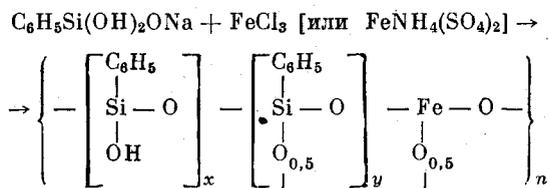


СИНТЕЗ ПОЛИФЕРРООРГАНОСИЛОКСАНОВ
И ПОЛИФЕРРОАЛЮМООРГАНОСИЛОКСАНОВ

К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Н. Н. Соколов

Синтезу полиметаллоорганосилоксанов посвящено значительное количество работ, в частности, описаны методы синтеза и исследование свойств полиалюмоорганосилоксанов, полтитаноорганосилоксанов, полиоловоорганосилоксанов. Однако в литературе нет сведений о методах синтеза мономерных и полимерных соединений с цепями молекул кремний — кислород — железо.

В настоящей работе описаны методы синтеза и результаты исследования некоторых свойств низкомолекулярных полиферрофенилсилоксанов и полиалюмоферрофенилсилоксанов. Эти соединения были получены реакцией обменного разложения фенилнатрийоксидиоксисилана солями железа или алюминия. Опыты показали, что при реакции обменного разложения фенилнатрийоксидиоксисилана безводным хлорным железом в среде толуола образуются порошкообразные продукты — полиферрофенилсилоксаны, которые не плавятся, но растворяются в бензоле, толуоле, хлорбензоле, ксилоле, ацетоне, амилацетате, дихлорэтаноле, четыреххлористом углероде; частично растворяются в этиловом спирте и не растворяются в бензине и декалине. На основании результатов химического анализа продуктов реакции можно предположить, что реакция протекает по схеме:



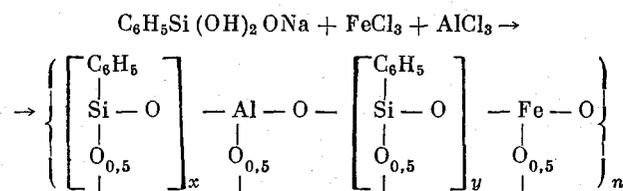
Химический состав соответствует формуле, где x и $y = 4-5$. Вполне возможно, что данные соединения имеют циклолинейную структуру. Молекулярный вес полиферрофенилсилоксана, определенный эбулиоскопически в бензоле, был равен 4500.

В результате реакции обменного разложения фенилнатрийоксидиоксисилана железом аммонийными квасцами в водно-щелочной среде получены неплавкие, но растворимые в органических растворителях полиферрофенилсилоксаны, химический состав которых соответствовал приведенной выше формуле, но x и $y = 2$.

Средний молекулярный вес полиферрофенилсилоксана, определенный эбулиоскопически в бензоле, равен 3470.

Реакцией обменного разложения между фенилнатрийоксидиоксисиланом и смесью хлористого алюминия и хлорного железа в среде толуола были получены соединения, содержащие кремний, алюминий, железо.

Реакция протекает по схеме:



В полученных полиферроалюмофенилсилоксанах $\text{Si} : \text{Fe} = 12,0$; $\text{Si} : \text{Al} = 12,0$; $\text{Al} : \text{Fe} = 1,0$, а x и $y = 6$. Эти соединения не плавятся, но растворяются в бензоле, толуоле, ксилоле, хлорбензоле, амилацетате, ацетоне, дихлорэтано, четыреххлористом углероде; частично растворяются в этиловом спирте; не растворяются в бензине и декалине.

Средний молекулярный вес полиалюмоферросилоксана, найденный эбулиоскопически в бензоле, равен 3770. Полиалюмоферросилоксан после двухчасового нагревания при 200° сохраняет растворимость в толуоле; молекулярный вес увеличивается с 3770 до 7430. Интересно отметить, что полиферрофенилсилоксаны обладают значительной теплостойкостью; после пятичасового нагревания при 200° , 320° и температуре красного каления теряют в весе 6,7; 14,93; 53,21% соответственно. Нагревание при температуре красного каления сопровождается отрывом почти всех фенильных групп и полимер теряет в весе 53,21% вместо возможной потери веса 59,20%.

Таблица 1

Растворимость полиметаллоорганосилоксанов (в %)

Растворитель	Полиферрофенилсилоксан						Полиферроалюмофенилсилоксан $\text{Si} : \text{Fe} = 12$; $\text{Si} : \text{Al} = 12$	Полиалюмофенилсилоксан $\text{Si} : \text{Al} = 4$				
	$\text{Si} : \text{Fe} = 10$			$\text{Si} : \text{Fe} = 4$								
	Длительность нагревания, часы											
	4		3	4		3	4		3	4		0,25
	Без нагревания	200°	300°	Без нагревания	200°	300°	Без нагревания	200°	300°	Без нагревания	200°	300°
Толуол	100,0	98,0	75,2	100,0	98,0	5,7	100,0	94,5	4,5	100,0	4,0	2,0
Хлорбензол	100,0	95,4	91,3	100,0	98,4	5,13	100,0	98,5	7,1	100,0	7,0	5,0
Ацетон	100,0	95,0	85,0	100,0	99,1	8,7	100,0	97,7	23,5	100,0	100,0	85,0
Этиловый спирт	15,0	3,4	0,8	5,6	3,8	0,93	56,7	42,4	0,8	100,0	91,0	31,0

В табл. 1 показана растворимость полиметаллоорганосилоксанов после нагревания их при различных температурах. Растворимость полиалюмофенилсилоксана взята из литературных данных [1]. В исходном состоянии полиметаллоорганосилоксаны полностью растворимы в толуоле, хлорбензоле и ацетоне; в этиловом спирте полностью растворим только полиалюмофенилсилоксан; полиалюмоферрофенилсилоксан растворим на 56,7%. После нагревания при 200° в течение 4 час. полиферрофенилсилоксан и полиферроалюмофенилсилоксан сохраняют растворимость на 98—100% в толуоле, хлорбензоле и ацетоне. В отличие от этого, полиалюмофенилсилоксан растворяется на 91—100% в ацетоне и этиловом спирте и почти перестает растворяться в толуоле и хлорбензоле. После нагревания при 300° в течение 3 час. полиферрофенилсилоксан с соотношением $\text{Si} : \text{Fe}$, равным 10, еще сохраняет растворимость в толуоле,

хлорбензоле и ацетоне. Полиалюмофенилсилоксан, нагретый 15 мин. при 300°, сохраняет растворимость на 85% в ацетоне и на 31% в этиловом спирте.

Опыты показали, что при нагревании полиферрофенилсилоксанов в течение 5,5—10 час. при 200° происходит конденсация, вероятно, за счет гидроксильных групп, содержание которых уменьшается с 4,5—5,8% до 3,2—4,1%. Однако растворимость при этом еще сохраняется. Следовательно, этот процесс не приводит к образованию структурированных полимеров и только при действии более высоких температур происходит структурирование полимеров и они теряют растворимость в органических растворителях.

Аналогичное явление наблюдается при нагревании полиалюмофенилсилоксана при 150° в течение 10 час., когда полимер еще сохраняет растворимость (снижение содержания гидроксильных групп с 5,53 до 2,7%) в органических растворителях. Полимер теряет растворимость при действии более высоких температур (200—500°); образование пространственных молекул у полиалюмофенилсилоксанов проходит быстро при 400—500° [1].

Фракционированием полиферрофенилсилоксана (соотношение Si : Fe равно 10) методом дробного осаждения было выделено 5 фракций, которые представляли собой твердые порошкообразные продукты. Результаты анализа приведены в табл. 2. Первая фракция в количестве 6% по весу

Таблица 2

Результаты фракционирования полиферрофенилсилоксана

Образец	Выход, %	Молекулярный вес (эбуллиоскопически)	Элементарный состав, %					Si : Fe
			C	H	Si	Fe	ОН	
Исходный полимер	100	3470	49,78	5,13	17,66	4,55	3,66	10
1 фракция	6,0	—	36,21	3,35	12,01	17,11	—	1,4
2 »	22,0	5770	47,45	4,37	16,93	6,0	5,58	5,6
3 »	16,0	3660	51,26	4,56	18,82	4,06	3,27	9,2
4 »	18,0	3650	51,24	4,55	19,60	4,45	3,21	8,8
5 »	16,0	3660	51,20	4,58	18,90	4,21	3,24	9,0
Остаток	10,0	—	—	—	—	—	—	—

содержит 17,11% железа; соотношение Si : Fe равно 1,4; вторая фракция с молекулярным весом 5770 составляет 22% по весу от исходного продукта и содержит 6% железа; соотношение Si : Fe равно 5,6. Три последние фракции с молекулярным весом 3660 в количестве 50% по весу содержат 4,2—4,4% железа; соотношение Si : Fe равно 9.

Экспериментальная часть

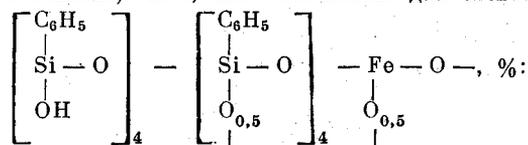
Синтез полиферрофенилсилоксана на основе фенилнатрийоксидоксисилана и безводного хлорного железа. Фенилнатрийоксидоксисилан получен обработкой продукта гидролиза фенилтрихлорсилана концентрированным водным раствором едкого натра; выход 80%.

Найдено, %: Na 12,50

$C_6H_5Si(OH)_2ONa$. Вычислено, %: Na 12,97

В реакционную колбу с мешалкой, термометром и обратным холодильником поместили 70 г сухого толуола, 3,24 г (0,02 моля) безводного хлорного железа и 10,68 г (0,06 моля) фенилнатрийоксидоксисилана. Содержимое колбы нагревали 5 час. при 80—100°. Осадок отфильтровали, промыли толуолом и высушили; вес 3,6 г. Из фильтра отогнали толуол в вакууме. Получено 6,9 г (69,6% от теоретического) порошкообразного продукта.

Найдено, %: С 47,07; Н 3,97; Fe 4,47; Si 17,16; OH 5,82; средний мол. вес (эбулископически в бензоле): 4570; 4440. Вычислено для звена:

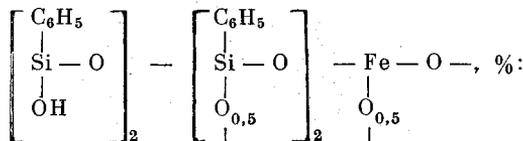


С 48,38; Н 3,48; Fe 4,76; Si 19,01; OH 5,92; мол. вес 1148.

Синтез полиферрофенилсилоксана реакцией обменного разложения фенилнатрий-оксидоксисилана железоммонийными квасцами. Гидролиз фенилтрихлорсилана. В стеклянный гидролизер поместили 238 г воды и 53 г бутанола; из воронки вводили при энергичном перемешивании 105,72 г фенилтрихлорсилана, растворенного в 132 г толуола; температура гидролиза 20—25°. После введения фенилтрихлорсилана перемешивание продолжали еще 1 час. Полученный полифенилсилоксан отделили от кислой воды и промыли водой до нейтральной реакции на бумажку конго.

Синтез полиферрофенилсилоксана. В колбу поместили 65 г (0,5 моля) полифенилсилоксана в растворителе и 20 г (0,5 моля) водного 16%-ного раствора едкого натра. Реакционную массу нагрели до 78° и из капельной воронки ввели 48,2 г (0,1 моля) водного 20%-ного раствора железоммонийных квасцов. Органический слой отделили от водного и промыли водой. Избыток растворителя отогнали под уменьшенным давлением и продукт сушили от остатков растворителя до постоянного веса в вакууме; выход 41 г (66,8% от теоретического).

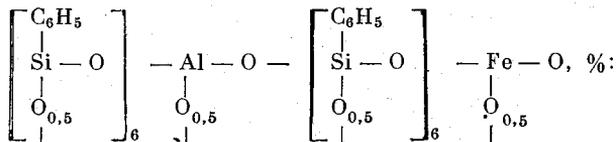
Найдено, %: С 46,13; Н 4,24; Si 18,25; Fe 9,41; OH 4,12; мол. вес (эбулископически) 3470. Вычислено для звена:



Si 18,24; Fe 9,03; С 46,90; Н 3,58; OH 5,53; мол. вес 614.

Синтез полиалюмоферрофенилсилоксана. В реакционную колбу поместили 140 г сухого толуола, 21,36 г (0,12 моля) фенилнатрийоксидоксисилана, 3,24 г (0,02 моля) безводного хлорного железа, 2,67 г (0,02 моля) хлористого алюминия. Содержимое колбы нагрели 5,5 час. при 96—100°. Осадок промыли толуолом и высушили. Вес сухого осадка 8,95 г. Из фильтрата отогнали толуол в вакууме. Выход порошкообразного продукта 14 г (77,4% от теоретического).

Найдено, %: Al 1,36; Fe 2,80; Si 16,47; мол. вес (эбулископически в бензоле) 3770. Вычислено для звена:



С 51,46; Н 3,6; Si 20,01; Al 1,61; Fe 3,32; мол. вес 1679.

Растворимость полимер-алюмоорганических силиконов. Определение растворимости исходных и подвергнутых предварительной термообработке полиорганометаллосиликонов при различных температурах проводили следующим образом: из 0,18 — 0,20 г вещества готовили 5%-ные растворы в соответствующих растворителях. Растворение проводили в колбочках с притертыми пробками. Полимеры находились в контакте с растворителем 24 часа при 20°. После этого растворитель сливали декантацией, нерастворившуюся часть сушили при 150° до постоянного веса и определяли количество вещества (в %), перешедшее в растворитель.

Фракционирование. Фракционирование полиферрофенилсилоксана, полученного реакцией обменного разложения фенилнатрийоксидоксисилана с хлорным железом, проводили методом дробного осаждения. В качестве растворителя применяли бензол, осадителем служил бензин с т. кип. 70—80°. Для фракционирования 10 г продукта растворяли в 200 мл бензола и при перемешивании приливали из бюретки бензин до появления исчезающей мути. После отстаивания раствор отделили декантацией, осадок промывали смесью бензола с бензином в отношении 1 : 1,25. Затем осадок повторно растворяли в небольшом количестве бензола и снова осаждали бензином. После отделения осадка (первая фракция) его сушили в вакууме до постоянного веса и анализировали.

Выводы

1. Реакцией обменного разложения получены полиферрофенилсилоксаны и полиферроалюмофенилсилоксаны — низкомолекулярные сополимеры с невысокой полидисперсностью.

2. Полиферро- и полиалюмоферрофенилсилоксаны хорошо растворяются в неполярных и слабо полярных органических растворителях; не плавятся при температурах до 500°.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
24 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1760.

SYNTHESIS OF POLYORGANOFERROSILOXANES AND OF POLYORGANOALUMOFERROSILOXANES

K. A. Andrianov, T. N. Ganina, N. N. Sokolov

Summary

Methods for the synthesis of polyphenylferrosiloxanes and polyphenylaluminumferrosiloxanes have been described and a number of properties of these polymers have been investigated. These compounds are soluble in non-polar and weakly polar solvents and do not melt at temperatures up to 500°. Polyphenylferrosiloxanes are highly thermostable and of low volatility at temperatures 200—320°.