

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1970

УДК 541.64:678.84

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕРРОМОНОГАЛОИД- ФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

B. T. Быков, T. P. Авилова, N. P. Шапкин

Полимеры, содержащие группировку $>/\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}=<$, получены сравнительно недавно и свойства их изучены недостаточно полно. Представляло интерес синтезировать и изучить гидролитическую устойчивость полимеров, содержащих одновременно галоидированные радикалы и ферро-силоxановые звенья в основной цепи. С этой целью двумя методами были синтезированы полиферро-хлор-(бром)фенилсилоxаны.

По первому методу реакцию обменного разложения между безводным хлорным железом и моногалоидфенилсилоxандиолятами натрия проводили в безводной среде с удалением образующейся воды.

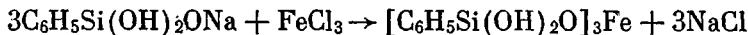
По второму методу реакцию между железоаммонийными квасцами и моногалоидфенилсилоxандиолятами натрия проводили на границе двух фаз (вода — толуол).

Полиферрагалоидфенилсилоxаны III, IV, V, VI (табл. 1) представляют собой хрупкие стеклообразные вещества светло-коричневого цвета, растворимые в толуоле, бензole, ацетоне, CCl_4 , нерастворимые в петролейном эфире и бензине. При нагревании полимеры не плавятся до температуры полного разрушения.

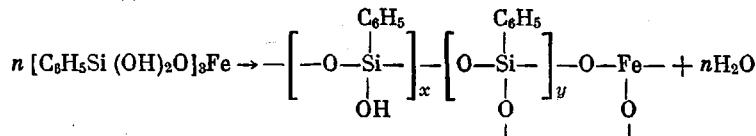
Для сравнительной характеристики были синтезированы полиферрофенилсилоxаны I и II, ранее описанные в литературе [1]. Фракционирование полимеров производили методом дробного осаждения из 10%-ных растворов в бензole бензином. Данные фракционирования приведены в табл. 1. Молекулярные веса фракций (кроме фракции 4 полимера II) определены изопиестическим методом [2].

Можно предположить, что неравномерное распределение железа по фракциям в полимерах, полученных в безводной среде, обусловлено следующими особенностями синтеза.

Процесс идет в соответствии со схемой, принятой в литературе [3]:



При нагревании *tris*- (трисилоxси) производное железа конденсируется с образованием воды:



Параллельно реакции конденсации идет гидролиз *tris*- (трисилоxси) производного железа, которое гидролитически нестабильно, и гидролиз исходных продуктов (хлорное железо, галоидфенилсилоxандиолят натрия). Содержание железа и распределение его по фракциям в полимерах II, IV и VI выше и более равномерно, чем в полимерах I, III, V, VI. Это, вероятно, можно объяснить соразмерностью скорости введения железоаммонийных квасцов со скоростью образования полимера.

В полиферрогалоидфенилсилоксанах более низкое содержание железа, чем в полиферрофенилсилоксанах, что, по-видимому, обусловлено низкой гидролитической стойкостью галоидированных фенилсилоксандиолятов натрия.

Рентгеноструктурный анализ фракций полиферофенилсилоксана II и фракций полиферромоноклорфенилсилоксана III показал, что они имеют аморфную структуру и захвата кристаллической окиси железа полимером не происходит, о чем свидетельствует отсутствие дифракционных полос на рентгенограмме *. В полимерах III—VI ИК-спектрами было подтверждено существование характеристических полос поглощения, характерных для связей

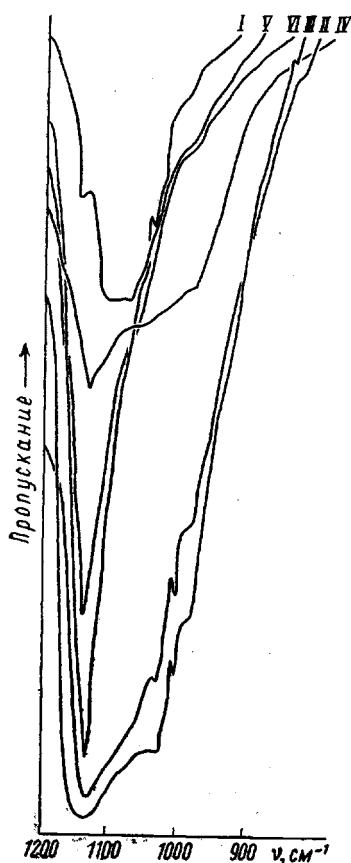
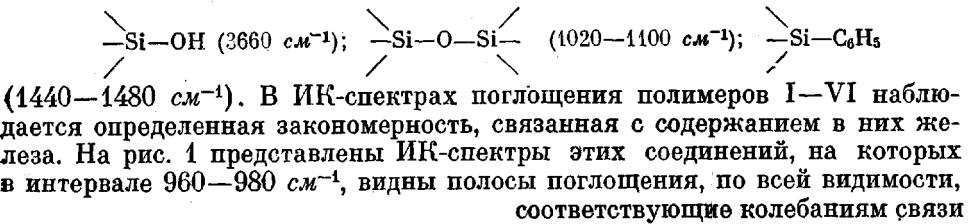


Рис. 1. Изменение ИК-спектра полиферрогалоидфенилсилоксана в зависимости от состава

---Si---O---Fe--- . На основании термических свойств, данных о растворимости и ИК-спектров полимеры I—VI имеют относительно сходную структуру. При изменении соотношения Si/Fe от 2 до 200 смещения полос на ИК-спектрах нет, но наблюдается понижение их интенсивностей.

На рис. 2 представлены термограммы полимеров IV и VI; как видно, термическая деструкция начинается в интервале температур 400—460°.

Нами была изучена гидролитическая устойчивость фракций полимеров II, IV, VI, характеристики которых представлены в табл. 2. Расщепление связи железо — кис-

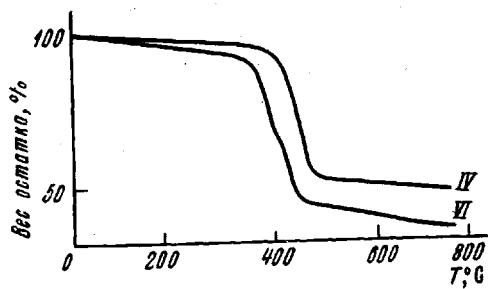


Рис. 2. Термограммы полиферрогалоидфенилсилоксанов IV и VI. Скорость подъема температуры 2,4 град/мин

лород — кремний проводили двумя методами. По первому методу гидролиз определяли на границе раздела фаз жидкость — жидкость. С целью выхода из области диффузионных процессов увеличивали скорость перемещи-

* Рентгенограммы сняты Л. Г. Елисеенко и Л. Д. Будаевой.

Таблица 1

Характеристика полиферрогалоидфенилсилоксанов

(I, II—полиферрофенилсилоксаны, III, IV—полиферрохлор-, V, VI—полиферробром-фенилсилоксаны; I, III, V—синтез в безводных условиях, II, IV, VI—гетерофазный метод)

Шифр полимера	Фракции	Найдено, %		Si/Fe	Мол. вес, тыс.	Вес фракции, г	Выход по кремнию, %
		Si	Fe				
I	Исходный полимер	19,5	3,5	11,5	4,3	22,7	88
	1	11,2	10,3	2,2	2,0	6,5	
	2	20,1	0,2	202,0	7,9	11,7	
	3	24,7	0,2	212,0	6,8	1,7	
	4	24,8	0,2	214,0	5,0	2,8	
II	Исходный полимер	17,3	5,0	6,7	5,6	45,0	55
	1	15,2	16,0	1,9	3,1	1,1	
	2	15,3	10,8	2,8	3,0	1,5	
	3	17,6	8,2	4,4	5,1	1,1	
	4	18,1	7,8	4,5	7,2	1,6	
	5	20,9	4,5	8,4	7,5	2,1	
	6	19,4	1,8	23,0	8,0	6,5	
III	Исходный полимер	13,5	1,0	24,0	1,8	25,0	82
	1	13,2	2,7	9,4	1,2	6,5	
	2	14,7	0,2	100,0	1,4	12,0	
	3	12,5	0,2	122,0	2,8	2,0	
IV	Исходный полимер	12,6	2,1	11,8	5,8	19,6	51
	1	11,8	2,0	10,6	3,0	4,5	
	2	12,0	1,8	15,0	9,4	10,0	
	3	13,5	0,3	82,0	9,8	2,0	
V	Исходный полимер	11,5	1,9	12,0	2,6	20,0	86
	1	10,3	8,4	2,4	1,3	2,7	
	2	12,2	0,3	71,0	2,9	16,5	
	3	13,0	0,2	90,0	3,5	0,5	
VI	Исходный полимер	16,4	3,2	10,5	6,1	26,2	60
	1	14,1	3,7	7,8	3,2	13,1	
	2	16,1	2,2	15,0	7,8	10,6	
	3	20,13	0,8	44,0	8,0	1,1	

Таблица 2

Характеристика полимеров, использованных для изучения гидролиза

Полимер	Фракция, №	Найдено, %					Г/Si	Мол. вес
		C	H	Si	Fe	Г*		
II	6	50,6	3,64	19,39	1,82	—	—	8000±400
IV	2	61,19	4,46	12,09	1,86	15,0	0,98	9400±500
VI	2	40,16	2,13	16,16	2,24	43,1	0,99	7800±400

* Г = Cl, Br.

вания, что сопровождалось повышением дисперсности эмульсии. С возрастанием первого и второго факторов скорость извлечения металла соответственно возрастала.

Математический анализ хода кривых (рис. 3, а) показал, что кривая зависимости скорости извлечения железа из образца полимера (y) от изменения скорости перемешивания (x) описывается уравнением логариф-

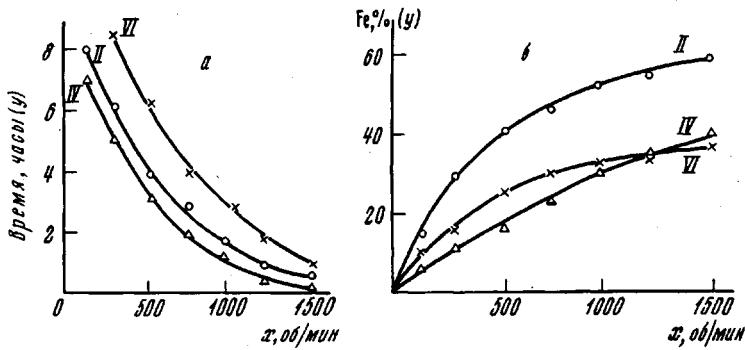


Рис. 3. Зависимость скорости полного извлечения железа (а) и извлечение железа в первые 30 сек. (б) из полимеров II, IV и VI от скорости перемешивания

мической функции $y = ax^b$ (a и b — постоянные для данного образца). При условии (которое в данном случае выполняется) $a > 0, b < 0$ кривая асимптотически приближается к осям координат. Отсюда следует, что при бесконечно большой скорости перемешивания ($x \rightarrow \infty$) скорость извлечения металла бесконечно велика и скорость гидролиза полимера обусловливается скоростью диффузионных процессов.

Для подтверждения этого вывода было составлено уравнение на основании экспериментальных данных извлечения железа из образца полимера в первые 30 сек. от изменения скорости перемешивания $y = ax^b$ при

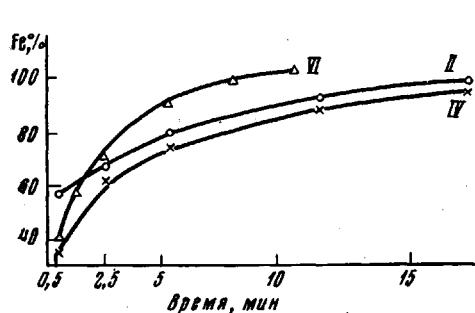


Рис. 4. Зависимость извлечения железа из образцов полимеров II, IV, VI от времени при одинаковой скорости перемешивания

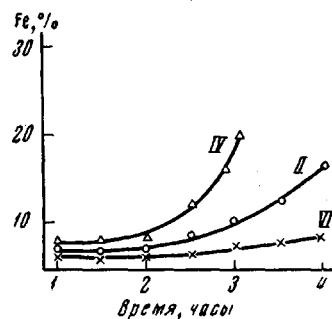


Рис. 5. Гидролитическая устойчивость полимеров II, IV и VI в зависимости от времени при 100° в системе твердое — жидкость

$a > 0$ и $b > 0$ (рис. 3, б). При бесконечно большой скорости перемешивания ($x \rightarrow \infty$) извлечение металла достигает 100% в первый момент.

Скорость извлечения металла из полимеров с хлором в органическом радикале ниже, а с бромом выше, чем в полиферрофенилсилоанах, что видно из сравнения кривых, которые описываются аналогичными уравнениями (рис. 3, 4).

По второму методу исследовали коррозионную устойчивость полимеров I, III и V. График зависимости извлечения металла при обработке

порошкообразного полимера серной кислотой от времени при 100° (рис. 5) показал, что полимер, имеющий хлор в органическом обрамлении, обладает более высоким коррозионным показателем, а бром — более низким, нежели полиферрофенилсилоксан.

Экспериментальная часть

Синтез полимеров. Полиферрофенилсилоксан III. В реакционную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 200 г сухого толуола, 7,3 г безводного хлорного железа и 32 г хлорфенилсилоксандиолят натрия. Смесь нагревали на масляной бане при $160-170^{\circ}$ в течение 20—24 час. с отбором воды в ловушку Дина-Старка.

После окончания реакции отфильтровывали NaCl , растворитель отгоняли. Полимер сушили в течение 12 час. при $150-170^{\circ}/15 \text{ мм}$.

Полиферрохлорфенилсилоксан IV. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 20 г бутанола и 100 г воды. Из капельной воронки вводили 46 г монохлорфенилтрихлорсилана, растворенного в 50 г толуола. Температуру поддерживали в интервале 20—25°. После введения монохлорфенилтрихлорсилана перемешивание продолжали 1 час, полихлорфенилсилоксан отделяли, промывали водой до нейтральной реакции. Раствор полихлорфенилсилоксана помещали в трехгорлую колбу и добавляли 7,6 г NaOH в виде 16%-ного водного раствора. В реакционную массу при 78° и перемешивании вводили по каплям 18,4 г железоаммонийных квасцов в виде 20%-ного водного раствора. После прибавления квасцов реакционную массу нагревали и перемешивали в течение 2 час. Органический слой отделяли и отмывали водой до отрицательной реакции на сульфатион. Растворитель отгоняли и полимер сушили до постоянного веса.

Полиферробромфенилсилоксан V получали по методике, аналогичной для полиферрохлорфенилсилоксана III; использовали бромфенилсилоксандиолят натрия (23 г) и хлорное железо (5,4 г).

Полиферробромфенилсилоксан VI получали аналогично полимеру IV из 60,2 г монобромфенилтрихлорсилана и 21,8 г железоаммонийных квасцов.

Монохлорфенилсилоксандиолят натрия. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, помещали 100 мл серного эфира и 200 мл воды. Из капельной воронки в течение 1 часа приливали раствор 123 г монохлорфенилтрихлорсилана в 100 мл серного эфира. Температура реакции 20—22°. После окончания реакции эфир отгоняли на водяной бане, и полихлорфенилсилоксан сушили в вакууме при $80-100^{\circ}/45 \text{ мм}$. Полихлорфенилсилоксан подвергали воздействию 20%-ного раствора NaOH в спирте (20 г) в течение 2 час. Затем спирт отгоняли на водяной бане, полученный продукт сушили в вакууме при 50—60°. Монохлорфенилсилоксандиолят натрия выделяли в виде белого хлопьевидного осадка из смеси ацетон — бензол — петролейный эфир в соотношении 1:1:3. Осадок отфильтровывали, сушили 12 час. при $40-50^{\circ}/15 \text{ мм}$. Продукт хорошо растворим в ацетоне, спирте.

Найдено: %: C 30,60; H 3,68; Cl 15,1; Si 13,7; Na 9,1. $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSi}(\text{OH})_2\text{ONa} \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$. Вычислено: %: C 30,28; H 3,70; Cl 15,11; Si 11,9; Na 9,8.

Изучение гидролитической устойчивости. Устойчивость полимеров к гидролизу определяли по относительному извлечению металла из полимера в системе 1%-ный раствор полимера в бензole — 5%-ная серная кислота.

В двухгорлой колбе, снабженной мешалкой и тахометром, перемешивали 40 мл 1%-ного раствора полимера и 40 мл 5%-ной серной кислоты. Отбор проб кислотно-водной вытяжки проводили через интервалы: первый — 30 сек., следующие — 30 сек., 1, 3, 5, 15, 30 мин. и далее через каждый час. Чтобы не нарушилось равновесие между объемами органической и водной фаз, параллельно пробе в 1 мл отбирали такое же количество раствора в толуоле. Размеры гидролизера, мешалки и температура во всех опытах постоянны. Скорость перемешивания в каждом отдельном опыте строго постоянна. Серию испытаний проводили в интервале от 150 до 1500 об/мин. Концентрацию железа в вытяжке определяли фотокалориметрически в виде сульфосилилового комплекса.

Гидролитическую стойкость в системе твердое — жидкое определяли следующим образом. Навеску порошкообразного полимера в 10 мл 5%-ной серной кислоты нагревали на кипящей водяной бане. Концентрацию железа в экстрактах отдельных проб определяли через заданные промежутки времени фотокалориметрически.

Выходы

1. Получены полиферромонохлорфенилсилоксаны и полиферромонобромфенилсилоксаны методом обменного разложения; существование связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ в этих полимерах доказано ИК-спектрами, рентгеноструктурным анализом и фракционированием.

2. Показано, что при одинаковых условиях синтеза содержание железа в полимере понижается при введении галогена в боковой органический радикал. Найдено, что в безводной среде выход полимера выше, а содержание железа и распределение его по фракциям ниже и более неравномерно, чем в полимере, полученным на границе раздела фаз.

3. При изучении гидролиза полиферрогалоидфенилсилоxанов установлено, что скорость расщепления связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ на границе раздела жидкость — жидкость определяется скоростью диффузионных процессов.

4. Введение хлора в боковой органический радикал приводит к повышению гидролитической устойчивости, введение брома — к понижению ее. Термическая деструкция полиферрогалоидфенилсилоxанов начинается в интервале температур 400—460°С.

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
4 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А ндрианов, Т. Н. Ганина, Н. Н. Соколов, Высокомолек. соед., 4, 679, 1962.
2. Б. М. Шутер, Б. Ю. Гординский, Ж. аналитич. химии, 13, 450, 1958.
3. К. А. А ндрианов, Успехи химии, 27, 1257, 1958.

SYNTHESIS AND STUDIES OF POLYFERROMONOHALOIDPHENYLSILOXANES

V. T. Bykov, T. P. Avilova, N. P. Shapkin

Summary

Polyferromonochlorphenylsiloxanes and polyferrobromophenylsiloxanes with mean ratio metal-silicon 10—20 have been synthesized by exchange decomposition of sodium chlorophenylsiloxanediolate or bromophenylsiloxanediolate with FeCl_3 and alum. Thermal and hydrolytic stability of the polymers has been studied. Polyferrochlorphenylsiloxane is more hydrolytically stable than polyferrobromophenylsiloxane. Hydrolysis occurs in diffusion kinetic region. Thermal degradation of the polymers proceeds at 400—460°С.
