

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

№ 1

1966

УДК 541.64+678.84

СИНТЕЗ ПОЛИЦИРКОНООРГАНОСИЛОКСАНА

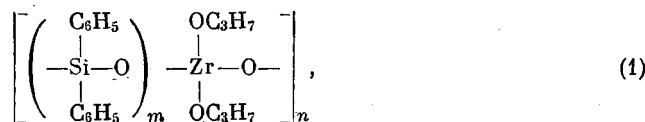
Т. П. Авилова, В. Т. Быков, В. Ю. Глущенко,
В. П. Маринин

В литературе есть сообщения о ряде синтезов органоцирконосилоксанов [1, 2]. В то же время нам не встретились сообщения о получении линейных полицирконооргансилоксанов, содержащих алcoxигруппы у атомов циркония.

По аналогии с реакцией синтеза полититанооргансилоксанов [3], нами из дифенилсиландиола, полученного в результате гидролиза дифенилдихлорсилана и *n*-пропилового эфира ортоциркониевой кислоты, осуществлен синтез полицирконооргансилоксана. Полученное твердое вещество светло-желтого цвета; температура размягчения его равна 60—70°. Оно хорошо растворимо в ацетоне, толуоле, CCl₄, хлороформе, бензоле; в спиртах растворяется хуже; в петролейном эфире не растворяется. При нагревании на воздухе выше 300—350° переходит в неплавкое состояние, однако в значительной мере сохраняет растворимость в указанных выше растворителях.

В результате реакции была отогнана половина теоретически возможно количества *n*-пропилового спирта. В полученном веществе качественно открыто присутствие алcoxигрупп. Проведенный анализ показал, что вещество содержит от 10,9 до 12,3% кремния, от 5,12 до 5,88% циркония, отношение числа атомов кремния к числу атомов циркония колеблется от 6,6 до 6,8. Молекулярный вес, измеренный криоскопически в бензole, равен в среднем 4400.

Данные химического анализа, сопоставленные с низкой температурой размягчения и способностью находиться в расплавленном состоянии в интервале температур 70—200°, позволили предположить образование вещества со следующей общей формулой:



где *m* = равно от 6,6 до 6,8.

Если же *m* = 7, тогда теоретическое содержание кремния равно 12,11%, циркония — 5,8%. Поскольку для вещества I при *n* = 1 молекулярный вес, подсчитанный теоретически, равен 1611, то средний коэффициент полимеризации *n* оказывается равным 2,7. В пользу линейного характера цепи говорят также результаты реакции каталитического размыкания циклов. После проведения ее относительная вязкость практически не изменилась (скорость истечения 10%-ных растворов в вискозиметре Оствальда до реакции составляет 43 сек., после реакции 45 сек.).

Один из полученных продуктов был разделен по молекулярным весам на четыре фракции методом дробного осаждения. Результаты анализа выделенных фракций сведены в таблицу.

Характеристика фракций

Фракция, №	Выход, %	Содержание, %		$\frac{\text{Si}}{\text{Zr}}$ (m)	Мол. вес.	Коэффициент полимеризации (n)
		Si	Zr			
1	31	10,01	10,37	3	1200	1,4
2	24	11,58	6,25	6	3300	2,3
3	29	11,23	5,93	6,5	4100	2,6
4	—	12,13	3,01	13	5200	1,4

Анализ показывает наличие циркония во всех фракциях. Отношение Si/Zr не остается неизменным во всех фракциях — оно растет с увеличением молекулярного веса вещества. Это обстоятельство лишает n обычного смысла, поэтому здесь целесообразно говорить об условном коэффициенте полимеризации.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты химического анализа. В спектре полицирконооргансилоксана обнаружена сильная полоса поглощения при 1086 см^{-1} , характерная для связи $\text{Si}-\text{O}$ в открытых цепях. Существование связи $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ обнаруживается по максимуму при 1436 см^{-1} и по второй, более слабой характеристической частоте 1124 см^{-1} . В спектре появляются максимумы при 733 и 700 см^{-1} , характерные для монозамещенных ароматических циклов [4]. Связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ может быть идентифицирована по частоте 923 см^{-1} . Существование алcoxильной группы у атомов циркония подтверждается максимумом при 1016 см^{-1} [5], однако в этой же области лежат линии, характерные для силоксановой связи; поэтому идентификация этой линии затруднена.

Экспериментальная часть

Полицирконооргансилоксан. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, поместили толуол, воду и рассчитанное количество щелочи. По каплям в течение 45 мин. ввели 23 г (0,09 моля) дифенилди-хлорсилана, поддерживая температуру в интервале $20-25^\circ$. Затем в делительной воронке тщательно отделили воду от толуольного раствора дифенилсиликандиола и перенесли последний в колбу с обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой. Туда же по каплям в течение 30 мин. вводили раствор 10,3 г (0,03 моля) n -пропилата циркония в 100 мл толуола. При $85-90^\circ$ перемешивали содержание колбы в течение 2,5 час., затем при атмосферном давлении был отогнан n -пропиоловый спирт и под уменьшенным давлением — толуол. Остатки растворителя были отогнаны при остаточном давлении 4–5 мм и 110° . Средний выход вещества составил 65%.

Фракционирование полицирконооргансилоксана проводили осаждением из раствора в CCl_4 петролейным эфиром по методу, применявшемуся в других работах [6].

ИК-спектры поглощения сняты сотрудниками Иркутского института органической химии Сибирского отделения АН СССР Б. Н. Прокопьевым и Н. И. Шергиной на приборе ИКС-14 с призмами из NaCl . Авторы выражают им искреннюю благодарность.

Реакция размыкания циклов. 60 г толуольного раствора, 10%-ного полимера и 0,2%-ного по едкому кали, помещали в колбу с обратным холодильником и нагревали при $100-110^\circ$ в течение 3 час. В результате относительная вязкость раствора полимера в толуоле практически не изменилась.

Открытие n -пропоксигрупп. Качественная реакция, подтвердившая наличие алcoxигрупп в веществе I, была проведена кипячением последнего с йодоводородной кислотой (уд. веса 1,70) по известной методике [7]. Образовавшийся алкилийодид поступал в приемник, содержащий раствор нитрата серебра.

Выходы

1. Синтезирован не описанный в литературе полизирконооргансилоксан.
2. Определен состав и предложена формула полученного полизирконооргансилоксана.
3. Установлено, что с ростом молекулярного веса отношение числа атомов кремния к числу атомов циркония увеличивается.

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
3 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Успехи химии, 26, 895, 1957.
2. D. Bradley, J. Thomas, Chem. and Ind., 1958, 4231.
3. К. А. А н д р и а н о в, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 798.
4. Л. Б е л л а м и, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
5. С. G. V a g g a c l o u g h, D. C. Bradley, J. Lewis, J. Thomas, J. Chem. Soc., 1961, 2601.
6. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Жданов, Э. З. А с н о в и ч, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1760.
7. Г у б е н - В е й л ь, Методы органической химии. Методы анализа, Госхимиздат, М., 1963.

SYNTHESIS OF POLYZIRCONIUMORGANOSILOXANE

T. P. Avilova, V. T. Bykov, V. Yu. Glushchenko, V. P. Marinin

Summary

The data about the synthesis of polyzirconiumorganosiloxane from diphenylsiloxamediol and *n*-propyl ester of ortho-zirconium acid are given. In order to characterize the product the fractionation was undertaken and four fractions were separated each containing silicon and zirconium. This fact proves the formation of polymer chains with silicon — oxygen — zirconium units. IR-spectra confirm the analytical results.