

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, С. Н. Аркина, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 239.
2. И. Я. Слоним, А. И. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966, стр. 221.
3. Н. А. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, Высокомолек. соед., Б12, 323, 1970.
4. Н. А. Новиков, Диссертация, 1974.
5. А. А. Берлин, Е. Ф. Самарин, Высокомолек. соед., Б11, 530, 1969.

УДК 541.64 : 541.1'128

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИГАЛЛИЙФЕНИЛ- (ГАЛОГЕНФЕНИЛ)СИЛОКСАНОВ

Г. Я. Золотарь, А. В. Аликовский, Н. М. Кондратова,
В. Т. Быков

В литературе описано получение различных полиэлементоорганосилоксанов реакцией обменного разложения между натриевыми солями органосиланолов и хлоридами соответствующих элементов. Представлялось интересным, пользуясь этой реакцией, расширить круг соединений подобного типа за счет введения в силоксановую цепь атомов галлия [1]. Обменным разложением мононатриевых солей фенил-, хлорфенил-, бромфенил-тригидроксисиланов и хлористого галлия были синтезированы полигаллий- (ПГФС), полигаллийхлор- (ПГХФС) и полигаллийбромфенилсилоксан (ПГБФС). Выделенные полимеры представляют собой стеклоподобные вещества желтого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, диоксане, низших алифатических спиртах, бензole, CCl_4 и не плавящиеся при нагревании вплоть до температуры полного разложения. Характеристика полученных соединений и их фракций приведена в таблице.

Результаты химического анализа показывают, что отношение числа атомов кремния к галлию в полимерах и их фракциях практически не отличается от мольного соотношения исходных компонентов. С введением атомов хлора и брома в фенильный радикал наблюдается увеличение молекулярной массы полимеров и уменьшение содержания OH-групп, что указывает на большую долю поликонденсационных процессов с участием групп Si — OH. ИК-спектры ПГФС, ПГХФС, и ПГБФС, снятые на спектрофотометре UR-20 в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$, близки между собой. Интенсивная полоса поглощения с максимумами $1080-1070$ и $1020-1010 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи Si — O (циклические тетramerы), а в области $475-450 \text{ см}^{-1}$ к деформационным колебаниям связи

Si — O [2, 3]. Связь Ga—O в фрагменте $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Ga} \end{array}$ идентифицирована по максимумам при 995 (валентные колебания) и при 545 см^{-1} (деформационные колебания) [4]. Полосы поглощения в области 1425 , 1230 и 1135 см^{-1} указывают на наличие связей Si—R ($R : \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$). Кроме того, в спектрах имеются пики при 3625 см^{-1} , характерные для связи Si—OH (несвязанный гидроксил), и при 2975 , 2940 , 2880 см^{-1} , которые соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям связи $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ в группировке $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} - \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$. Последняя, вероятно, образуется из-за протекания побочной реакции аллоксисилирования $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} - \text{OH} + \end{array}$

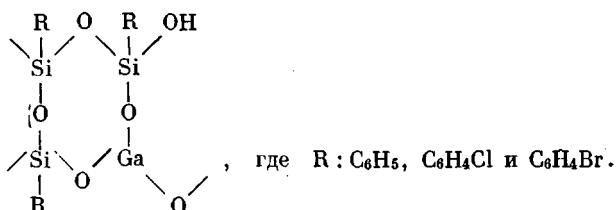
Выход и состав полимеров и их фракций

Фракция, №	Выход, %	M (эбуллиоско- пически в бен- золе)	Найдено, % *		Si Ga
			Si	Ga	
П Г Ф С					
Исходный	—	11 100	17,2	14,4	3,0
1	22,3	7200	18,9	14,8	3,2
2	28,4	9600	17,8	14,3	3,1
3	48,3	13 200	16,9	14,0	3,0
П Г Х Ф С					
Исходный	—	13 800	14,0	11,6	3,0
1	12,6	8600	12,3	11,0	2,8
2	35,7	10 000	13,5	11,3	3,0
3	50,9	16 100	14,7	11,7	3,1
П Г Б Ф С					
Исходный	—	15 200	11,9	9,2	3,2
1	18,9	7800	12,3	10,1	3,4
2	34,2	11 400	12,6	9,6	3,3
3	46,2	17 900	10,9	9,0	3,0

* Элементный состав исходных полимеров (найдено/вычислено, %): ПГФС: С 44,9/44,4; Н 3,5/3,1; ОН 4,3/—; ПГХФС: С 38,1/36,9; Н 2,9/2,2; Cl 18,4/18,2; OH 2,7/—; ПГБФС: C 31,5/30,0; H 2,7/1,8; Br 33,1/33,3; OH 2,3/—.

+ C₄H₉OH → Si—OC₄H₉ + H₂O (несколько завышенное содержание углерода в полимерах также подтверждает это предположение).

На основании результатов химического анализа полимеров, их фракционного состава, ИК-спектров, хорошей растворимости и неплавкости при нагревании можно предположить, что полученные полимеры имеют следующую формулу элементарного звена:



При сравнении характера кривых ТГА синтезированных полимеров установлено, что при замене фенильного радикала на хлор- или бромфенильный температура начала разложения образцов увеличивается от 300 до 340—350°. Во всех случаях на кривых ДТА наблюдаются экзотермические эффекты в интервале 480—540°, которые обусловлены реакцией термоокисления органических групп, связанных с кремнием. Вес образцов при этом уменьшается, и к 600° потеря в весе достигает 45—55%, что соответствует практически полному выгоранию органической части полимеров.

Гидролитическую устойчивость полимеров изучали в гетерогенной системе твердое тело — жидкость. Исследования показали, что при обработке ПГФС, ПГХФС и ПГБФС в течение 1 часа при 20° 5% HCl извлечение галлия из полимеров составляет 8,5; 7,9 и 9,7%, а при действии 15% HCl — 32,3; 26,8 и 30,5% соответственно.

Мононатриевые соли фенил-, хлорфенил- и бромфенилтригидроксисиланов получали по методикам [5, 6]. Натриевая соль фенилтригидроксисилана: найдено, %: C 36,8, H 4,6, Si 13,9, Na 11,5; $C_6H_5Si(OH)_2ONa \cdot 1,2H_2O$; вычислено, %: C 36,0, H 4,5, Si 14,0, Na 11,5. Натриевая соль хлорфенилтригидроксисилана: найдено, %: C 30,5, H 3,7, Cl 15,2, Si 12,0, Na, 9,8; $ClC_6H_4Si(OH)_2ONa \cdot 1,25H_2O$; вычислено, %: C 30,6, H 3,6, Cl 15,1, Si 11,8, Na 9,8. Натриевая соль бромфенилтригидроксисилана: найдено, %: C 25,0, H 3,6, Br 28,2; Si 10,2; Na 7,8, $BrC_6H_4Si(OH)_2ONa \cdot 1,5H_2O$; вычислено, %: C 25,3, H 3,2, Br 28,1, Si 9,9, Na 8,0.

Синтез полигаллийфенил(галоид)фенилсиликсанов. К раствору 23,95 г (0,12 моля) натриевой соли фенилтригидроксисилана в 80 г смеси бутанола с толуолом (1 : 1) добавляли 7,05 г (0,04 моля) $GaCl_3$, растворенного в 25 г смеси бутанола с толуолом. Сразу после введения $GaCl_3$ из реакционной смеси начал выпадать осадок, количество которого постепенно увеличивалось. После 4 час. перемешивания при 20° выделившийся $NaCl$ (6,9 г, 98% от теоретич.) был отделен центрифугированием. Раствор помешали в колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, и нагревали на масляной бане при 160—170° в течение 25 час. По окончании реакции (реакционная масса имела нейтральную реакцию) растворитель удаляли, а полимер сушили при 140°/15 тор по постоянного веса.

Аналогично из 35,25 г (0,15 моля) натриевой соли хлорфенилтригидроксисилана, 8,82 (0,05 моля) $GaCl_3$ был получен ПГХФС. Собрано $NaCl$ 7,9 г (97,6% от теоретич.). Так же из 42,6 г (0,15 моля) натриевой соли бромфенилтригидроксисилана, 8,82 г (0,05 моля) $GaCl_3$ был получен ПГБФС. Выделено 8,2 г $NaCl$ (96,3% от теоретич.).

Синтезированные полимеры очищали переосаждением из 10%-ных растворов в бутаноле восьмикратным объемом петролейного эфира. Фракционирование проводили с использованием этого же растворителя и осадителя.

Содержание галлия в полимерах, фракциях и солянокислых вытяжках определяли фотоколориметрически [7].

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
18 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Золотарь, А. В. Аликовский, В. Т. Быков, IV Международный симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Москва, 1975, т. II, ч. 1, стр. 105.
2. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, Кремнеэлементоорганические соединения, «Химия», 1966.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. H. Schmidbaur, Angew. Chemie, 77, 169, 1965.
5. Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Г. Я. Золотарь, Г. В. Лещева, Высокомолек. соед., B10, 425, 1968.
6. Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Г. Я. Золотарь, В. П. Маринин, Н. П. Шапкин, В. И. Бессонова, II Международный симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Бордо, 1968, стр. 32.
7. М. К. Ахмедли, Э. А. Баширов, Э. Л. Глущенко, Л. И. Зыкова, Ж. аналит. химии, 21, 1022, 1966.