,14
2-Vinyl- pyridin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-(\text{O}-\text{Si})_3-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,91	0,09	0,91	0,09
Butadien	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-(\text{O}-\text{Si})_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,89	0,11	0,87	0,13
Vinylacetat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-(\text{O}-\text{Si})_3-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,00	1,00	0,01	0,99
2-Vinyl- pyridin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,90	0,10	0,91	0,09

Die relativ gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Zusammensetzungen zeigt, daß die siliciumorganischen Styrolderivate auch bei der Copolymerisation mit den angegebenen Monomeren etwa wie unsubstituiertes Styrol eingebaut werden.

IV. Homo- und Copolymerisation der ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane

Bei der Homopolymerisation der ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane (5) werden auf Grund der beiden sehr polymerisationsfähigen Styrolgruppen pro Molekül vernetzte, unlösliche Produkte erhalten. Bei ihrer Copolymerisation können dagegen je nach Umsatz und Molverhältnis der beiden Monomeren ebenfalls vernetzte oder aber verzweigte und lösliche Polymere entstehen.

So erhält man bei der Homopolymerisation von 1,3-Di-*p*-vinylphenyldisiloxan, 1,11-Di-*p*-vinylphenylhexasiloxan und bei einem durch Äquilibrierung von 1,3-Di-*p*-vinylphenyldisiloxan mit Octamethylcyclotetrasiloxan hergestellten höhermolekularen ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxan (Formel 5, $n \sim 20$) in Lösung völlig vernetzte unlösliche Produkte.

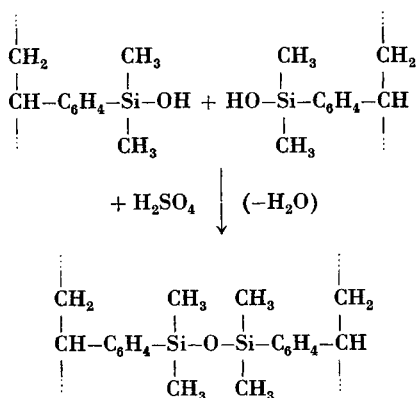
Auch bei der Copolymerisation von 1,3-Di-*p*-vinylphenyldisiloxan mit Styrol im Molverhältnis 1:20 bilden sich nur vernetzte, dagegen bei einem Molverhältnis 1:100 bis zu einem 20-proz. Umsatz noch lösliche Produkte.

Diese ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane copolymerisieren mit allen Monomeren, mit denen Styrol selbst copolymerisiert, z. B. Methylmethacrylat, Acrylnitril, Vinylpyridin u. a. Auf diese Weise sind eine ganze Reihe verzweigter oder vernetzter Polymerisationsprodukte verschiedener Zusammensetzung mit relativ hohem Si-Gehalt zugänglich.

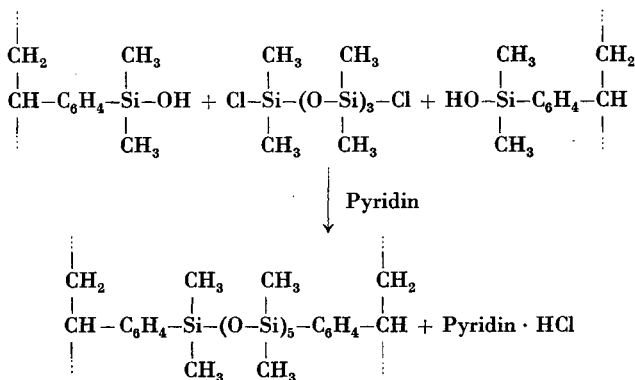
V. Umsetzungen an Polymeren mit Si—Cl- und Si—OH-Gruppen

Bei der Homo- und Copolymerisation der siliciumorganischen *p*-Vinylphenylderivate, die am endständigen Si-Atom noch ein Cl-Atom oder eine OH-Gruppe aufweisen, wurden erstmals Vinylpolymere mit Si—Cl- bzw. Si—OH-Gruppen erhalten, die prinzipiell allen Reaktionen der entsprechenden niedermolekularen Chlorsilane bzw. Silanole zugänglich sind. Hierbei führen Umsetzungen mit monofunktionellen Partnern zu gepfropften, solche mit bifunktionellen Partnern zu vernetzten Produkten. Da die Pfropfreaktionen in einer späteren Mitteilung zusammenfassend behandelt werden sollen, wird hier nur auf die Vernetzungsreaktionen eingegangen. Diese verlaufen meist unter ganz schonenden Bedingungen bei Zimmertemperatur und ermöglichen sozusagen eine Kaltvulkanisation der betreffenden Makromoleküle.

So vernetzt z. B. ein Copolymeres aus Styrol und *p*-Vinylphenyl-dimethylsilanol mit Spuren Säuren über Siloxanbrücken:



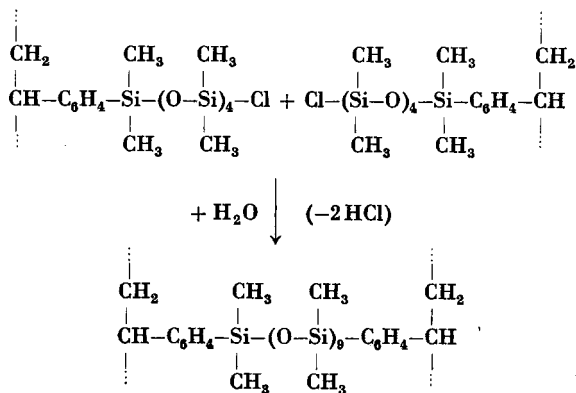
Gibt man zum gleichen Polymeren 1,7-Dichlortetrasiloxan, so erhält man eine Vernetzung über Hexasiloxanbrücken unter Abspaltung von Salzsäure. Da diese nach dem obigen Schema die Eigenkondensation der Si-OH-haltigen Makromoleküle katalysiert, wird sie mit einem Acceptor abgefangen:



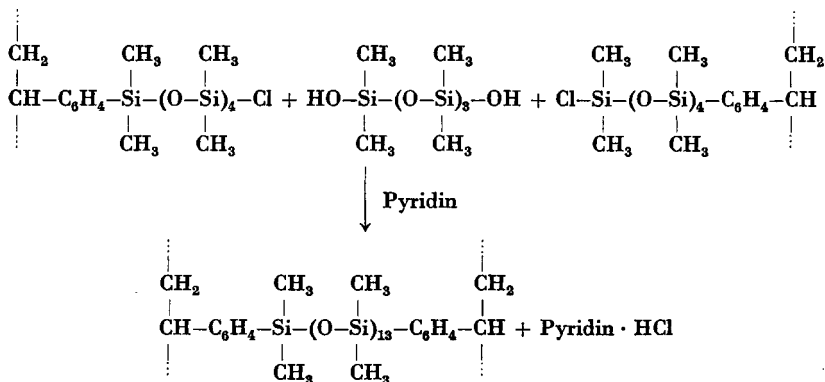
An Stelle des 1,7-Dichlortetrasiloxans kann man beliebig lange ω, ω' -Dichlorpolysiloxane, wie sie auch technisch hergestellt werden, als Vernetzer verwenden und so einen gewünschten Polysiloxangehalt in die verschiedensten Makromoleküle unter gleichzeitiger Vulkanisation einführen.

Ganz analog vernetzen Si-Cl-Gruppen enthaltende Polymere durch Umsetzung mit Wasser, ω, ω' -Dihydroxypolysiloxanen, Diolen oder Diaminen. So vernetzt z. B. ein Copolymeres aus Styrol und 1-*p*-Vinyl-

phenyl-9-chlorpentasiloxan bei Zimmertemperatur durch Zusatz von Wasser unter HCl-Abspaltung über Siloxanbrücken:



Eine interessante Abänderung dieser hydrolytischen Vernetzung besteht darin, daß man ein Gemisch des Si-Cl-haltigen Polymeren mit Dimethyldichlorsilan oder den ω, ω' -Dichlorpolysiloxanen im gewünschten Molverhältnis mit Wasser cohydrolysiert. Hierbei entstehen über lange Polysiloxanbrücken vernetzte Produkte. Zu ähnlichen Produkten kommt man, wenn man die Si-Cl-Gruppen enthaltenden Polymeren mit einem ω, ω' -Dihydroxypolysiloxan der gewünschten Kettenlänge umsetzt. So tritt z. B. bei der Reaktion des obigen Copolymerisates mit 1,7-Dihydroxytetrasiloxan und der äquimolaren Menge Pyridin eine Vernetzung über eine Polysiloxankette mit 14 Si-Atomen ein.



Die Umsetzung der Si-Cl-Gruppen enthaltenden Makromoleküle mit Diolen oder Diaminen führt zur Vernetzung über Si-O-C- und Si-N-C-

$n = 2$ Ausb.: 43%; Sdp.₁₀₋₃: 79–80°C; d_4^{20} : 0,9235; n_D^{20} : 1,4678.

$C_{15}H_{28}O_2Si_3$ (324,51) Ber. C 55,47 H 8,70
Gef. C 55,42 H 8,78

$n = 3$ Ausb.: 45%; Sdp.₁₀₋₃: 98–99°C; d_4^{20} : 0,9356; n_D^{20} : 1,4584.

$C_{17}H_{34}O_3Si_4$ (398,82) Ber. C 51,20 H 8,59
Gef. C 51,12 H 8,92

$n = 4$ Ausb.: 44%; Sdp.₁₀₋₃: 114–115°C; d_4^{20} : 0,9469; n_D^{20} : 1,4509.

$C_{19}H_{40}O_4Si_5$ (472,98) Ber. C 48,25 H 8,52
Gef. C 48,20 H 8,60

2. Durch Umsetzung der 1-Chlorpolysiloxane mit *p*-Vinylphenyl-dimethylsilanol

0,207 Mol *p*-Vinylphenyldimethylsilanol (vgl. S. 113) in 200 ml Äther wurden bei Zimmertemp. unter Rühren zu einer Mischung von 68,5 g (0,207 Mol) 1-Chlortetrasiloxan und 16,4 g (0,207 Mol) Pyridin zugetropft und noch 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser geschüttelt, die Ätherphase abgetrennt, neutral gewaschen und über Natriumsulfat/Calciumhydrid getrocknet. Nach Zugabe von wenig Schwefel und Abziehen des Äthers wurde der Rückstand abdestilliert.

Sdp.₁₀₋₃: 115°C; Ausb.: 83 g (0,176 Mol) 1-*p*-Vinylphenylpentasiloxan = 85% d. Th.

B. Herstellung der ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane (Formel 3, $n = 0, 1, 2, 3, 4$)

1. Durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan bzw. den ω, ω' -Dichlorpolysiloxanen mit *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid

0,48 Mol *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid in 300 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren bei 70°C Wasserbadtemp. zu 124 g (0,96 Mol) Dimethyldichlorsilan getropft, wobei Magnesiumchlorid ausfiel. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Min. gerührt, das Tetrahydrofuran im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und nach Zusatz von Äther noch 15 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei das Magnesiumchlorid fein kristallin ausfiel. Der Niederschlag wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, der Äther abgezogen und der Rückstand nach Zusatz von Schwefel als Polymerisationsinhibitor destilliert.

Sdp.₁₀₋₃: 62–63°C; 61,5 g (0,312 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan = 64,9% d. Th.

Analog wurden die homologen ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane hergestellt.

$n = 0$ Ausb.: 65%; Sdp.₁₀₋₃: 62–63°C; d_4^{20} : 1,0361; n_D^{20} : 1,5331

$C_{10}H_{13}SiCl$ (196,76) Ber. C 61,04 H 6,66
Gef. C 61,23 H 6,57

$n = 1$ Ausb.: 50%; Sdp.₁₀₋₃: 76–77°C; d_4^{20} : 1,0085; n_D^{20} : 1,5009.

$C_{12}H_{19}OSi_2Cl$ (270,92) Ber. C 53,20 H 7,07
Gef. C 53,15 H 6,92

$n = 2$ Ausb.: 7%; Sdp.₁₀₋₃: 96–97°C; d_4^{20} : 1,0028; n_D^{20} : 1,4780.

$C_{14}H_{25}O_2Si_3Cl$ (345,08) Ber. C 48,73 H 7,30
Gef. C 48,47 H 7,53

2. Durch Umsetzung von ω, ω' -Dichlorpolysiloxanen mit *p*-Vinylphenyldimethylsilanol

Zu 130 g (0,64 Mol) 1,3-Dichlordisiloxan und 25,3 g (0,32 Mol) Pyridin wurden unter Rühren und Erhitzen zum Rückfluß 0,32 Mol *p*-Vinylphenyldimethylsilanol in 110 ml Äther zugetropft. Nach beendetem Eintropfen wurde noch 30 Min. gerührt, das Pyridinhydrochlorid unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, der Äther i. Wasserstrahlvak. abgesaugt und der Rückstand unter Zusatz von Schwefel als Polymerisationsinhibitor destilliert.

Sdp.₁₀₋₃: 96–97°C; 65,5 g (0,189 Mol) 1-*p*-Vinylphenyl-5-chlortrisiloxan = 59% d. Th.

Auf gleiche Weise und in ähnlichen Ausb. wurden die übrigen Glieder der homologen Reihe hergestellt.

$n = 2$ Ausb.: 59% (physik. Daten und Analyse vgl. B. 1.).

$n = 3$ Ausb.: 60%; Sdp.₁₀₋₃: 110–111°C; d_4^{20} : 0,9983; n_D^{20} : 1,4654.

$C_{16}H_{31}O_3Si_4Cl$ (419,25) Ber. C 45,84 H 7,45

Gef. C 45,54 H 7,66

$n = 4$ Ausb.: 59%; Sdp.₁₀₋₃: 130–131°C; d_4^{20} : 0,9946; n_D^{20} : 1,4609.

$C_{18}H_{37}O_4Si_5Cl$ (493,91) Ber. C 43,82 H 7,56

Gef. C 43,89 H 7,71

C. Herstellung von Silanolen

1. Herstellung von *p*-Vinylphenyldimethylsilanol

(Formel 4, $n = 0$)

55 g (0,28 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan wurden unter kräftigem Rühren zu 200 ml Wasser getropft, das mit 100 ml Äther überschichtet war. Gleichzeitig wurde zur Reaktionsmischung 2 *n* Ammoniak so zugegeben, daß das mit einigen Tropfen einer Bromthymolblaulösung angefärbte Wasser während der Reaktion blau blieb. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 30 Min. gerührt, die Ätherphase abgetrennt, mit 10 ml Wasser ammoniakfrei gewaschen, zuerst über Natriumsulfat und dann über Calciumhydrid getrocknet. Das nach Abziehen des Äthers fest anfallende Rohsilanol wurde aus niedrigsiedendem Petroläther umkristallisiert.

Ausb.: 45 g (0,253 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylsilanol = 90,3%; Schmp. 36°C; Sdp.₁₀₋₃: 76°C.

$C_{10}H_{14}OSi$ (178,31) Ber. C 67,36 H 7,91

Gef. C 67,43 H 7,86

2. Herstellung von 1-*p*-Vinylphenyl-3-hydroxydisiloxan

(Formel 4, $n = 1$)

Wie unter C. 1. beschrieben, wurden 54 g (0,20 Mol) 1-*p*-Vinylphenyl-3-chlordisiloxan in 50 ml Äther zu 1-*p*-Vinylphenyl-3-hydroxydisiloxan hydrolysiert. Nach Trocknen der Ätherlösung wurde der Gehalt an Silanol durch Titration mit KARL-FISCHER-Lösung bestimmt.

1 ml Ätherlösung verbrauchte 6,95 (6,90) ml KARL-FISCHER-Lösung = 526 (522) mg 1-*p*-Vinylphenyl-3-hydroxydisiloxan.

Ausb.: 90 ml Ätherlösung = 47,4 (46,9) g; 0,188 (0,186) Mol 1-*p*-Vinylphenyl-3-hydroxydisiloxan = 95 (94)% d. Th.

Bei der Destillation von ca. 10 g des Silanols polymerisierte die Hauptmenge, nur etwa 1 g Destillat konnte isoliert werden, Sdp_{0,05}: 94–96°C.

$C_{12}H_{20}Si_2O_2$ (252,47) Ber. C 57,09 H 7,98
Gef. C 57,14 H 8,08

D. Herstellung der ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane (Formel 5, $n = 0, 1, 2, 3, 4$)

Die ω -*p*-Vinylphenyl- ω' -chlorpolysiloxane wurden unter Rühren in überschüssigem Wasser hydrolysiert, wobei in quantitativer Ausbeute die ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane entstanden. Die organische Phase wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 und anschließend über Calciumhydrid getrocknet. Nach Abziehen des Äthers i. Wasserstrahlvak. waren die Distyrollderivate analysenrein.

$n = 0$ d_4^{20} : 0,9905; n_D^{20} : 1,5430.

$C_{20}H_{26}OSi_2$ (338,53) Ber. C 70,95 H 7,74
Gef. C 70,72 H 7 78

$n = 1$ d_4^{20} : 0,9836; n_D^{20} : 1,5069.

$C_{24}H_{38}O_3Si_4$ (486,92) Ber. C 59,20 H 7,86
Gef. C 59,45 H 7,98

$n = 2$ d_4^{20} : 0,9768; n_D^{20} : 1,4820.

$C_{28}H_{50}O_5Si_8$ (635,25) Ber. C 52,94 H 7,93
Gef. C 52,72 H 7,86

$n = 3$ d_4^{20} : 0,9709; n_D^{20} : 1,4692.

$C_{32}H_{62}O_7Si_8$ (783,57) Ber. C 49,05 H 7,98
Gef. C 49,15 H 8,15

$n = 4$ d_4^{20} : 0,9657; n_D^{20} : 1,4641.

$C_{36}H_{74}O_9Si_{10}$ (931,89) Ber. C 46,40 H 8,00
Gef. C 46,66 H 7,81

E. Herstellung höherer ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane

1. Durch Äquilibration

4,87 g (0,01 Mol) 1,7-Di-*p*-vinylphenyltetrasiloxan wurden mit 11,85 g (0,04 Mol) Octamethylcyclotetrasiloxan, 0,005 Mol Natriumäthylat und einer Spatelspitze 2,4-Dinitrophenol 24 Stdn. lang auf 80°C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter HCl neutralisiert und über Na_2SO_4 und CaH_2 getrocknet. Nach Zusatz von Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) und Erhitzen auf 80°C trat Vernetzung ein. Aus dem Molverhältnis der Komponenten errechnet sich ein mittlerer Polymerisationsgrad von etwa 20*).

2. Durch Cohydrolyse

Zu 32,25 g (0,25 Mol) Dimethyldichlorsilan und 4,9 g (0,025 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan in 50 ml Äther wurden unter Rühren 10,8 g (0,6 Mol) Wasser in 10 ml Dioxan getropft. Nach beendeter Reaktion wurde die Ätherlösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 und CaH_2 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers blieb ein Gemisch von ω, ω' -

*) Hierüber soll in einer späteren Mitteilung genauer berichtet werden.

Di-*p*-vinylphenylpolysiloxanen zurück, das nach Zugabe von AiBN und Erhitzen auf 80°C vernetzte. Aus dem Molverhältnis der eingesetzten Komponenten errechnet sich ein mittlerer Polymerisationsgrad von etwa 20 *).

F. Homo- bzw. Copolymerisation der 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxane mit Styrol und Berechnung der Copolymerisationsparameter

Bei Versuchen zur Herstellung von Homo- und Copolymerisaten ohne Lösungsmittel betrug die Reaktionstemp. 70°C , die Reaktionszeit 20 Stdn.

a) 5 g (0,048 Mol) Styrol, 1,00 g (0,004 Mol) 1-*p*-Vinylphenyldisiloxan, 60 mg AiBN . Es entstand ein vollständig in Benzol lösliches Polymerisat. Umsatz: 5,5 g = 91,6%.

b) 5 g (0,048 Mol) Styrol, 1,50 g (0,006 Mol) 1-*p*-Vinylphenyldisiloxan, 65 mg AiBN . Es entstand ein teilweise in Benzol lösliches Produkt. Die löslichen Anteile wurden vom gequollenen, vernetzten Rückstand abfiltriert und in Methanol ausgefällt. Ausb. 1,25 g.

c) 5 g (0,048 Mol) Styrol, 3,01 g (0,012 Mol) 1-*p*-Vinylphenyldisiloxan, 65 mg AiBN . Es entstand ein fast vollständig unlösliches, in Benzol quellendes, vernetztes Polymerisat. Vom gequollenen Rückstand wurde der in Benzol gelöste Anteil abfiltriert und in Methanol ausgefällt. Ausb. 0,73 mg.

d) 3 g 1-*p*-Vinylphenyldisiloxan, 30 mg AiBN . Es entstand eine fast vollständig vernetzte Substanz, quellbar in Benzol. Vom gequollenen Rückstand wurde der lösliche Anteil abfiltriert und in Methanol ausgefällt. Ausb. 0,15 g.

e) 2,5 g 1-*p*-Vinylphenyltrisiloxan in 14 ml Toluol wurden mit 2,5 mg AiBN 20 Stdn. auf 80°C erwärmt. Es entstand ein Polymerisat, das sich nur bei -70°C in Methanol feinpulverig ausfällen ließ, dagegen bei Zimmertemp. wasserklar, zäh und klebrig war. Umsatz: 0,51 g = 21%.

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden bei den folgenden Copolymerisationsversuchen von Styrol mit den 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxanen (Formel 2) die Reaktionsbedingungen bei wechselnden Molverhältnissen stets konstant gehalten. Die Monomeren wurden in Toluol gelöst, so daß die Lösung 20-proz. war. Die Reaktionstemp. betrug 80°C . Als Initiator wurden 0,1% AiBN , bezogen auf Styrol + Styrolpolysiloxan, verwandt. Nach 20 Stdn. wurde die Reaktion abgebrochen und das Polymerisat in Methanol ausgefällt, wobei Umsätze zwischen 15 und 25% erhalten wurden. Nach Umfällen aus Benzol/Methanol wurde die feinpulverige Substanz gewichtskonstant getrocknet und analysiert.

An einigen Beispielen wurde festgestellt, daß sich durch weiteres Umfällen die analytische Zusammensetzung nicht änderte, also echte Copolymere vorlagen. Die Molverhältnisse Styrol/1-*p*-Vinylphenylpolysiloxan (Formel 2) betrugen dabei für $n = 1$ 4:1, 8:1, 12:1, für alle anderen Styrolpolysiloxane ($n = 2, 3, 4$) 8:1, 12:1, 24:1, da durch die große Siloxanmenge beim Molverhältnis 4:1 die Copolymeren gummiartig ausfielen und schlecht zu trocknen waren.

Die für die Copolymerisationsparameterberechnung nötigen Molenbrüche m_1 und m_2 wurden aus der analytischen Zusammensetzung der Copolymerisate entnommen. Den Zusammenhang zwischen Molenbruch und Kohlenstoffgehalt liefert folgende Gleichung:

*) Hierüber soll in einer späteren Mitteilung genauer berichtet werden.

$$\frac{\% \text{ C}}{100} = \frac{A_c(m_1 Z_1 + m_2 Z_2)}{m_1 M'_1 + m_2 M'_2}$$

A_c = 12,011 (Atomgewicht von Kohlenstoff)

m_1 = Molenbruch des Styrols

M'_1 = 104,15 (Molgewicht des Styrols)

Z_1 = 8 (Zahl der Kohlenstoffatome im Styrolmolekül)

m_2 = Molenbruch des 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxans

M'_2 = Molgewicht des 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxans

Z_2 = Zahl der C-Atome im 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxanmolekül

In Tab. 6 sind die Ergebnisse der Copolymerisation von Styrol mit den 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxanen (Formel 2, $n = 1-4$) zusammengefaßt. Es bedeuten M_1 , M_2 die Molenbrüche in den Monomeren, m_1 , m_2 die Molenbrüche in den Polymeren. M_1 , m_1 = Molenbrüche Styrol, M_2 , m_2 = Molenbrüche 1-*p*-Vinylphenylpolysiloxan.

Tab. 6. Kohlenstoffgehalt, zugehörige Molenbrüche und Umsätze der Copolymeren Styrol/1-*p*-Vinylphenylpolysiloxan (Formel 2, $n = 1-4$)

n	M_1	M_2	C (%)	m_1	m_2	Umsatz (%)
1	0,800	0,200	80,33	0,784	0,216	15,4
	0,889	0,111	85,82	0,898	0,102	18,1
	0,923	0,077	87,04	0,920	0,080	17,3
2	0,889	0,111	81,56	0,882	0,118	23,7
	0,923	0,077	83,77	0,912	0,088	23,4
	0,960	0,040	87,68	0,957	0,043	23,6
3	0,889	0,111	80,37	0,904	0,096	24,3
	0,923	0,077	82,89	0,928	0,072	23,7
	0,960	0,040	87,42	0,966	0,034	25,3
4	0,889	0,111	77,35	0,898	0,102	19,3
	0,923	0,077	80,99	0,928	0,072	20,3
	0,960	0,040	85,88	0,964	0,036	18,3

Aus den ermittelten Molenbrüchen wurden mit Hilfe der Gleichung von T. ALFREY, F. R. MAYO und F. T. WALL¹⁹⁾ die Funktionen $r_2 = f(r_1)$ berechnet. Die Copolymerisationsparameter wurden nach der graphischen Methode von MAYO und LEWIS²⁰⁾ ermittelt. Das Ergebnis ist auf S. 106 zusammengefaßt.

G. Copolymerisation verschiedener Monomere mit siliciumsubstituierten Styrolderivaten

a) 5,0 g (0,05 Mol) Methylmethacrylat (MMA) und 1,99 g (0,005 Mol) 1-*p*-Vinylphenyltetrasiloxan wurden mit 1% AIBN in 25 ml Toluol 20 Std. unter Stickstoff auf 80°C

erwärmt. Nach Ausfällen in Methanol und Umfällen aus Benzol/Methanol wurde die benzolische Lösung des Copolymeren der Gefriertrocknung unterworfen. Umsatz 16%.

Analyse: Gef. C 58,13 H 7,80

Zur Berechnung der Molenbrüche wurden die Parameter $r_1 = 0,460$ (für MMA), $r_2 = 0,520$ (für unsubstituiertes Styrol) verwendet²²⁾.

Gef. Molenbrüche $x_1 = 0,92$ $x_2 = 0,08$

Ber. Molenbrüche $x_1 = 0,86$ $x_2 = 0,14$

(für MMA : Styrol = 10 : 1).

b) 5,25 g (0,05 Mol) 2-Vinylpyridin und 1,99 g (0,005 Mol) 1-*p*-Vinylphenyltetrasiloxan wurden mit 1% AiBN in 25 ml Toluol 20 Stdn. lang unter Stickstoff auf 80°C erwärmt. Nach Ausfällen aus Petroläther und Umfällen aus Benzol/Petroläther wurde das Copolymere i. Vak. getrocknet. Umsatz 22%.

Analyse: Gef. C 71,43 H 6,67 N 9,75

Zur Berechnung der Molenbrüche wurden die Parameter $r_1 = 1,14$ (für 2-Vinylpyridin), $r_2 = 0,55$ (für unsubstituiertes Styrol) verwendet²²⁾.

Gef. Molenbrüche $x_1 = 0,91$ $x_2 = 0,09$

Ber. Molenbrüche $x_1 = 0,91$ $x_2 = 0,09$

(für 2-Vinylpyridin : Styrol = 10 : 1).

c) 5,4 g (0,10 Mol) verflüssigtes Butadien und 6,49 g (0,02 Mol) 1-*p*-Vinylphenyltrisiloxan wurden mit 1% AiBN in 50 ml Toluol unter erhöhtem Druck 40 Stdn. lang auf 70°C erwärmt. Nach Ausfällen in Methanol bei -70°C und Umfällen aus Benzol/Methanol bei -70°C wurde das bei Zimmertemp. klebrige Copolymere i. Vak. getrocknet. Umsatz 7%.

Analyse: Gef. C 75,24 H 9,90

Zur Berechnung der Molenbrüche wurden die Parameter $r_1 = 1,39$ für Butadien, $r_2 = 0,78$ für unsubstituiertes Styrol verwendet²²⁾.

Gef. Molenbrüche $x_1 = 0,89$ $x_2 = 0,11$

Ber. Molenbrüche $x_1 = 0,87$ $x_2 = 0,13$

(für Butadien : Styrol = 5 : 1).

d) 4,3 g (0,05 Mol) Vinylacetat und 1,99 g (0,005 Mol) 1-*p*-Vinylphenyltetrasiloxan wurden mit 1% AiBN in 25 ml Toluol 20 Stdn. lang unter Stickstoff auf 60°C erwärmt. Das in Petroläther lösliche Copolymere wurde nach Ausfällen in Methanol bei -70°C und Umfällen aus Benzol/Methanol (-70°C) i. Vak. getrocknet. Bei Zimmertemp. war das Copolymere durch den nur sehr geringen Einbau von Vinylacetat klebrig-zäh. Umsatz 3%.

Analyse: Gef. C 51,34 H 8,13

Zur Berechnung der Molenbrüche wurden die Parameter $r_1 = 0,01$ (für Vinylacetat), $r_2 = 55$ (für unsubstituiertes Styrol) verwendet²²⁾.

Gef. Molenbrüche $x_1 = 0,00$ $x_2 = 1,00$

Ber. Molenbrüche $x_1 = 0,01$ $x_2 = 0,99$

(für Vinylacetat : Styrol = 10 : 1).

e) 5,25 g (0,05 Mol) 2-Vinylpyridin und 1,36 g (0,005 Mol) 1-*p*-Vinylphenyl-3-chlor-disiloxan wurden mit 1% AiBN 20 Stdn. lang unter Stickstoff auf 80°C erwärmt. Nach Ausfällen in trockenem Petroläther wurde das Copolymere i. Vak. getrocknet. Umsatz 19%.

Analyse: Gef. C 70,13 H 7,27 N 9,34 Cl 2,83

Zur Berechnung der Molenbrüche wurden die Parameter $r_1 = 1,14$ (für Vinylpyridin), $r_2 = 0,55$ (für unsubstituiertes Styrol) verwendet²²⁾.

Gef. Molenbrüche $x_1 = 0,90$ $x_2 = 0,10$

Ber. Molenbrüche $x_1 = 0,91$ $x_2 = 0,09$

(für 2-Vinylpyridin : Styrol = 10 : 1).

f) 4,16 g (0,04 Mol) Styrol und 0,71 g (0,004 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylsilanol wurden mit 1% AiBN 20 Stdn. lang unter Stickstoff auf 80°C erwärmt. Nach Ausfällen in Methanol und Umfällen aus Benzol/Methanol wurde das Copolymere i. Vak. getrocknet. Umsatz 12%.

Analyse: Gef. C 87,50 H 7,48

Gef. Molenbrüche $x_1 = 0,88$ $x_2 = 0,12$

Ber. Molenbrüche $x_1 = 0,91$ $x_2 = 0,09$

(für Styrol : *p*-Vinylphenyldimethylsilanol = 10 : 1).

g) 2,60 g (0,025 Mol) Styrol und 0,98 g (0,005 Mol) *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan wurden mit 1% AiBN in 20 ml Toluol 40 Stdn. lang unter Stickstoff auf 60°C erwärmt. Nach Ausfällen in Petroläther wurde das Copolymere i. Vak. getrocknet. Umsatz 16%.

Analyse: Gef. Cl 4,93

Gef. Molenbrüche $x_1 = 0,84$ $x_2 = 0,16$

Ber. Molenbrüche $x_1 = 0,83$ $x_2 = 0,17$

(für Styrol : *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan = 5 : 1).

H. Homo- und Copolymerisation der ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxane

a) 10 g (0,0961 Mol) Styrol und 1,63 g (4,81 mMol) 1,3-Di-*p*-vinylphenyldisiloxan wurden mit 0,1% AiBN in 50 ml Toluol 20 Stdn. auf 80°C erwärmt. Es entstand ein vernetztes Gel, das alles Lösungsmittel eingeschlossen hatte.

b) 10 g (0,0961 Mol) Styrol und 0,325 g (0,961 mMol) 1,3-Di-*p*-vinylphenyldisiloxan wurden mit 0,1% AiBN in 50 ml Toluol 20 Stdn. auf 80°C erwärmt. Nach Ausfällen in Methanol und Umfällen aus Benzol/Methanol wurden 2 g eines löslichen Polymeren erhalten. Umsatz 20%.

c) 0,635 g (0,001 Mol) 1,11-Di-*p*-vinylphenylhexasiloxan wurden mit 1% AiBN in 5 ml Toluol 20 Stdn. auf 80°C erwärmt. Es entstand ein vernetztes Gel, das alles Lösungsmittel eingeschlossen hatte.

d) 1 g eines durch Äquilibration von 1,3-Di-*p*-vinylphenyldisiloxan mit Octamethylcyclotetrasiloxan (vgl. S. 114) hergestellten ω, ω' -Di-*p*-vinylphenylpolysiloxans ($n \sim 20$) wurde mit 1% AiBN in 5 ml Toluol 30 Stdn. auf 80°C erwärmt. Es entstand ein vernetztes Gel.

I. Vernetzungsreaktionen an siliciumfunktionellen Polymeren

a) 122 mg eines Copolymeren Styrol/*p*-Vinylphenyldimethylsilanol = 10 : 1 (entspr. 0,1 mMol SiOH) wurden in 2 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einem Tropfen 5-proz. Schwefelsäure versetzt. Innerhalb weniger Sekunden erstarrte der Reagenzglasinhalt zu einem vernetzten Polymeren, das den größten Teil des Lösungsmittels eingeschlossen hatte.

b) 122 mg des gleichen Copolymeren wie unter a) wurden in 2 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 17 mg (0,05 mMol) 1,7-Dichlortetrasiloxan und einem Tropfen Pyridin versetzt. Die Polymerlösung vernetzte sofort.

c) 153 mg eines Copolymeren Styrol/1-*p*-Vinylphenyl-9-chlorpentasiloxan = 10:1 (entspr. 0,1 mMol SiCl) wurden in 1 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Unter Erwärmung erstarrte der Reagenzglasinhalt augenblicklich zu einem vernetzten Gel.

d) 153 mg des gleichen Copolymeren wie unter c) wurden in 1 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Stickstoffspülung mit einem Tropfen Butandiol und einem Tropfen Pyridin versetzt. Das Copolymerere vernetzte innerhalb 30 Sek.

e) 153 mg des gleichen Copolymeren wie unter c) wurden in 1 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Stickstoffspülung mit einem Tropfen 1,7-Dihydroxytetrasiloxan und einem Tropfen Pyridin versetzt. Die Lösung erstarrte zu einem vernetzten Gel.

Zur CH-, Dichte- und Brechungsindexbestimmung vgl. vorstehende Arbeit.

Frau Professor Dr. E. HUSEMANN, Direktor des Institutes für makromolekulare Chemie, Freiburg/Br., danken wir herzlich für ihre wertvollen Anregungen und die großzügige Unterstützung, die sie dieser Arbeit stets zuteil werden ließ.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Gerätebeschaffung.

Die Firmen BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen, FARBENFABRIKEN BAYER AG., Leverkusen, FARBERWERKE HOECHST AG., Frankfurt/M.-Höchst, TH. GOLDSCHMIDT AG., Essen, und WACKER-CHEMIE GMBH., München, unterstützten diese Arbeit durch Überlassung von Chemikalien.

¹⁾ Vgl. Vorläufige Mitteilung G. GREBER und E. REESE, Makromolekulare Chem. **47** (1961) 228.

²⁾ 8. Mitt. vgl. G. GREBER und G. DEGLER, Makromolekulare Chem. **52** (1962) 199.

³⁾ G. GREBER und L. METZINGER, Makromolekulare Chem. **39** (1960) 167.

⁴⁾ G. GREBER und L. METZINGER, Makromolekulare Chem. **39** (1960) 217.

⁵⁾ G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI und F. BERNARDINI, Chim. e Ind. **40** (1958) 813.

⁶⁾ DAS 1091760 (1960); Erf.: G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI und F. BERNARDINI.

⁷⁾ V. YA. BOGOMOL'NYI, Vysokomolekulyarnye Soedineniya **1959**, 1469; vgl. C. A. **54** (1960) 14753.

⁸⁾ SHUNSUKE MURAHASHI, SHUN'ICHI NOZAKURA und MASSO SUMI, Bull. chem. Soc. Japan **32** (1959) 670.

⁹⁾ N. S. NAMETKIN, A. V. TOPCHIEV und S. G. DURGAR'YAN, J. Polymer Sci. **52** (1961) 51.

¹⁰⁾ G. GREBER und G. DEGLER, Makromolekulare Chem. **52** (1962) 184.

¹¹⁾ A. D. PETROV und W. F. MIRNOV, „Darstellung und Eigenschaften von Siliciumkohlenwasserstoffen“, Akademie-Verlag, Berlin 1955, S. 40.

- ¹²⁾ R. M. PIKE, J. Polymer Sci. **40** (1959) 577.
- ¹³⁾ J. G. NOLTES, H. A. BUDDING und G. J. M. VAN DER KERK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79** (1960) 1076.
- ¹⁴⁾ J. R. LEEBRICK und H. E. RAMSDEN, J. org. Chemistry **23** (1958) 935.
- ¹⁵⁾ Vgl. vorstehende Arbeit.
- ¹⁶⁾ D. W. LEWIS, J. org. Chemistry **23** (1958) 1893.
- ¹⁷⁾ H. GILMAN und L. S. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 2367.
- ¹⁸⁾ W. PATNODE und D. F. WILCOCK, J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 358.
- ¹⁹⁾ T. ALFREY und T. GOLDFINGER, J. chem. Physics **12** (1944) 205; F. T. WALL, J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) 2050; F. R. MAYO, F. M. LEWIS und C. WALLING, Discuss. Faraday Soc. **2** (1947) 285; vgl. F. R. MAYO und C. WALLING, Chem. Reviews **46** (1950) 191.
- ²⁰⁾ F. R. MAYO und F. M. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) 1594.
- ²¹⁾ C. W. LEWIS und D. W. LEWIS, J. Polymer Sci. **36** (1959) 325.
- ²²⁾ Die Copolymerisationsparameter wurden einer Zusammenstellung von L. KÜCHLER, „Polymerisationskinetik“, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951, S. 175, entnommen.