Том VIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1966 № 5

УДК 678.01:53+678.84

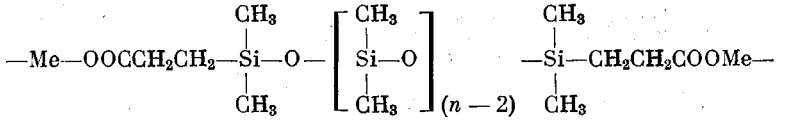
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВУХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Э. А. Кашутина, В. Ю. Левин

В последнее время синтезировано большое количество линейных и разветвленных кремнийорганических полимеров, содержащих в цепи, кроме атомов кремния и кислорода, атомы титана [1], алюминия [2], железа [3] и некоторых других металлов [4—6].

Исследования физических свойств полиметаллоорганосилоксанов [7—8] показывают, что группировка Si — O — Me, находящаяся в основной полимерной цепи, резко изменяет некоторые свойства полиметаллоорганосилоксанов.

Для нас представляло интерес исследовать свойства полиметаллоорганосилоксанов, в которых атомы металла включены в полимерную цепь следующим образом:



Для исследования были взяты полимеры, содержащие в основной цепи атомы цинка, кобальта, кадмия, меди, кальция, а также двух- и четырехвалентного олова с различным отношением n числа атомов кремния к числу атомов металла (от 23 до 105).

Молекулярные веса полимеров, определенные в лаборатории В. Н. Цветкова (ИВС АН СССР) методами газовой осмометрии и по коэффициенту диффузии, находятся в пределах 8000—14 000.

Как показали исследования, свойства полимеров заметно зависят от величин n, т. е. от расстояния между атомами металла в цепи. Так, полимеры, содержащие цинк или кобальт, при $n = 105$ представляют собой жидкости, вязкость которых намного ниже вязкости полимеров, содержащих те же атомы, но при значении n, равном 23.

При всех значениях n и для всех изученных металлов полимеры сохраняют полную растворимость в толуоле и ксилоле. Однако скорость растворения меняется, снижаясь с уменьшением значения n.

Термомеханические исследования полимеров показывают, что их свойства заметно отличаются от свойств полидиметилсилоксана, что выражается в зависимости температуры текучести от значения n.

Исследования термомеханических свойств проводили на установке, описанной в работе [9] (температура повышалась со скоростью 2 *град/мин*; непрерывно действовавшее напряжение равнялось 0,25 *кГ/см*^{2}).

На рис. 1 приведены термомеханические кривые полимеров, содержащих в основной цепи атомы цинка; на рис. 2 для сравнения приведены термомеханические кривые полидиметилсилоксана.

Из рис. 1 видно, что полимер, содержащий между атомами металла 23 атома кремния ($n = 23$), размягчается примерно при —10°. С увеличе-

нием расстояния между атомами цинка температура текучести понижается и при $n = 105$ достигает —50°, т. е. температуры плавления полидиметилсилоксана.

Как следует из рис. 2, в исследованном диапазоне молекулярных весов полидиметилсилоксан застекловывается примерно при —110°, а в закристаллизованном состоянии плавится при температуре около —50°. Термомеханические кривые полимеров, содержащих атомы кобальта с 30, 75

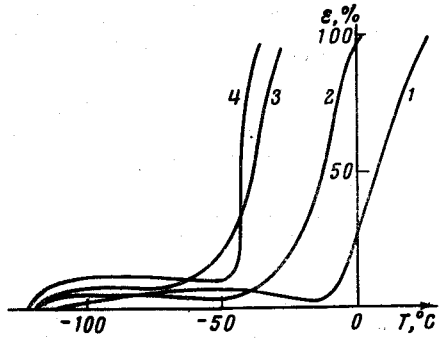


Рис. 1

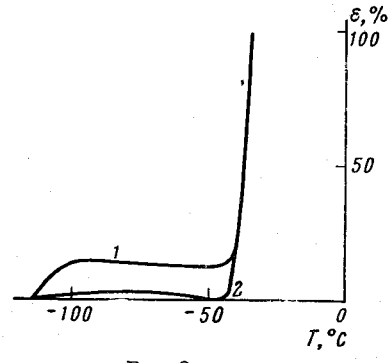


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые полиметаллоорганосилоксанов, содержащих атомы цинка:

1 — $n = 23$, *2* — $n = 31$, *3* — $n = 60$, *4* — $n = 105$

Рис. 2. Термомеханические кривые полидиметилсилоксана:

1 — быстрое охлаждение, *2* — медленное охлаждение, мол. вес. 10 000, 400 000

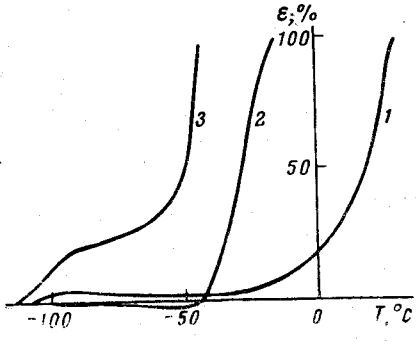


Рис. 3

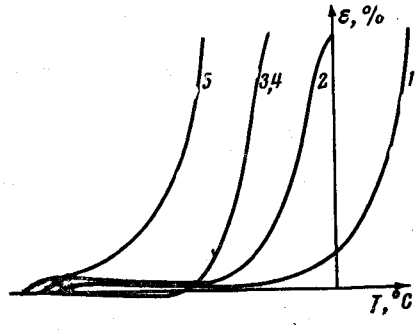


Рис. 4

Рис. 3. Термохимические кривые полиметаллоорганосилоксанов, содержащих атомы кобальта:

1 — $n = 30$, *2* — $n = 75$, *3* — $n = 105$

Рис. 4. Термомеханические кривые полиметаллоорганосилоксанов, содержащих различные металлы:

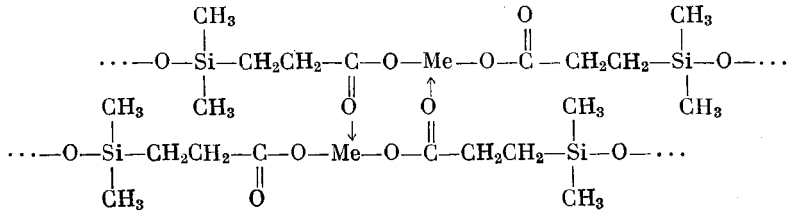
1 — кобальт, *2* — цинк, *3* — свинец, *4* — кальций, *5* — кадмий

и 105 атомами кремния между ними, приведены на рис. 3. Термомеханические кривые для полимера с $n = 105$ и для полидиметилсилоксана оказываются сходными.

Примерно аналогичная картина наблюдается при термомеханическом исследовании полимеров, содержащих другие металлы. Следует отметить, что существенное влияние на температуру текучести оказывает природа металла, включенного в силоксановую цепь. На рис. 4 представлены термомеханические кривые исследованных полимеров, содержащих в цепи атомы кобальта, цинка, свинца, кальция и кадмия с $n = 30$.

Аномально высокие температуры текучести исследованных полиметаллоорганосилоксанов, а также их высокая вязкость по сравнению с вяз-

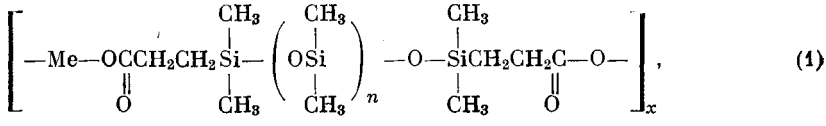
костью полидиметилсилоксана близкого молекулярного веса, позволяют предполагать, что между цепными макромолекулами исследованных полиметаллоорганосилоксанов возникают дополнительные координационные связи по возможной схеме:



Если исходить из возможности образования координационных связей между полимерными цепями и их влияния на термомеханические свойства полимеров, то исследованные нами металлы можно расположить в следующий ряд в порядке убывания сил межмолекулярного взаимодействия, обусловливаемых этими связями:

$$Co > Zn > Pb;\ Ca > Cd.$$

Данные элементарного анализа для ряда соединений общей формулы:



(1)

приведенные в таблице, показывают, что для полимеров, термомеханические кривые которых приведены на рис. 4, отношение Si : Me примерно одинаково, т. е. различие в поведении этих полимеров обусловлено различием прочности образующихся координационных связей.

Данные элементарного анализа для ряда соединений общей формулы (1)

Me	n	C		H		Me		SiO_2 + MeO		Si : Me	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Co	31	33,23 33,15	32,84	8,02 7,74	7,88	1,87 1,82	2,23	77,59 77,52	78,1	33:0,84 33:0,82	33:1
Zn	31	33,34 33,19	32,74	7,97	7,86	—	—	—	—	—	—
Cd	31	32,69 32,54	32,17	7,96 7,91	7,72	4,38 3,77	4,18	78,71 78,01	78,5	33:1,05 33:0,90	33:1
Pb	28	30,84 30,91	30,93	7,40 7,36	7,39	7,39 7,70	8,10	78,35 78,68	79,1	30:0,91 30:0,95	30:1
Ca	28	33,29 33,28	33,13	8,05 7,98	7,92	1,48	1,67	77,42	77,6	30:0,89	30:1

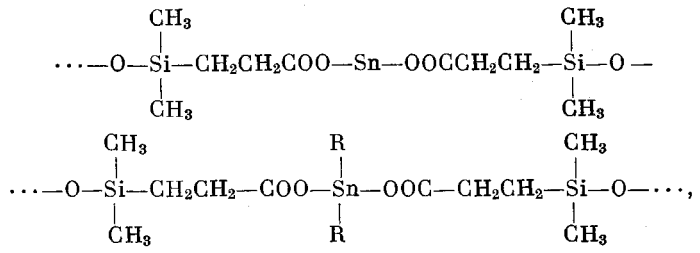
Имеющиеся в литературе данные о прочности комплексных производных различных β-дикетонов с двухвалентными четырехкоординационными металлами [10] позволяют составить ряд, определяющий устойчивость комплексов:

$$\ldots Co > Zn > Pb > \ldots > Cd > \ldots > Ca$$

Эти данные удовлетворительно согласуются с полученными нами результатами, несмотря на некоторую разницу в характере координационных связей.

При увеличении расстояния между атомами металла в полимерной цепи влияние координационных связей снижается, и изученные нами полимеры приближаются по своим свойствам к линейным полидиметилсилоксанам.

В пользу предположения о наличии координационных связей свидетельствуют результаты исследования полимеров, содержащих в основной цепи двух- и четырехвалентное олово и имеющих следующие структуры:



где R — CH_3 или C_4H_9. В случае полимеров с двухвалентным оловом заметных отклонений от поведения ранее упомянутых полиметаллоорганосилоксанов не наблюдается. В случае же полимеров, содержащих в основной цепи атомы четырехвалентного олова, было установлено, что такие полимеры, в отличие от предыдущих, ведут себя как обычные полидиметилсилоксановые жидкости и имеют температуру течения —100° (рис. 5).

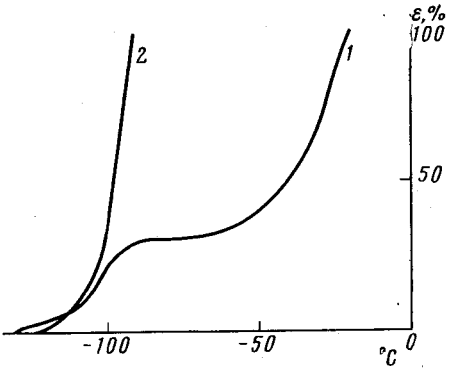


Рис. 5. Термомеханические кривые полиметаллоорганосилоксанов, содержащих атомы олова, $n = 21$:
1 — двухвалентное олово, 2 — четырехвалентное олово

Таким образом, наличие в полимерной цепи атома металла, способного к образованию координационной связи, приводит к ряду изменений в свойствах полимера, в то время как для полимера, у которого образование координационных связей затруднено по стерическим соображениям, существенных изменений термомеханических свойств не наблюдается.

Выводы

1. Изучены термомеханические свойства полимеров, содержащих в силоксановой цепи атомы металлов.

2. Показано, что включение в основную полимерную цепь атомов металла, способных к образованию координационных связей, существенно изменяет термомеханические свойства полимеров.

3. Отмечено влияние вида атомов металла на температуру текучести полимеров. Исследованные металлы можно расположить в ряд по прочности образуемых ими координационных связей:

$$Co > Zn > Pb; \quad Ca > Cd$$

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 22 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Успехи химии, 27, 1257, 1958.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 1760.
3. К. А. Андрианов, Г. Н. Ганина, Н. Н. Соколов, Высокомолек. соед., 4, 678, 1962.
4. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 1590.
5. Э. З. Аснович, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 4, 216, 1962.
6. С. Н. Борисов, И. Г. Свиридова, Высокомолек. соед., 3, 1961, 50.
7. H. Márk, F. Eirich, Химия и технол. полимеров, 1961, № 3, 16.
8. К. А. Андрианов, Успехи химии, 26, 895, 1957.
9. Б. Л. Цетлин, В. В. Кочкин, Н. А. Великовская, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
10. G. Van Wistert, W. C. Fernelius, A. Duglas, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2736, 1953.

THERMOMECHANICAL STUDY OF POLYORGANOMETALLIC SILOXANES CONTAINING BIVALENT METALS

K. A. Andrianov, G. L. Slonimskii, A. A. Zhdanov, E. A. Kashutina, V. Yu. Levin

Summary

Studying thermomechanical properties of polyorganometallic siloxanes with atoms of bivalent metals in polymer chains it was shown that their flow temperature depends on the distance between the metal atoms and on the nature of the metal.