

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИВАНАДИЙОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Т. П. Авилова, В. Т. Быков, В. И. Бессонова

Заменяя в силоксановой цепи часть атомов кремния на атом металла или вводя в органическое обрамление полярные заместители, можно значительно изменить свойства полиорганосилоксанов. В связи с этим представляло интерес получить поливанадийбромфенилсилоксан (ПВБФС) и сопоставить его свойства со свойствами поливанадийфенилсилоксана (ПВФС).

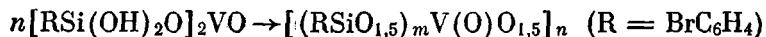
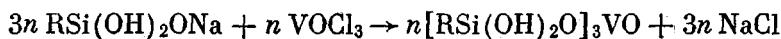
Для синтеза негалоидированного поливанадийфенилсилоксана ранее были предложены методы гетерофункциональной поликонденсации [1] и обменного разложения [2].

При получении ПВФС по первому методу возникли определенные трудности. Исходным веществом при введении ванадия в силоксановую цепь являлся изобутилортованадат. В условиях синтеза (повышенная температура и наличие изобутоксильных групп) создавалась возможность для восстановления пятивалентного ванадия. Выделение полимера сопровождалось образованием нерастворимой фракции, которая содержала четырехвалентный ванадий. Выход устойчивой растворимой фракции не превышал 20—25%.

Методом обменного разложения удалось добиться более высокого выхода устойчивой растворимой фракции ПВФС и более высокого содержания в ней ванадия.

Основываясь на вышеизложенных фактах, для синтеза ПВБФС нами был выбран метод обменного разложения.

ПВБФС получали разложением натриевой соли бромфенилсилантриола хлорокисью ванадия:



Синтез ПВБФС в принципе был схожен с синтезом ПВФС, однако от попытки выделить ПВБФС из раствора осаждением петролейным эфиром пришлось отказаться. Бромированный полимер, выделяемый осаждением, при сушке чернел и переходил в нерастворимое состояние за счет восстановления пятивалентного ванадия. ПВБФС выделяли отгонкой растворителя с последующей очисткой переосаждением. В процессе очистки почернение полимера и образование нерастворимой фракции не наблюдалось, очевидно, вследствие повышения степени конденсации на стадии отгонки растворителя. Выход ПВБФС по кремнию составлял 50—65%.

Выделенный ПВБФС представлял собой твердое порошкообразное вещество, хорошо растворимое в большинстве органических растворителей. Его растворы, нанесенные на твердую поверхность, после испарения образуют твердые прозрачные пленки. Молекулярный вес полимера, определенный эбулиоскопически в бензole, составлял 4900. По данным химического анализа вещество содержит (%): Si 15,70; V 2,60; C 30,65; H 1,76; Br 38,2; отношение Si / V равно 11,2.

Методом дробного осаждения было выделено три фракции ПВБФС. Распределение ванадия по фракциям в ПВБФС повторяет в некоторой степени распределение его по фракциям в ПВФС: в обоих случаях повышенное содержание ванадия наблюдается в менее растворимой фракции (таблица).

Для выявления оптимальных условий получения ПВБФС был проведен ряд синтезов в различных условиях. Лучшие результаты наблюдаются, если проводить синтезы в среде толуол — ацетон (3 : 1) в течение

25—30 час. при температуре кипения раствора с отбором образующейся воды в ловушку.

В ИК-спектрах поглощения ПВБФС и ПВФС (рис. 1) наблюдаются некоторые общие закономерности. В спектре ПВФС проявляется полоса поглощения в области $920-910 \text{ см}^{-1}$, которую, вероятно, можно отнести

Распределение Si и V по фракциям в ПВБФС и ПВФС

Полимер	Индекс фракции	Найдено, %		Si/V	Полимер	Индекс фракции	Найдено, %		Si/V
		Si	V				Si	V	
ПВБФС	I	16,8	2,7	11,3	ПВФС	I	23,4	2,6	16,8
	II	14,2	1,8	14,3		II	19,8	1,9	19,0
	III	10,6	1,2	16,5		III	16,2	1,4	22,0

к колебаниям связи Si—O—V в полимере [3]. Для ПВБФС наблюдается некоторое смещение аналогичного пика в коротковолновую область ($930-920 \text{ см}^{-1}$). Для ПВБФС и ПВФС при $1080-1030 \text{ см}^{-1}$ проявляются пики, характерные для связи Si—O—Si в циклических полиоргансилоксанах.

На основании результатов химического анализа, ИК-спектров, хорошей растворимости в органических растворителях, неплавкости при нагревании можно предположить, что ПВБФС имеет структуру, сходную со структурой ПВФС — циклолинейную.

Была исследована гидролитическая устойчивость ПВБФС и ПВФС, полученных методами обменного разложения и гетерофункциональной поликонденсации* в системе жидкость — твердое вещество. В качестве агрессивных сред брали воду и серную кислоту различной концентрации.

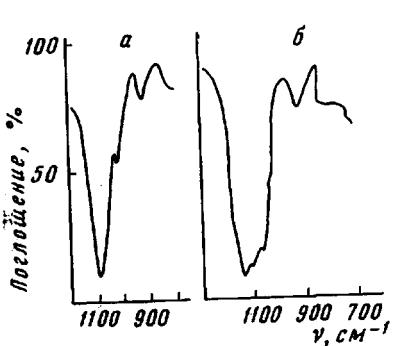


Рис. 1. ИК-спектры ПВФС (a) и ПВБФС (б)

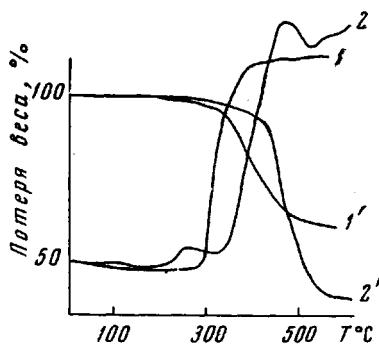


Рис. 2. Термограммы ПВФС (1, 1') и ПВБФС (2, 2'). Скорость повышения температуры $8^\circ/\text{мин.}$

Проведенные исследования показали, что при действии кипящей воды на порошок полимеров извлечение следов ванадия из ПВФС наблюдалось через 4 часа для образцов, полученных методом гетерофункциональной поликонденсации и через 8 час. для полимеров, полученных по методу обменного разложения. ПВБФС устойчив к действию кипящей воды: в водной вытяжке не обнаружено присутствие следов ванадия при обработке полимера в течение 8 час. При действии серной кислоты концент-

* ПВФС, полученный этим методом, содержал 20,9% Si и 1,8% V.

рации от 0,5 до 50% при 100° в течение 4 час. на вышеуказанные вещества извлечения ванадия не наблюдалось. Полимеры, подвергнутые коррозионным испытаниям, сохранили хорошую растворимость и соотношение Si / V в них практически не изменялось.

Термогравиметрические испытания показали, что температуры начала разрушения ПВФС и ПВБФС лежат примерно в одной области — при 380—400° (рис. 2).

Экспериментальная часть

Бромфенилсиландиолят натрия получали по методу [4], очищали двукратным переосаждением петролейным эфиром из раствора в смеси ацетон — бензол (2 : 1).

Найдено, %: Br 29,1; H 2,5; C 25,2; Si 10,8; Na 8,12.
 $C_6H_6O_3BrNa \cdot 1,2H_2O$. Вычислено, %: Br 28,6; H 2,9; C 25,8; Si 10,0; Na 8,2.

В двухгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и водоотборной ловушкой с обратным холодильником, помещали 18,1 г бромфенилсиландиолята натрия в 150 мл смеси толуол — ацетон (3 : 1). Из капельной воронки в течение 20 мин. в колбу приливали раствор 5,2 г хлорокиси ванадия в толуоле. После смешения реагентов реакционную массу нагревали на масляной бане в течение 25—30 час. при 110—120°.

По окончании синтеза осадок отфильтровывали, отгоняли растворитель и очищали полимер переосаждением из бензола петролейным эфиром.

Фракционирование ПВБФС проводили методом дробного осаждения из 5%-ного раствора в CCl_4 по методике, описанной в [5].

Гидролитическая устойчивость. Навески порошка полимеров по 0,1 г помещали в пробирки, заливали 5 мл воды или кислоты определенной концентрации и нагревали в течение заданного времени на водяной бане с последующим аналитическим определением ванадия в вытяжке.

Термогравиметрические испытания образцов полимеров проводили на термовесовой установке АТВУ-8.

Выводы

1. Методом обменного разложения получен поливанадийбромфенилсилоксан, для которого установлен состав и предложена циклолинейная структура.

2. Предварительные исследования гидролитической устойчивости показали, что поливанадийбромфенилсилоксан и поливанадийфенилсилоксан устойчивы к действию воды и кислоты различной концентрации. Температуры начала разложения этих полимеров лежат в интервале 380—400°.

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
11 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. П. Авилюва, В. Т. Быков, В. И. Бессонова, Т. В. Дубченко, Л. И. Кошелева, Тезисы докладов XII научной конференции Дальневосточного гос. ун-та, ч. 2, Владивосток, 1967, стр. 191.
2. В. И. Бессонова, Материалы конференции молодых ученых Сибири и Дальнего Востока, Владивосток, 1969, стр. 27.
3. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, Кремнеэлементоорганические соединения, изд-во «Химия», 1966.
4. Т. П. Авилюва, В. Т. Быков, Г. Я. Золотарь, Г. В. Лещева, Высокомолек. соед., Б10, 425, 1968.
5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, З. З. Аснович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1760.