

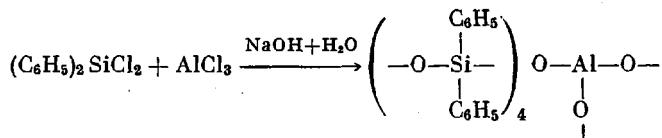
УДК 678.84

СИНТЕЗ ХЛОРПРОИЗВОДНОГО ПОЛИАЛЮМООРГАНОСИЛОКСАНА

Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Г. Я. Золотарь

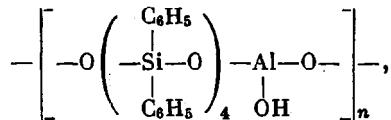
В литературе широко описаны полиорганосилоксаны, содержащие в радикалах, связанных с атомом кремния, различные замещенные группы: аминогруппы, эфирные группы, галоидные атомы. Однако для полиалюмооргансилоксанов вещества подобного рода почти не изучены. Нами синтезирован полиалюмоди(хлорфенил) силоксан (II) из полиалюмодифенилсилоксана (I).

Синтез I был осуществлен совместным гидролизом хлористого алюминия и дифенилдихлорсилана в щелочной среде по аналогии с описанным в литературе синтезом полиалюмооргансилоксана [1]:



Полученный продукт представляет собой твердое стеклообразное вещество светло-желтого цвета, имеющее т. размягч. 18—20°; он легко растворяется в бензоле, толуоле, этиловом спирте, циклогексаноне, CCl_4 , но не растворяется в петролейном эфире. Растворы I, нанесенные на твердую поверхность, после испарения растворителя образуют твердые прозрачные хрупкие пленки. Последние сохраняют хорошую растворимость в типичных органических растворителях.

По данным анализа, вещество содержит: Si 12,8%; 12,7%; Al 3,1%; 3,0%; OH-группы 1,7%, 1,6%; отношение атомов Si:Al колеблется от 4,0 до 4,3. Молекулярный вес, определенный для различных образцов криоскопически в бензоле, равен 3600—4000. На основании результатов химического анализа и результатов исследования мы предполагаем следующую формулу I:



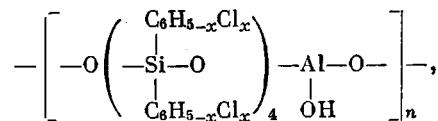
где $n = 4,1-4,7$.

В предполагаемом соединении, по расчету: Si 12,9%, Al 3,1%, OH-группы 1,95%.

II получен обработкой I активированным хлором в CCl_4 .

Хлорпроизводное I представляет собой твердое вещество темно-коричневого цвета, имеющее т. размягч. 51—55°. Оно способно растворяться в типичных органических растворителях и образовывать хрупкие пленки, как и I. Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле, равен 5900—6300. Данные химического анализа показывают, что в веществе

содержится: Si 7,8%; 7,8%; Al 1,8%; 1,9%; Cl 39,9%; 39,8%; OH-группы 1,0%; 0,9%; отношение атомов Si : Al остается равным 4,0, что дает возможность предположить следующую формулу II:



где x среднее равно 2, а n сохраняет значение 4,1—4,7. В предполагаемом соединении, по расчету: Si 7,9%; Al 1,9%; Cl 40,0%; OH-группы 1,2%.

Фракционирование I и II проводили методом дробного осаждения. В обоих случаях выделено 4 фракции, которые представляют собой твер-

Таблица I

Характеристика исходных продуктов и их фракций

Продукт	Выход, %	Содержание, %			Отношение		Мол. вес	Средний коэффициент полимеризации
		Si	Al	Cl	Si/Al	Cl/C ₆ H ₅		
Полиалюмодифенилсиликсан I	—	12,8	3,1	—	4,0	—	3600	4
Фракция 1	27,7	13,9	3,21	—	4,2	—	1940	2
» 2	32,4	13,6	3,25	—	4,0	—	3070	3
» 3	22,7	12,7	3,0	—	4,1	—	4130	4
» 4	16,4	11,8	2,85	—	3,8	—	5470	6
Полиалюмоди (хлорфенил)-силиксан (II)	—	7,8	1,9	39,9	3,9	2	5900	4
Фракция 1	19,7	6,6	1,4	50,6	4,4	3	3800	2
» 2	34,2	7,1	1,7	45,5	4,2	2,5	4800	3
» 3	28,4	8,8	1,95	33,0	4,3	1,6	5700	4
» 4	17,5	9,8	2,3	24,0	4,0	0,9	8300	7

дые хрупкие продукты и сохраняют цвет исходного полимера. Характеристика исходных полимеров и фракций дана в табл. 1.

Анализ данных фракционирования I и его хлорпроизводного показывает, что соотношение атомов кремния и алюминия остается почти неизменным во всех фракциях. Степень полимеризации после хлорирования тоже не претерпевает существенного изменения, хотя заметна некоторая тенденция к уменьшению содержания низкомолекулярной фракции.

При хлорировании распределение хлора между фенильными радикалами происходит неравномерно, причем степень хлорирования тем выше, чем ниже молекулярный вес фракции. Соотношение хлора и фенильного радикала в высокомолекулярной фракции указывает на то, что некоторая часть фенильных групп хлорированию не подвергалась.

Данные ИК-спектров подтверждают результаты анализа. В спектре I имеется максимум характеристических частот поглощения при 3632 cm^{-1} , а у II — при 3616 cm^{-1} , что соответствует группе OH. В обоих спектрах сохраняется максимум при 1108 cm^{-1} , соответствующий связи Si — C₆H₅. При этом в спектре хлорированного полимера появляются максимумы при 1184 и 956 cm^{-1} , характерные для ди- и тризамещенных производных бензольного кольца. Оба полимера имеют максимумы частот в области 1010—1090 cm^{-1} , т. е. в области силоксановой и алюмосилоксановой связи (I — 1062 и 1012 cm^{-1} , II — 1080 и 1016 cm^{-1}), однако идентифицировать эти линии затруднительно, так как в этой же области лежат линии, отвечающие замещенному бензольному кольцу [2, 3].

Найденные формулы веществ разрешают предполагать для них как линейную, так и циклическую структуры. Для решения вопроса о строении проводили реакцию каталитического размыкания циклов продуктов I и II. Молекулярный вес и вязкость растворов при этом остались неизменными, что дает возможность считать структуру полимеров линейной.

Термическая устойчивость хлорированного полимера близка к термостойкости исходного образца, но все же несколько превышает ее. Так, после нагревания в течение 5 час. при 200° продукт I теряет в весе 8,4%.

Таблица 2
Растворимость полиалюмодифенилсилоксана
и полиалюмоди(хлорфенил)силоксана

Продукт	Температура нагревания, °C	Продолжительность нагревания, часы	Содержание (%) фракций, растворимой в		
			толуоле	этаноле	акетоне
Полиалюмодифенилсилоксан (I)	150	10	100	100	100
	200	5	45	100	100
	250	2	30	94	100
	300	0,5	12	42	86
	350	0,25	Нерастворимы		
Полиалюмоди(хлорфенил)-силоксан (II)	150	10	100	100	100
	200	5	52	100	100
	250	2	38	96	100
	300	0,5	18	47	92
	350	0,25	Нерастворимы		

продукт II — 6,8 %. При последующем нагревании при 250° (2 часа) и 300° (1 час) потери соответственно составляли для I — 18,6 и 28,9%, а для II — 15,3 и 23,5 %.

Хлорированный продукт после нагревания сохраняет большую растворимость в типичных органических растворителях, что иллюстрируется данными табл. 2.

Экспериментальная часть

Полиалюмодифенилсилоксан (I). В гидролизер (металлический со судом с двойными стенками для циркулирования воды) помещали трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром. В колбу вносили 75 мл бензола и водный раствор щелочи, в котором было растворено 3,4 г (0,03 моля) безводного хлористого алюминия. Из капельной воронки при энергичном размешивании вводили по каплям 38 г (0,15 моля) дифенилдихлорсилана. Продолжительность гидролиза — 3 часа при 18—20°. В делительной воронке отделяли водный слой от бензольного; бензольный слой промывали и отгоняли растворитель; получали полимер со средним выходом 56 %.

Найдено, %: Si 12,8; 12,7; Al 3,0; 3,1; OH 1,7; 1,7.

Полиалюмоди(хлорфенил)силоксан (II). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и стеклянной трубкой для подачи хлора в реакционную смесь, помещали 5%-ный раствор полимера в CCl₄ и 0,01 г пятихлористого фосфора. Через реакционную смесь пропускали хлор и регулярно брали пробу на выделение хлористого водорода. Продолжительность хлорирования — 3 часа. Дважды — через 1,5 часа от начала реакции и по окончании реакции — через реакционную смесь продували азот для более полного удаления хлористого водорода. После отделения катализатора и отгонки растворителя был получен твердый полимер.

Найдено, %: Si 7,8; 7,8; Al 1,8; 1,9; Cl 39,9; 39,8; OH 1,0; 0,9.

Фракционирование полимеров I и II проводили методом осаждения, принятым для полиорганометаллосилоксанов [4]. В качестве растворителя использовали CCl_4 ; в качестве осадителя — петролейный эфир.

ИК-спектры поглощения полимеров получали на приборе ИКС-14 с призмами из NaCl и LiF . Соединения исследовали в виде пасты в вазелине *.

Размывание циклов. 50 г толуольного раствора, 10%-ного по полимеру (I или II) и 0,3%-ного по едкому кали, вносили в колбу с обратным холодильником. Процесс полимеризации проводили при $100\text{--}120^\circ$ и контролировали по изменению вязкости и молекулярного веса. После полимеризации в течение 2 час. относительная вязкость растворов не изменялась.

Растворимость полимеров. Полимеры (I и II) нагревали в открытом тигле 10 час. при 150° , затем отбирали пробу для испытания, поднимали температуру печи и нагревание образца продолжали при более высокой температуре. Интервалы температур и времени указаны в табл. 2. Для определения растворимости помещали по 0,18—0,20 г исходного полимера или термически обработанного образца в колбочки с притертymi пробками и заливали соответствующими растворителями в количестве, необходимом для получения 5%-ного раствора. Полимеры находились в контакте с растворителем 24 часа при 20° . После этого растворитель сливали декантацией, нерастворимую часть сушили при 150° до постоянного веса и определяли количества веществ (в %), перешедших в растворитель.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность К. А. Андрианову за оказанную помощь и ценные указания.

Выходы

1. Получен полиалюмоди(хлорфенил)силоксан хлорированием полиалюмодифенилсилоксана.
2. Определены состав и линейная структура исходного и хлорированного полимеров.
3. Найдено, что хлорирование не вызывает изменения линейной структуры вещества и существенно не меняет коэффициента полимеризации.
4. Установлено, что низкомолекулярные полимеры хлорируются легче, чем высокомолекулярные.
5. Обнаружено небольшое повышение термостойкости хлорированного полимера по сравнению с исходным.

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
11 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 74.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. ин. лит., 1963.
3. К. А. Андрианов, Н. П. Гашникова, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 857.
4. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1760.

SYNTHESIS OF A CHLORINATED DERIVATIVE OF POLYORGANOSILOXANE

T. P. Avilova, V. T. Bykov, G. Ya. Zolotar

Summary

Polyalumodi(chlorophenyl)siloxane has been synthesized by chlorination of polyalumodiphenylsiloxane and the composition and linear structure of the initial and chlorinated polymers have been determined. It has been found that chlorination does not change the linear structure of the substance and has no significant effect on the degree of polymerization. Low molecular polymers undergo chlorination more readily than high molecular ones. A small increase in heat resistance of the chlorinated polymer as compared with the original substance has been noted.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам Иркутского института органической химии Сибирского отделения АН СССР Б. Н. Прокопьеву и Н. И. Шергиной, любезно снявшим спектры.