

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XX

1978

№ 7

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИВАНАДИЙМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

Бессонова В. И., Панченко Е. И.

В настоящей работе исследована гетерофункциональная поликонденсация α,ω -дигидроксиполиметилфенилсилооксана ($n=10$) с изобутил- σ -ванадатом (ПВМФС I) и с триэтилсилоксидизобутооксиванадатом (ПВМФС II) в соотношении 1 : 1, а также с изобутил- σ -ванадатом в соотношении 3 : 1 (ПВМФС III). Реакцию проводили при 180–200° и остаточном давлении 20 тор. Продукты синтеза представляли собой эластичные вещества желтого цвета, растворимые в бензоле, CCl_4 и нерастворимые в диоксане, ацетоне, петролейном эфире. Полимеры I и II при нагревании переходили в вязкотекучее состояние. Данные химического анализа продуктов поликонденсации представлены в таблице.

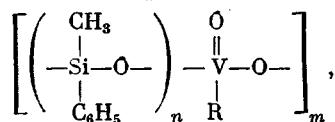
Элементный состав ПВМФС

Полимер	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
		Si	V	C	Si	V	C
I	92,4	18,17	3,14	59,38	18,47	3,36	58,60
II	93,4	19,22	2,87	58,38	19,65	2,98	58,25
III	96,6	19,95	0,99	58,29	20,15	1,02	60,35

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы ПВМФС. Максимумы пиков лежат в области выхода продуктов с молекулярной массой >4000 . Форма пиков характеризует малую полидисперсность полимеров.

В ИК-спектрах полимеров, снятых в CCl_4 , имеется полоса поглощения при 910 cm^{-1} , соответствующая фрагменту $Si—O—V$. В спектрах полимеров I и II валентные колебания $Si—O—Si$ проявляются в области 1090 – 1020 cm^{-1} , что характерно для открытых силоксановых цепей [1], а для полимера III соответствующая полоса поглощения лежит в области 1100 – 1040 cm^{-1} .

Основываясь на вышеизложенном, для полученных ПВМФС можно предположить следующую структуру элементарного звена:



где $R = -iso-OC_4H_9$ (I); $-OSi(C_2H_5)_3$ (II) и $\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -O-Si- \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \right)_n$ (III)

Исследование гидролитической устойчивости ПВМФС в гетерогенной системе жидкость – жидкость показало (рис. 2), что степень извлечения V^{5+} из полимеров возрастает с увеличением концентрации кислоты, зави-

сит от характера обрамляющих групп у атома ванадия и структуры полимеров. ПВМФС проявляют несколько большую гидролитическую стабильность по сравнению с полиметаллооргансилоксанами, содержащими в цепи атомы Al, Ti и Zr [2].

Была исследована термическая устойчивость ПВМФС. Полимеры I, II линейной структуры начинают претерпевать термоокислительную деструкцию при 270–280°, а полимер III — при 310°. При 480–520° потеря в весе образцов соответствует практически полному выгоранию их органической

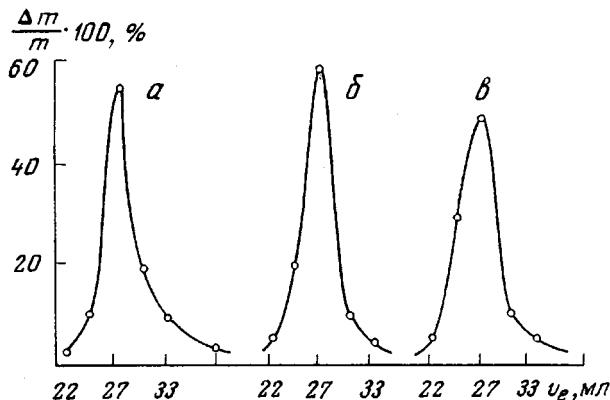


Рис. 1. Гель-хроматограммы ПВМФС: а – I, б – II, в – III

части. На кривых ДТА всех полимеров наблюдаются два интенсивных экзотермических пика с максимумами при 340 и 410 (I), 360 и 430 (II), 390 и 480° (III). Эти пики указывают на окисление метильных и фенильных радикалов соответственно. Экзо-эффекты сопровождаются значительной потерей веса образцов (55–60%). По устойчивости к термоокислительной деструкции ПВМФС можно расположить в ряд I < II < III.

Получение поливанадийметилфенилсилоксанов. 2,86 г изобутил-*o*-ванадата (n_D^{20} 1,4887) и 13,7 г α,ω -дигидроксиполиметилфенилсилоксана [3] (содержание OH-групп 2,5%; $n=10$) конденсировали в роторном испарителе при 180–200° и остаточном давлении 20 torr в течение 8 час. За ходом поликонденсации следили по изменению удельной вязкости системы. Получено 15,3 г I. В аналогичных условиях из 2,17 г триэтилсилоксидизобутиксива и ацетата (n_D^{20} 1,4825) [4] и 8,6 г олигомера получено 9,8 г II. Аналогично при времени поликонденсации 22 часа из 0,93 г изобутил-*o*-ванадата и 13,3 г олигомера получено 13,8 г III. Продукты реакции очищали перекристаллизацией из бензольных растворов. Гель-хроматограммы были сняты на сополимере стирола с 4% дивинилбензола. Фракции по 3 мл в бензole высушивали при 90° и определяли вес сухого остатка.

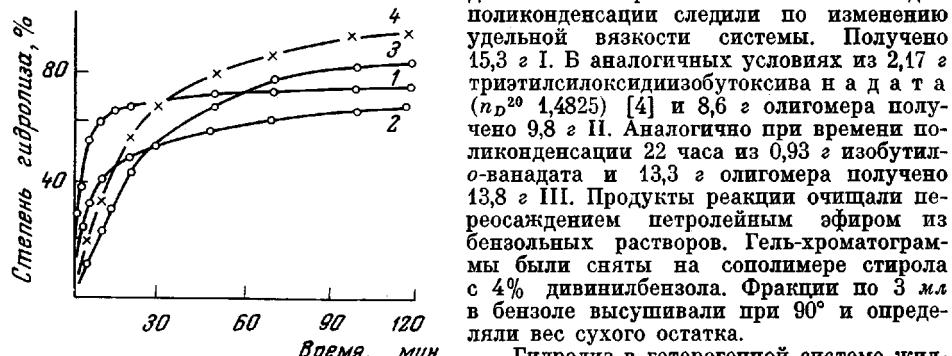


Рис. 2. Гидролиз ПВМФС: 1 – I; 2 – II; 3, 4 – III; 1–3 – гидролиз 5%-ной, 4 – 10%-ной H_2SO_4

водного слоя отбирали пробы по 1 мл, в которых определяли ванадий колориметрически в виде фосфорванадатовольфрамового комплекса.

Термическую устойчивость полимеров исследовали на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин.

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
31 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

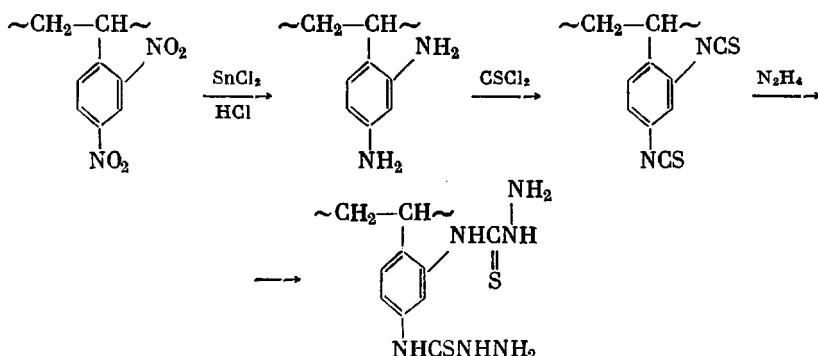
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Т. П. Авилова, А. В. Угленко, Н. П. Шапкин, Г. Я. Золотарь, В. И. Бессонова, В. П. Маринин, В. Я. Шапкина, Сб. Физико-химические методы исследования и анализа солей, минералов, сплавов, ч. I, Изд-во АН СССР, Владивосток, 1972, стр. 163.
- А. А. Жданов, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1967.
- В. И. Бессонова, Т. П. Авилова, В. Т. Быков, V Международный конгресс по металлоорганической химии, Тезисы докладов, Москва, 1971, т. 2, стр. 230.

УДК 541.64:542.954

2,4-ДИЗОТИОЦИАНАТОПОЛИСТИРОЛ И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Барба Н. А., Шукла Р. К., Неделко М. С.

В литературе отсутствуют сведения по синтезу и исследованию 2,4-дизотиоцианатополистирола, хотя такой полимер мог бы найти применение наряду с 4-поливинилфенилизотиоцианатом при синтезе полимерных реагентов на альдегиды и кетоны [1], ионитов и т. д. Синтез 2,4-дизотиоцианатополистирола и некоторые его полимераналогичные превращения проводили по схеме



В качестве исходного продукта использовали поли-2,4-динитрополистирол, полученный полимеризацией 2,4-динитrostирола [2], или 2,4-динитрополистирол, синтезированный нитрованием полистирола [3]. Восстановление проводили металлическим оловом в среде концентрированной соляной кислоты при перемешивании и повышенной температуре (120–125°) в течение 5 час. На 2 г полимера использовали 9,2 г Sn и 40 мл HCl; 2,4-диаминополистирол (ДАП) в виде оловянного комплекса после охлаждения выделяли фильтрацией. Попытки получить 2,4-диаминополистирол в свободном состоянии были безуспешны, так как удаление металла, связанного в виде комплекса, при обработке щелочью затруднено из-за растворимости полимера в воде. Из сравнения интенсивностей полос поглощения нитрогрупп (1360, 1530 см⁻¹) и бензольного кольца (1600 см⁻¹) установили, что степень превращения нитрогрупп превышала 85%; такое заключение подтвердилось высоким содержанием серы в полимере после его обработки тиофосгеном.

К смеси полученного комплекса ДАП (3,4 г), 20 мл воды и 2,6 г тиофосгена, нагретой до 50–60°, прибавляли небольшими порциями 5 г бикарбоната натрия, затем продолжали перемешивание еще 30 мин. (в случае ДАП, полученного на основе ПС реакцию проводили 1,5 часа). Очи-