

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

Том VIII

1966

УДК 541.64+678.84

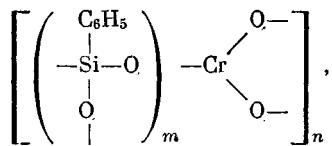
СИНТЕЗ ПОЛИХРОМФЕНИЛСИЛОКСАНА

T. P. Авилова, B. T. Быков, L. A. Кондратенко

По аналогии с синтезом полиферрофенилсилоксана [1] нами получен полихромфенилсилоксан (ПХФС) методом обменного разложения фенилнатрийоксицидикисилана хромокалиевыми квасцами в водно-щелочной среде при 78°. Выход продукта составил 76 % от теоретического (в расчете на кремний).

Полученный полимер представляет собой твердое вещество зеленого цвета, растворимое в бензоле, толуоле, CCl_4 . Серная кислота (1 : 2) на ходу из полимера хром не вымывает. При нагревании ПХФС не плавится до температуры полного разрушения. Содержание хрома в полимере колеблется от 3,90 до 3,76 %, кремния — от 12,77 до 14,37 %, что соответствует отношению $\text{Si} : \text{Cr}$ от 5,8 до 7,1.

При таком соотношении содержание кремния меньше, чем это соответствует наиболее бедной по кремнию линейной структуре типа:



где m равно отношению $\text{Si} : \text{Cr}$, а n — числу атомов хрома в цепи.

Для полимера такой структуры теоретическое содержание кремния равно 18,8 %. Причина заниженного содержания кремния, по всей вероятности, заключается в том, что в присутствии бутанола часть гидроксильных групп может замещаться бутоксильными.

Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле, колеблется в интервале 1200—1700. Фракционный состав полимера приведен в табл. 1, термическая устойчивость полимера — в табл. 2.

Таблица 1

Характеристика полимера и его фракций

Фракция, №	Выход фракций, %	Содержание, %		Отношение $\text{Si} : \text{Cr}$	Мол. вес	Коэффициент полимеризации
		Si	Cr			
Исходный полимер	—	14,37	3,76	7,1	1700	1,6
I	31,1	13,22	2,18	11,4	1300	0,8
II	17,2	12,35	3,23	7,0	1400	1,3
III	16,6	14,78	3,98	6,8	1600	1,6
AI	26,6	16,34	4,38	6,9	2500	2,4

Таблица 2

Термостойкость полимера

Темпера- тура, °C	Потеря в весе, %						
100	1,15	250	7,30	400	36,70	600	52,02
150	2,05	300	17,23	450	43,20	700	52,15
200	3,96	350	27,50	500	51,26	800	52,20

Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 26,5 г (0,375 моля) бутанола и 117,6 г (6,6 моля) воды. Из капельной воронки вводили 52,75 г (0,25 моля) фенилтрихлорсилана, растворенного в 66 г (0,70 моля) толуола. Температуру в реакционной среде поддерживали в интервале 20—25°. После введения всего фенилтрихлорсилана перемешивание продолжали 1 час, полифенилсиликсан отделяли от кислой воды и промывали водой до нейтральной реакции. Полученный толуольный раствор полифенилсиликсана помещали в трехгорлую колбу, добавляли 10 г (0,25 моля) щелочного натра в виде 16%-ного водного раствора. Реакционную массу при перемешивании нагревали до 78° и по каплям вводили 50 г (0,125 моля) хромокалиевых квасцов в виде 20%-ного водного раствора. После прибавления всего количества хромовокалиевых квасцов продолжали нагревание при перемешивании в течение 2 час., отделяли толуольный слой, нагревали его с обратным холодильником еще 2 часа и отмывали водой до отрицательной реакции на сульфат-ион. Растворитель отгоняли, и полимер сушили до постоянного веса. Фракционирование производили методом дробного осаждения из 1,5%-ного раствора в CCl_4 петролейным эфиром при соотношениях CCl_4 :петролейный эфир — 1:0,5 (для осаждения II, III, IV фракций), 1:1,5 (для осаждения III и IV фракций) и 1:0,5 (для осаждения IV фракции).

Для определения термической устойчивости навеску полимера (0,5 г) подвергали последовательному нагреванию от 100 до 800° с температурным интервалом в 50°. При каждой температуре полимер выдерживали в течение 2 час.

Выводы

1. Получен полихромфенилсиликсан методом обменного разложения.
2. Присутствие хрома в цепи полимера подтверждается фракционированием.
3. Приведены предварительные опыты по определению термостойкости полихромфенилсиликсана.

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
3 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Аниров, Т. Н. Ганина, Н. Н. Соколов, Высокомолек. соед., 4, 679, 1962.

SYNTHESIS OF POLYCHROMIUMPHENYLSILOXANE

T. P. Avilova, V. T. Bykov, L. A. Kondratenko

Summary

By means of exchange decomposition of phenylsodiumoxydioxysilane with chromium-potassium sulphate in aqueous alkali medium the synthesis of polychromiumphenylsiloxane with Si : Cr ratio of 5.8—7.1 was carried out. The uniform chromium distribution in fractions confirms entering of chromium atoms in siloxane chain. The thermal stability of the products is close to that of polymetallo-organic siloxanes.