

УДК 678.01:54:678.84

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ  
ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА С СОЕДИНЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА**

**Т. Н. Плиев, Н. Д. Зубкова, Ю. И. Турский,  
А. И. Динцес**

В литературе имеются сообщения об использовании соединений железа, в частности солей карбоновых кислот, алкоголятов, внутримолекулярных соединений (ацетилацетонатов), комплексов с капролактамом, в качестве катализаторов отверждения силоксановых смол и лаков [1—13], компонентов систем, вызывающих вулканизацию кремнийорганических эластомеров при комнатной температуре [14—16], катализаторов конденсации окси- и алкоксисилоксанов [17, 18], стабилизаторов кремнийорганических смазок, жидкостей [19—22] и эластомеров [23, 24]. В качестве стабилизаторов полиорганосилоксановых жидкостей запатентованы соли Fe, Co, Ni, Cu и различных карбоновых кислот [25—28]. Однако практическое применение их ограничивается малой растворимостью в силоксановых жидкостях. Проведены исследования по применению ряда ионов металлов в виде хелатных соединений с аминами [20, 29]. В поисках более совершенных методов стабилизации силоксановых жидкостей были предложены растворимые комплексы церия, образующиеся с участием метилгидросилоксана [30]. Заключения, сделанные в [30] о химии процесса, предполагают взаимодействие основного ацетилацетоната церия с гидридной группой силоксана с образованием аддукта, включающего связь —Ce—O—Si—, который затем реагирует со стабилизируемым силоксаном при повышенной температуре и аэрации воздухом. Прямых экспериментальных данных, подтверждающих предполагаемый механизм взаимодействия, авторы не приводятся. Отсутствуют также данные о механизме стабилизации полидиметилсилоксанов соединениями железа и о возможных химических взаимодействиях в этой системе.

В серии работ Андрианова и сотр. [31—38] проведены исследования по синтезу и изучению физико-химических свойств полиорганосилоксанов и показано влияние металлов (Al, Ti, Sn) на термостойкость полимеров. Изучен вопрос [37] о влиянии микродобавок соединений титана и железа на процесс термодеструкции полидиметилсилоксана в вакууме. Основываясь на макроскопических характеристиках процесса термодеструкции, авторы [37] сделали вывод, что положительное влияние добавок указанных соединений металлов на термодеструкцию полидиметилсилоксана обусловлено их взаимодействием с цепями макромолекул полимера с образованием в процессе термодеструкции нового термостойкого высокомолекулярного соединения с гетероатомами в силоксановой цепи.

Исследования, проведенные нами ранее [19] по стабилизации полисилоксановых жидкостей органическими солями железа, позволили высказать предположение, что при высоких температурах и в присутствии воздуха происходит химическое взаимодействие солей с жидкостью с образованием железокремнийорганического соединения, которое и оказывает стабилизирующее действие в процессе термоокисления силоксана.

В соответствии с проблемой термоокислительной стабилизации полисилоксанов, а также определения оптимальных путей синтеза эффективной стабилизирующей присадки на основе полидиметилсилоксанов и солей железа и карбоновых кислот представлялось интересным получить прямые экспериментальные данные о молекулярном механизме взаимодействия полидиметилсилоксана с соединениями железа.

В настоящей работе на основании ИК-спектров и других физико-химических данных проведено исследование взаимодействия макромолекул полидиметилсилоксана ПМС-20 с солями железа и карбоновых кислот (капроатом, валератом и изовалератом железа), показавшими высокое ингибирующее действие на процесс термоокислительной деструкции полидиметилсилоксановых жидкостей.

## Экспериментальная часть и результаты

Соли железа и карбоновых кислот получали реакцией обменного разложения из натриевых солей соответствующих кислот и водного раствора хлорного железа.

В качестве силоксановой жидкости использовали полидиметилсилоксан ПМС-20, имеющий следующие характеристики:  $d_4^{20}$  0,9572,  $n_D^{20}$  1,4020, т. кип.— выше 120°/1 мм, вязкость при 20°—19 сст, содержание кремния — 37,5%.

Соли железа и карбоновых кислот добавляли к жидкости ПМС-20 при 240—280° и непрерывном контакте с воздухом. В этих условиях происходит взаимодействие исходных реагентов, которое сопровождается частичным окислением жидкости с образованием летучих продуктов реакции и повышением вязкости жидкости.

Зависимость изменения вязкости от условий процесса (температуры, продолжительности реакции и количества добавляемой соли) представлена на рис. 1. С повышением температуры выше 240° резкое увеличение вязкости наблюдается уже через 4,5 часа после начала реакции. Более

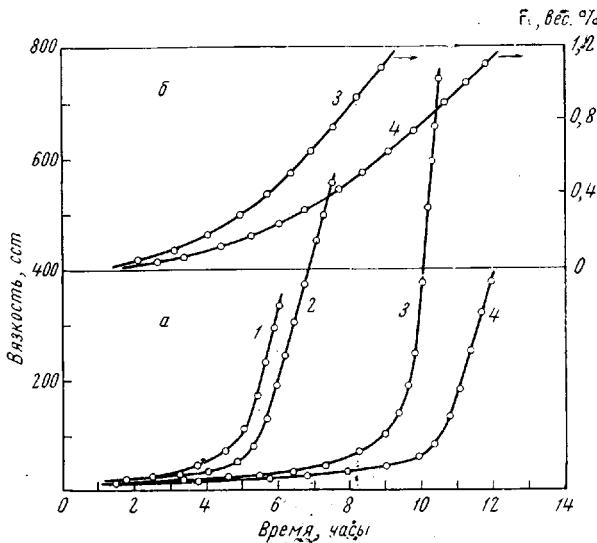


Рис. 1. Изменения вязкости концентрированных растворов (а) и содержания в них железа (б) в процессе взаимодействия капроата железа с ПМС-20:

1 — 280; 2 — 260; 3, 4 — 240°

интенсивное нарастание вязкости происходит также с увеличением количества добавляемой соли (рис. 1, а). Например, через 9 час. после начала реакции в образце жидкости с содержанием железа 1,14% вязкость увеличилась до 100 сст (рис. 1, кривая 3а), а за то же время реакции раствор с 0,6% Fe имел вязкость всего 37 сст (кривая 4а). Реакция считается законченной при увеличении вязкости до 200—300 сст.

В результате реакции образуется железокремнийорганическое соединение в виде концентрированного раствора в полидиметилсилоксановой жидкости; этот раствор — прозрачная жидкость темно-красного цвета с содержанием железа 0,25—0,85%. Полученное соединение может быть выделено из раствора методом адсорбционной хроматографии на силикагеле марки АСК. Разделение на силикагеле проходит с выделением двух фракций, из которых только в первой, элюируемой  $CCl_4$ , обнаруживается присутствие железа. В табл. 1 представлены данные по выходу и элементарному составу полученных фракций; для сопоставления приведен элементарный состав исходной жидкости ПМС-20.

Содержание железа в образующемся соединении определяется его содержанием в исходном растворе. Введение железа в макромолекулу ПМС-20 приводит к изменению относительного содержания Si и C. Отно-

Таблица 1

Элементарный состав присадок, полученных на основе солей железа и карбоновых кислот и ПМС-20 и выделенных из концентрированных растворов присадок в ПМС-20 методом адсорбционной хроматографии

Исходные вещества	Содержание железа в концентрированном растворе, вес. %	Фракция, элюированная $\text{CCl}_4$					Выход фракции, элинированной бензином, вес. %	
		выход, %	найдено, %					
			Fe	C	H	Si	Si/C	
Капроат железа	0,25	15,0	1,60	31,80	7,87	46,7	1,46	82,6
То же	0,61	16,7	3,65	30,90	7,65	—	—	81,6
Изовалерат железа	0,85	18,5	4,40	30,52	7,66	—	—	78,4
Валерат железа	0,55	17,3	3,10	26,68	6,71	—	—	79,5
Жидкость ПМС-20	—	—	—	34,00	8,50	37,4	1,10	—

шение содержания кремния и углерода в присадке, в сравнении с исходной жидкостью ПМС-20, увеличивается от 1,10 до 1,46.

Вторая фракция, выход которой составляет в среднем 80%, относится по данным ИК-спектров к непрореагировавшей части силоксана; вязкость ее возрастает до 50  $cst$  при 20°.

Анализ летучих продуктов, образующихся при взаимодействии ПМС-20 и капроата железа, показал, что они содержат капроновую кислоту.

После удаления растворителя из первой фракции выделенное соединение представляет собой вязкую темно-красную массу, не стабильную при хранении в отсутствие растворителя. Свежевыделенное соединение хорошо растворяется во всех органических растворителях и в полисилоксанных жидкостях при комнатной температуре. Изучение стабилизирующей активности чистой присадки в процессе термоокислительной деструкции полидиметилсилоксановой жидкости ПМС-100 показало, что индивидуальная присадка ингибирует процесс термоокисления полимера также эффективно, как и концентрированный раствор ее в ПМС-20 или исследованные соли железа. Соответствующие данные, полученные при эквивалентном содержании железа в ингибируемой системе, приведены в табл. 2. Как видно из этих данных, при добавлении в полидиметилсилоксан ПМС-100 синтезированной присадки термоокислительная стабильность полимера при 300° возрастает в 256—267 раз.

Таблица 2

Стабилизирующее действие различных железосодержащих соединений на полидиметилсилоксановую жидкость ПМС-100 в процессе термоокислительной деструкции при 300°

Система	Содержание железа в добавляемой присадке, %	Количество добавляемой присадки, %	Содержание железа в системе, %	Время гелобразования, часы
ПМС-100	—	—	—	3
ПМС-100 + капроат железа	15	0,15	0,022	788
ПМС-100 + концентрированный раствор присадки в ПМС-200	0,76	2,90	0,022	767
ПМС-100 + чистое железокремнийорганическое соединение	4,40	0,50	0,022	802

С целью изучения молекулярного механизма взаимодействия ПМС-20 с соединениями железа целесообразно было исследовать последовательно ИК-спектры исходных веществ (ПМС-20, кислот и солей железа) и продуктов их взаимодействия. ИК-спектры были получены на двухлучевом ИК-спектрометре UR-20, в диапазоне частот 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  и с призмами из KBr, NaCl и LiF. Кристаллические вещества (капроат и изовалерат

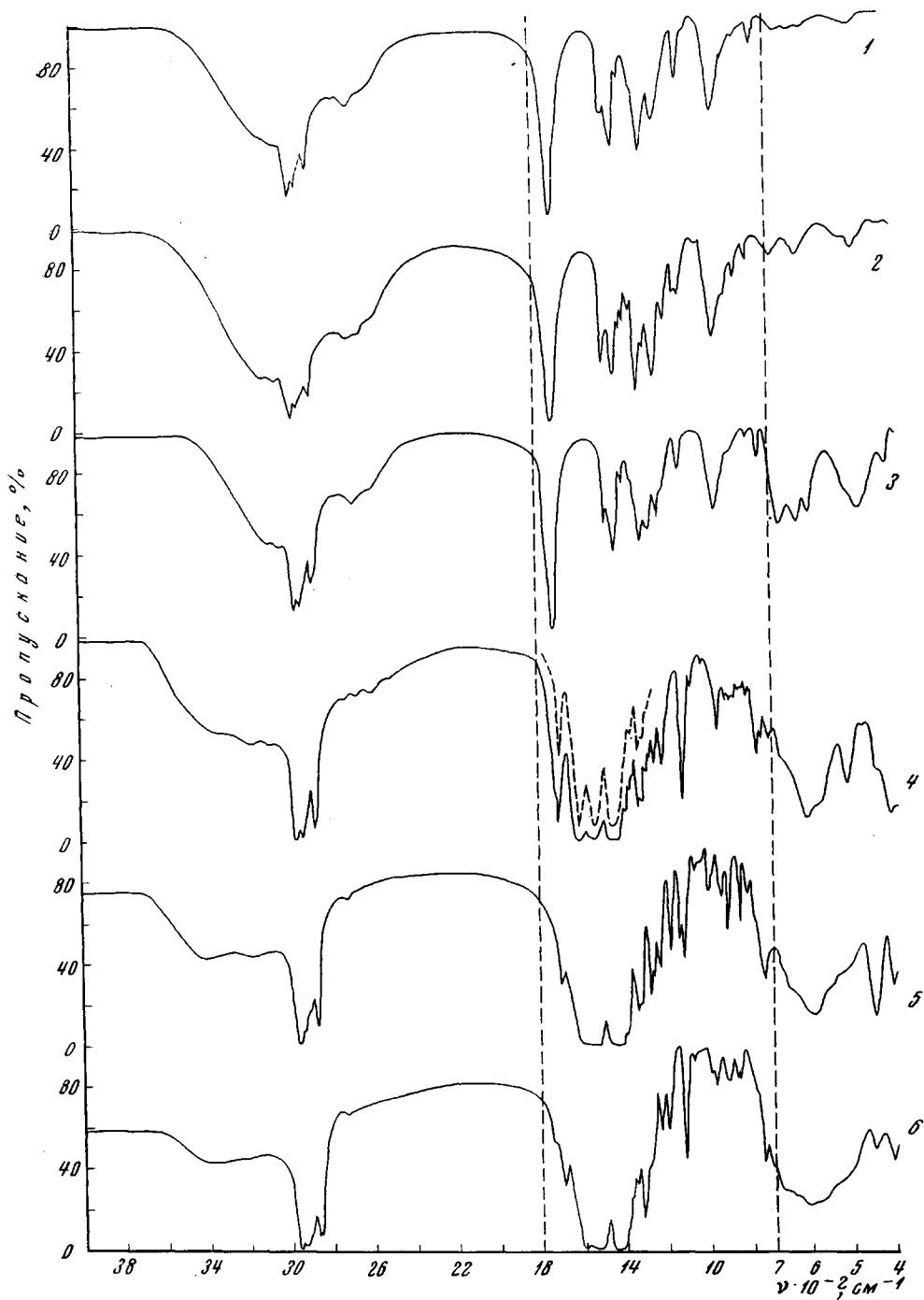


Рис. 2. ИК-спектры:

1 — валериановая; 2 — изовалериановая; 3 — капроновая кислоты; 4, 5 и 6 — соли этих кислот и железа соответственно

железа) изучали в виде таблеток с КВг, жидкые вещества (ПМС-20 и кислоты) — в чистом виде. Продукт взаимодействия ПМС-20 и солей железа изучали в двух видах: в виде концентрированного раствора в ПМС-20 и в чистом виде. В последнем случае продукт является мягким каучуко-подобным полимером; образец в этом случае располагали между двумя

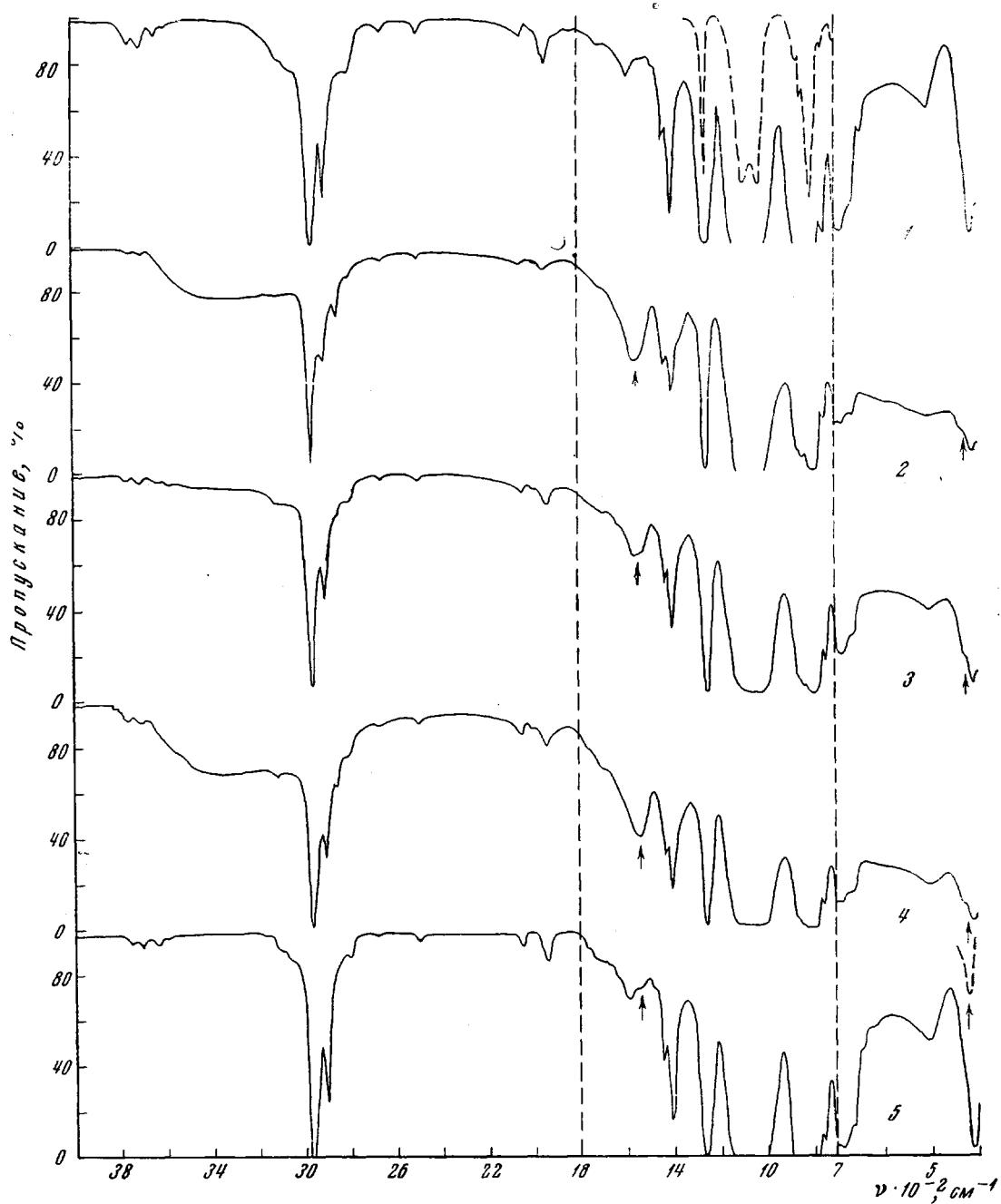


Рис. 3. ИК-спектры ПМС-20 (1) и продуктов взаимодействия ПМС-20 с валератом (2), изовалератом (3) и капроатом (4) железа, выделенных на хроматографической колонке; 5 — 5,5%-ный раствор продукта взаимодействия ПМС-20 и капроата железа в ПМС-20. Сплошные линии — без дифференциальной, пунктирная — с дифференциальной записью

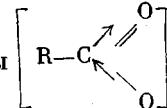
полированными пластинками из КВг. Аналогичным образом готовили образец из валерата железа, представляющего собой вязкую пластиичную массу. Полученные ИК-спектры приведены на рис. 2 и 3.

Корреляция колебательных частот карбоновых кислот с соответствующими характеристическими колебаниями атомных групп основана на том,

что ИК-спектр состоит из колебаний алифатической части молекулы ( $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группы) и колебаний, локализованных в карбонильной группе [39]. Главной характеристикой карбоксильной группы является совокупность из пяти характеристических колебаний: а) валентные колебания  $\text{O}-\text{H}$ ; б) валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$ ; в) валентные колебания  $\text{C}-\text{O}$ ;

г) деформационные колебания угла  и др. неплоскостные деформационные колебания водородных атомов  $\text{OH}$ -группы. Вследствие образования сильной водородной связи в димеризованных молекулах карбоновых кислот полоса валентных колебаний связей  $\text{O}-\text{H}$  испытывает значительный сдвиг в низкочастотную область по сравнению с частотой мономерной  $\text{OH}$ -группы, перекрывая своим низкочастотным крылом полосы валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$  (рис. 2). Заметный низкочастотный сдвиг испытывает также характеристическая полоса валентных колебаний группы  $\text{C}=\text{O}$ : для исследованных жидких карбоновых кислот  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  составляет  $1710-1712 \text{ см}^{-1}$ . Отнесение других главных характеристических частот ИК-спектров валериановой, изовалериановой и капроновой кислот к соответствующим типам нормальных колебаний:  $735 \text{ см}^{-1}$  — маятниковые колебания группы  $\text{CH}_2$ ;  $940 \text{ см}^{-1}$  — неплоскостные деформационные колебания группы  $\text{OH}$ ;  $1220-1320 \text{ см}^{-1}$  — валентные колебания  $\text{C}-\text{O}$  и деформационные колебания  $\text{OH}$ -группы в димерах, связанные с валентными колебаниями  $\text{C}-\text{O}$ ;  $1430 \text{ см}^{-1}$  — деформационные колебания группы  $\text{CH}_2$ , расположенной рядом с  $\text{COOH}$ ;  $1465 \text{ см}^{-1}$  — ножничные колебания  $\text{CH}_2$ -групп и антисимметричные деформационные колебания  $\text{CH}_3$ -групп;  $2865 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{\text{sCH}_2}$ ;  $2880 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{\text{sCH}_3}$ ;  $2935 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{\text{asCH}_2}$ ;  $2965 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{\text{asCH}_3}$ . Эффект изомерии в случае валериановой и изовалериановой кислот наиболее ярко проявляется в виде дублета  $1370$  и  $1390 \text{ см}^{-1}$ , характеризующего гем-диметильную группу изокислоты.

При переходе от карбоновой кислоты к ее соли колебания алифатической части молекулы изменяются незначительно, тогда как колебания карбонильной группы при переходе  $\text{COOH} \rightarrow \text{COOM}$  ( $\text{M}$  — металл) претерпевают коренные изменения. Эти изменения являются следствием обра-

зования ионизированной карбоксильной группы , в которой

оба атома кислорода структурно становятся равноценными [40]. Соответственно в молекуле соли (или в диссоциированной кислоте) присутствуют две спектроскопические эквивалентные углерод-кислородные связи. Образование ионизированной группы  $\text{COO}^-$  сопровождается исчезновением частоты валентных колебаний карбонильной группы при  $1712 \text{ см}^{-1}$  и появлением новых характеристических полос в интервалах частот  $1400-1300$  и  $1610-1550 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих симметричным и антисимметричным колебаниям  $\text{COO}^-$  (рис. 2).

В соответствии с химическим строением ионизированную карбоксильную группу можно рассматривать как нелинейную трехатомную молекулу типа  $\text{XY}_2$ . Эта группа характеризуется тремя фундаментальными колебаниями: симметричным валентным колебанием ( $\omega_1$ ), антисимметричным валентным колебанием ( $\omega_2$ ) и деформационным колебанием ( $\omega_3$ ). Значения соответствующих частот для трех исследованных солей железа расположены в интервалах:  $\omega_1 = 1400-1450$ ,  $\omega_2 = 1530-1600$  и  $\omega_3 = 800-900 \text{ см}^{-1}$ . Аналогичные интервалы волновых чисел были найдены для других металлоизводных карбоновых кислот [41]. Полоса антисимметричных колебаний, приводящих к большему изменению дипольного момента, обладает большей интенсивностью по сравнению с полосой симметричных колебаний. Полоса  $\omega_3$ , связанная с деформацией угла, обладает малой интенсивностью.

Полосы симметричных и антисимметричных колебаний  $\text{COO}^-$  являются главными характеристическими полосами ионизированной карбоксильной группы, поэтому они представляют наибольший интерес при идентификации группы  $\text{COO}^-$ .

Следует отметить, что в интервале частот  $1440 - 1600 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах всех трех солей железа наблюдаются три характеристические полосы:  $1440$ ,  $1530$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что полоса антисимметричного колебания  $\text{COO}^-$  расщепляется на две компоненты под влиянием внутримолекулярных эффектов или же вещества содержат две группы  $\text{COO}^-$  с различным структурным окружением.

ИК-спектры солей в области  $1700$  и выше  $3000 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о присутствии в образцах соответствующих свободных кислот. Полосы, наблюдаемые при  $1693$  и  $1710$  (валерат железа),  $1690$  (изовалерат железа) и  $1695$  и  $1735 \text{ см}^{-1}$  (капрата железа), характеризуют группу  $\text{C=O}$  кислотного карбоксила. Наблюдаемое удвоение и сдвиг  $\nu_{\text{C=O}}$  в системе кислот — соль по сравнению с чистой кислотой объясняется, по-видимому, специфическими эффектами межмолекулярного взаимодействия. Удвоение полосы  $\nu_{\text{C=O}}$  может быть обусловлено также заторможенным внутренним вращением молекул. Частота  $1735 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшаяся в спектре капрата железа, может быть обусловлена  $\text{C=O}$ -группами свободных (недимеризованных) молекул кислоты.

Спектры показывают, что наибольшее количество свободной кислоты содержится в валерате железа. Это видно по интенсивной полосе в области  $1700 \text{ см}^{-1}$  и сплошному поглощению в широком интервале  $2600 - 3000 \text{ см}^{-1}$ .

Присутствие свободной кислоты обусловлено гидролизом соли, происходящим под действием влаги, что и подтверждается указанными выше карбонильными полосами. Коэффициент поглощения  $\nu_{\text{C=O}}$  в спектрах кислот (и вообще соединений, содержащих карбонильную группу) очень высокий, поэтому соответствующая полоса может проявиться даже при наличии десятых долей процента карбонильного соединения. Именно такая картина наблюдается в случае капрата и изовалерата железа. Таким образом, исследуемые соединения железа в общем случае состоят из двухкомпонентной системы — основной соли и карбоновой кислоты. Основной характер солей подтверждается широкой полосой колебаний  $\text{OH}$ -групп, связанных водородной связью ( $\nu = 3350 - 3400 \text{ см}^{-1}$ ). Центр тяжести этой полосы расположен в области  $3350$  (валерат) и  $3400 \text{ см}^{-1}$  (изовалерат и капрят). В ИК-спектрах гидроокисей, в том числе  $\alpha$  и  $\gamma\text{-FeOOH}$ , наблюдалась полоса валентных колебаний  $\text{OH}$  в области  $3335 \text{ см}^{-1}$  [42].

Интерпретация других главных характеристических частот ИК-спектров солей железа:  $2865 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{sCH}_2}$ ;  $2878 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{sCH}_3}$ ;  $2935 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{asCH}_2}$ ;  $2965 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{asCH}_3}$ .

Характерной чертой ИК-спектра ПМС-20 (рис. 3, спектр 1) является большая интенсивность полос поглощения, расположенных в интервале  $800 - 1300 \text{ см}^{-1}$ , где локализованы колебания связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и  $\text{Si}-\text{C}$ . Интенсивность этих полос в значительной степени обусловлена разностью электроотрицательностей углерода и кремния, проявляющейся в большом ионном характере связей  $\text{Si}-\text{C}$ . Полосы валентных и деформационных колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$ , расположенные выше  $1330 \text{ см}^{-1}$ , обладают соответственно меньшей интенсивностью, чем аналогичные полосы у обычных органических соединений. Причиной этого явления можно считать уменьшение величины дипольного момента связи  $\text{C}-\text{H}$ , происходящее в результате оттягивания электронов от этой связи сильным диполем  $\text{Si}^+\text{C}^-$  [43]. Одновременно с понижением интенсивности происходит сдвиг частот валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  метильных групп при атоме кремния под влиянием кислорода как электроноакцепторной группы; влияние распространяется как на симметричные, так и антисимметричные колебания водо-

Таблица 3

## Интерпретация ИК-спектра ПМС-20

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение частот
412 ср.	
500 сл. ш.	Симметричные валентные колебания Si—O—Si
647 о. сл. } 665 п. }	Симметричные валентные колебания связей Si—C в тетраэдрической группе $\text{SiC}_3$
690 ср.	Асимметричные валентные колебания связей Si—C в тетраэдрической группе $\text{SiC}_3$
705 ср.	Симметричное валентное колебание связей Si—C в группе $\text{SiC}_2$
760 ср.	Симметричные маятниковые колебания водородных атомов в группе $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
805 о. с.	Асимметричные валентные колебания связей Si—C в группе $\text{SiC}_2$ и симметричные маятниковые колебания водородных атомов в группе $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
847 ср.	Асимметричные маятниковые колебания водородных атомов в группе $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
865 ср.	Асимметричные маятниковые колебания водородных атомов в группе $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
1030 о. с. } 1100 о. с. }	Антисимметричные валентные колебания Si—O—Si
1265 с.	Симметричные деформационные колебания водородных атомов группы $\text{CH}_3$
1415 ср. } 1445 ср. }	Антисимметричные деформационные колебания водородных атомов группы $\text{CH}_3$
1600 сл.	
1950 сл.	
2800 п.	Обертон полосы $1415 \text{ см}^{-1}$
2910 ср.	Симметричное валентное колебание водородных атомов группы $\text{CH}_3$
2968 с.	Антисимметричное валентное колебание водородных атомов группы $\text{CH}_3$

П р и м е ч а н и е. ср. — средняя; сл. ш. — слабая широкая; о. сл. — очень слабая; п. — плечо; о. с. — очень сильная; с. — сильная; сл. — слабая.

родных атомов. Определенные смещения в сторону низких частот испытывают также полосы деформационных колебаний  $\text{CH}_3$ -групп.

ИК-спектр ПМС-20 определяется валентными и деформационными колебаниями следующих связей: Si—O—Si, Si—C (в группах  $\text{SiC}_2$  и  $\text{SiC}_3$ ) и C—H. Колебания главной цепи макромолекул характеризуются группировкой Si—O—Si. Этой группе соответствует самый интенсивный дублет в спектре при  $1030$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$ , обусловленный антисимметричными валентными колебаниями; симметричным валентным колебаниям силоксановой связи соответствует слабая полоса при  $500 \text{ см}^{-1}$ . Частота деформационного колебания Si—O—Si попадает в область, расположенную ниже  $200 \text{ см}^{-1}$ . Эта частота легко может быть обнаружена в спектре комбинационного рассеяния ПМС-20 или же в ИК-спектре, если применить призму из иодистого цезия.

В табл. 3 дано отнесение частот ИК-спектра ПМС-20 к определенным видам характеристических колебаний макромолекул. Отнесение базируется на закономерностях характеристических частот, а также анализе литературных данных [43–54] по ИК-спектрам различных кремнийорганических соединений.

На рис. 3 представлены ИК-спектры присадки — продуктов взаимодействия ПМС-20 с солями железа и карбоновых кислот. Спектры 2, 3 и 4 соответствуют чистой присадке, физическое состояние которой высокоэластическое. Характерным для этих спектров является сильный фон в диапазоне частот  $400$ – $1500 \text{ см}^{-1}$ , хотя при уменьшении толщины слоя до  $\sim 15 \text{ мк}$  и ослабления интенсивности пучка в канале сравнения этот фон может быть сведен к минимуму.

Первый вывод, следующий из спектров, состоит в том, что все полосы, принадлежащие чистому ПМС-20, присутствуют и в спектрах продуктов взаимодействия. Одновременно спектры систем ПМС-20 — соединения железа после взаимодействия имеют следующие характерные признаки. В области  $2800$ — $3650 \text{ см}^{-1}$  наблюдается широкое поглощение, обусловленное гидроксильными группами двойного происхождения. Исключением является смесь ПМС-20 и изовалерата железа, в спектре которой можно отметить лишь сравнительно слабое поглощение в интервале  $2800$ — $3100 \text{ см}^{-1}$ , налагающееся на характеристические полосы валентных колебаний СН-связей. Центр тяжести высокочастотной широкой полосы в двух других случаях находится при  $\nu = 3400 \text{ см}^{-1}$ . Изменяется соотношение интенсивностей двух полос СН-связей при  $2910$  и  $2968 \text{ см}^{-1}$ , особенно в системе ПМС-20 — валерат железа. В области  $2855 \text{ см}^{-1}$  появляется новая слабая полоса (с наименьшей интенсивностью в спектре 4). Увеличивается общий фон поглощения в интервале  $400$ — $1500 \text{ см}^{-1}$  с прогрессирующим ростом в сторону низких частот. В области  $1560 \text{ см}^{-1}$  появляется широкая и интенсивная полоса с перегибом на высокочастотном крыле при  $1650 \text{ см}^{-1}$ . Дублет  $1030$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$  приобретает несколько асимметричную форму с высокочастотной стороны. При  $\nu = 425 \text{ см}^{-1}$  появляется перегиб на полосе  $412 \text{ см}^{-1}$ . В спектре концентрированного раствора продукта взаимодействия ПМС-20 и капроата железа (рис. 3, спектр 5), полученном без дифференциальной записи, этот перегиб маскируется (что объясняется меньшим содержанием железа в образце). При дифференциальной записи, проведенной по отношению к чистому ПМС-20, перегиб удается разрешить в виде четкой полосы (рис. 3, спектр 5, пунктирная линия).

### Обсуждение результатов

Анализ экспериментальных данных показывает, что основные соли железа, реагируя с макромолекулами силоксана, образуют новое соединение, содержащее в качестве основных элементов железо и кремний. Выделенное из концентрированного раствора в силоксане, оно хорошо растворяется в силоксановых жидкостях различного типа и имеет сходное с ними строение. На основании механизма окисления полисилоксанов [33] можно предположить, что реакции ПМС-20 и солей железа предшествует процесс окисления макромолекул полидиметилсилоксана, проходящий по углеродным атомам у кремния с образованием силанольных групп, которые являются активными участками в реакции с основными солями железа. Это обстоятельство согласуется с температурными условиями взаимодействия солей железа с ПМС-20, которое становится заметным только с наступлением процесса термо-окислительной деструкции силоксана, происходящей при  $240$ — $260^\circ$ . Высокая температура и присутствие воздуха ускоряют процесс взаимодействия.

Образование в процессе реакции капроновой кислоты, обнаруженной в летучих продуктах, свидетельствует об исчезновении радикалов соли.

Приведенные закономерности ИК-спектров присадок (продуктов взаимодействия ПМС-20 и солей железа и капроновых кислот) не являются следствием присутствия примесей непрореагировавших солей железа, так как в спектрах присадок отсутствуют, например, полосы  $1440$ ,  $1530$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ , являющиеся самыми интенсивными в спектрах солей железа. При наличии примесей солей в спектрах в первую очередь должны были бы проявиться именно эти полосы. Таким образом, ИК-спектры продуктов реакции подтверждают химическое взаимодействие макромолекул ПМС-20 с соединениями железа.

Присутствие новой слабой полосы при  $2885 \text{ см}^{-1}$  в спектрах 2, 3 и 4 (рис. 3) может быть объяснено двумя причинами: появлением обертона (или составной частоты) в новой макромолекулярной системе, интенсивность которого увеличена вследствие резонанса Ферми, или же появление-

ем метиленовых групп при образовании поперечных связей. В последнем случае произойдет некоторое перераспределение интенсивностей двух  $\text{CH}_3$ -полос ПМС-20 при  $2910$  и  $2968 \text{ см}^{-1}$ , что и наблюдается в действительности.

Широкое поглощение связанных  $\text{OH}$ -групп с максимумом при  $3400 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, спектры 2 и 3) может быть обусловлено образованием силанольных групп ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) в результате частичного окисления ПМС-20.

Металлы способствуют перераспределению электронной плотности силоксановой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и влияют на поляризацию связи  $\text{Si}-\text{C}$ .

При этом, в зависимости от индукционного эффекта радикала, реакционная способность связи  $\text{Si}-\text{C}$  при атаке нуклеофильным реагентом (кислородом) либо увеличивается, либо уменьшается [38]. Введение атомов железа в макромолекулы ПМС-20 должно оказаться на перераспределении интенсивностей полос поглощения.

С целью количественного сопоставления ИК-спектров ПМС-20 и присадки и оценки влияния атомов железа было проведено тщательное изучение интенсивностей главных характеристических полос полимера до и после взаимодействия. Ввиду того что после взаимодействия ширина и контуры полос полимера остаются почти неизменными, для однозначной характеристики изменения относительных интенсивностей были выбраны значения коэффициентов поглощения  $k_v$  в максимумах. При изменениях в области  $900-4000 \text{ см}^{-1}$  и  $400-500 \text{ см}^{-1}$  в качестве растворителя использовали  $\text{CCl}_4$ , а в интервале частот  $700-900 \text{ см}^{-1}$  — изооктан. Концентрацию растворов варьировали в пределах сохранения линейной зависимости  $D = f(c)$ .

Таблица 4

Максимальные коэффициенты поглощения главных характеристических полос ИК-спектров ПМС-20 до и после взаимодействия с капротом железа

$v, \text{ см}^{-1}$	Коэффициент поглощения $k_v^*, \text{ см}^{-1}$		$\Delta k_v = k_v'' - k_v'$	$k_v''/k_v'$
	до взаимодействия, $k_v'$	после взаимодействия, $k_v''$		
412	5,19	5,45	0,26	1,05
805	22,16	25,28	3,12	1,14
847	7,29	9,88	2,59	1,35
865	3,34	5,79	2,45	1,73
1030	54,55	57,69	3,14	1,06
1100	49,07	51,77	2,70	1,05
1265	60,58	63,11	2,53	1,04
1415	2,62	2,50	--0,12	0,95
1445	1,10	1,03	--0,07	0,94
2910	1,85	1,56	--0,29	0,84
2968	14,69	13,41	--1,28	0,91

\* Наибольшим значением  $k_v$  обладает полоса  $1265 \text{ см}^{-1}$ , однако это не означает, что указанная полоса действительно обладает максимальной интенсивностью в спектре. Сопоставление интегральных интенсивностей показывает, что самой интенсивной полосой в ИК-спектре ПМС-20 является дублет  $1030$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$ .

Так как присадка, выделенная в чистом виде, на воздухе быстро превращается в каучукоподобное вещество (вследствие образования поперечных связей) и в последующем уже не растворяется ни в одном растворителе, то вместо чистой присадки изучали ее концентрированный раствор в ПМС-20. Полученные данные приведены в табл. 4. Данные табл. 4 являются хорошей иллюстрацией взаимного влияния атомов в макромолекулах ПМС-20. Атомы железа усиливают тот эффект, который проявляют атомы кремния по отношению к колебательному спектру многоатомной молекулы: увеличение интенсивностей полос поглощения, расположенных

ниже  $1300 \text{ см}^{-1}$ , и уменьшение интенсивностей полос, расположенных выше  $1400 \text{ см}^{-1}$ .

Внедрение атомов железа в макромолекулы ПМС-20 должно сопровождаться появлением группировки Si—O—Fe, симметричные и антисимметричные валентные колебания которой должны проявляться в ИК-спектре при достаточной концентрации этих связей.

Приближенно значение частоты валентного колебания Fe—O можно рассчитать по формуле  $\nu = 1/2\pi c \cdot \sqrt{f/\mu}$ , где  $\mu$  — приведенная масса системы:  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ ,  $f$  — силовая постоянная связи,  $c$  — скорость света. При параметрах  $f = 5 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$ ,  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$ ,  $m_{\text{Si}} = 46,06 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ ,  $m_{\text{Fe}} = 91,59 \cdot 10^{-24} \text{ г}$  и  $m_0 = 26,24 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ , для частот валентных колебаний связей Si—O и Fe—O получаются следующие значения:  $\nu_{\text{Si—O}} = 918 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Fe—O}} = 832 \text{ см}^{-1}$ . Хотя влияние соседних атомов не учитывается, тем не менее расчетное значение  $\nu_{\text{Si—O}}$  не очень сильно отличается от наблюдаемого, приближенно характеризуя локализацию данного колебания; аналогичную картину следует ожидать в случае  $\nu_{\text{Fe—O}}$ . Таким образом, есть вероятность того, что полоса антисимметричного валентного колебания новой системы Si—O—Fe будет перекрываться с соответствующей интенсивной дублетной полосой Si—O—Si и маскироваться ею. Именно на крыле этой полосы обнаружены слабые максимумы при введении в главную цепь полисилюксанов таких металлов, как Ti, Al [34, 35]; в близкой области обнаружены также металлооксновые связи M—O (в том числе и Fe—O) в других силоксановых системах [55–57]. Известно также, что полоса  $\nu_{\text{assi—O—Si}}$  находится в одной и той же области с полосами C—O—C и P—O—C, что свидетельствует о незначительном влиянии изменения масс атомов на частоту колебания этой группы [40].

По аналогии с частотами 1030 и  $1100 \text{ см}^{-1}$ , соответствующими асимметричным колебаниям группы Si—O—Si, замаскированная полоса Si—O—Fe должна характеризовать асимметричное колебание этой группы. Вполне возможно, что при высокой концентрации железа в макромолекулах ПМС-20 полоса металлосилюксановой связи Si—O—Fe проявилась бы на крыле полосы Si—O—Si. Однако это не случится при большой близости  $\nu_{\text{Si—O—Si}}$  и  $\nu_{\text{Si—O—Fe}}$ . В последнем случае более реально возникновение асимметрии полосы, что в некоторой степени и наблюдается.

Если асимметричное колебание Si—O—Si наблюдается в области 1030–1100  $\text{см}^{-1}$ , а соответствующее симметричное колебание — в области 500  $\text{см}^{-1}$ , то по аналогии можно предположить, что частота симметричного валентного колебания группы Si—O—Fe будет попадать в область, близкую к 500  $\text{см}^{-1}$ . В соответствии с этим полосу 423  $\text{см}^{-1}$ , обнаруженную в спектре концентрированного раствора присадки в ПМС-20 при дифференциальной записи (рис. 3, спектр 5), а также в виде перегиба в других спектрах, можно отнести к симметричным валентным колебаниям группы Si—O—Fe.

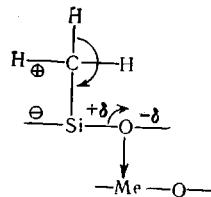
Полоса симметричного валентного колебания Si—O—Si менее интенсивна, чем соответствующая полоса группы Si—O—Fe. Это можно объяснить тем, что по распределению колеблющихся атомных масс группа Si—O—Si симметрична, тогда как группа Si—O—Fe асимметрична. На основании электронографических исследований доказано, что в линейных полисилюксанах цепь зигзагообразна и угол SiOSi равен не  $180^\circ$ , а  $130 \pm 10^\circ$  [58]. Вследствие этого симметричное колебание группы Si—O—Fe должно приводить к большему изменению дипольного момента, чем соответствующее колебание группы Si—O—Si.

Приведенные экспериментальные данные по ИК-спектрам системы ПМС-20 — соединения железа (перераспределение относительных интенсивностей и новая полоса при 423  $\text{см}^{-1}$ ) в совокупности с другими спектральными признаками являются прямым экспериментальным доказательством образования химической связи Si—O—Fe. Следовательно, при взаимодействии макромолекул ПМС-20 с молекулами солей железа и кар-

боновых кислот в окислительной атмосфере происходит образование нового высокомолекулярного соединения, макромолекулы которых состоят из атомов Si, Fe, O, C и H.

Точная интерпретация полосы  $1560 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах присадок затруднительна. Можно предположить, что часть ионизированных карбоксильных групп оказывается связанный (через атом Fe) с макромолекулами ПМС-20, находясь в другом окружении по сравнению с исходными солями. Это приводит к исчезновению высокочастотной компоненты дублета асимметричных колебаний  $\text{COO}^-$  и сдвигу основной полосы 1530 до  $1560 \text{ см}^{-1}$ .

Образование металлосиликсановой связи Si—O—Fe подтверждается и макроскопическими характеристиками процесса термоокислительной деструкции ПМС-20 и ПМС-100 в присутствии солей железа (табл. 2). В серии работ, посвященных исследованию термоокислительной и термической деструкции полиоргансиликсанов и полиметаллооргансиликсанов, Андрианов и сотр. [33—36, 59] развивают представление, согласно которому реакционная способность связи Si—C находится в непосредственной зависимости от природы органического радикала. Введение в макромолекулу полимера связей Si—O—Me будет вызывать деформацию электронной оболочки силиксановой связи Si—O в сторону атома кислорода. Алкильные радикалы в ПМС-20 проявляют положительный индукционный эффект ( $+I$ ) по отношению к атому кремния. При введении металлооксансовых групп координационная связь O—Me индуцирует на атоме Si положительный заряд  $\delta^+$ , который вызывает смещение электронной пары связи Si—C, совпадающее по направлению с индукционным эффектом радикала:



Таким образом, в случае алкильных радикалов металлооксансовые группировки способствуют повышению полярности связи Si—C, и устойчивость органического радикала к окислению кислородом повышается.

Теоретические основы механизма термоокислительной деструкции полиоргансиликсанов, развиваемые школой Андрианова, приложимы также к объяснению механизма стабилизации ПМС-20 солями железа и карбоновых кислот.

### Выводы

1. Исследовано взаимодействие полидиметилсиликсана ПМС-20 с солями железа и карбоновых кислот (кастроатом, валератом и изовалератом), показавшими высокое ингибирующее действие на процесс термоокислительной деструкции полиметилсиликсановых жидкостей.

2. Проведено систематическое изучение ИК-спектров валериановой, изовалериановой и капроновой кислот, их солей на основе железа, полидиметилсиликсана ПМС-20 и продуктов их взаимодействия. Проведена корреляция между колебательными спектрами и структурой указанных соединений. На основании ИК-спектров и физико-химических исследований доказано, что в системе полидиметилсиликсан — соли карбоновых кислот и железа при  $240—260^\circ$  в окислительной атмосфере происходит химическое взаимодействие, приводящее к образованию макромолекул с металлосиликсановыми связями Si—O—Fe. Взаимодействие ПМС-20 и солей железа включает стадии окисления макромолекул ПМС-20, распад железной соли карбоновой кислоты и образование координационной

связи между атомами железа и кислорода за счет неподеленной пары электронов кислородного атома.

3. Химически модифицированный полидиметилсилоксан становится устойчивым против термоокислительной деструкции. Ценное свойство нового высокомолекулярного соединения состоит также в том, что оно является эффективным стабилизатором полидиметилсилоксанов. Синтезированная высокомолекулярная присадка в виде концентрированного раствора в ПМС-20 по физико-химическим свойствам и стабилизирующей способности для полиметилсилоксанов представляет практический интерес.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт нефтехимической промышленности  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию  
3 VII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, Кремне-элементоорганические соединения, изд-во «Химия», 1966.
2. М. Б. Фромберг, Теплостойкие электроизоляционные покрытия, Госэнергоиздат, 1959.
3. H. Cahn, Industr. Einsh., 32, 42, 1956.
4. P. Nowak, E. Rickling, Kunststoffe, 44, 191, 1954.
5. Англ. пат., 726224, 1955; Chem. Zbl., 1956, 14563.
6. Англ. пат., 767226, 1957; Chem. Abstrs, 51, 10950, 1957.
7. Пат. ФРГ, 888614, 1953; Chem. Zbl., 1954, 4004.
8. Пат. ФРГ, 924678, 1955; Chem. Zbl., 1956, 833.
9. Пат. ФРГ, 935455, 1955; Chem. Zbl., 1956, 5421.
10. Пат. ФРГ, 1035360, 1958; Chem. Abstrs, 54, 23401, 1960.
11. Пат. ФРГ, 1123465, 1962; Chem. Abstrs, 57, 1071, 1962.
12. Канад. пат., 519188, 1955; РЖХим, 24897, 1957.
13. Пат. США, 2803614, 1957; Chem. Abstrs, 51, 18698, 1957.
14. З. Н. Нудельман, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1960, № 6, 17.
15. Пат. ФРГ, 1019462, 1957; Chem. Abstrs, 54, 10378, 1960.
16. Пат. США, 3109826, 1963; Chem. Abstrs, 60, 749, 1964.
17. Пат. ФРГ, 831098, 1952; Chem. Zbl., 1952, 6450.
18. Пат. ФРГ, 1058254, 1959; Chem. Abstrs, 55, 6011, 1961.
19. Н. Д. Зубкова, Ю. И. Турский, А. И. Дицес, В. И. Генкин, Т. Г. Быстрова, Н. И. Волчинская, Новые кремнийорганические соединения, НИИЭХим, 1966, стр. 46.
20. Н. R. Baker, C. R. Singletary, J. Chem. Eng. Data, 6, 146, 1961.
21. Пат. США, 3082181, 1963; Chem. Abstrs, 58, 14275, 1963.
22. Пат. США, 3154545, 1964; Chem. Abstrs, 62, 1834, 1965.
23. Пат. ФРГ, 1108429, 1961; Chem. Abstrs, 57, 1014, 1962.
24. Пат. США, 2759904, 1956; Chem. Abstrs, 51, 4750, 1957.
25. Пат. США, 2445567, 1948; Chem. Abstrs, 42, 8209, 1948.
26. Англ. пат., 650800, 1951; Chem. Abstrs, 45, 7822, 1951.
27. Н. R. Baker, C. R. Singletary, J. Chem. Eng. Data, 6, 148, 1961.
28. Пат. США, 3002927, 1959; Chem. Abstrs, 52, 62551, 1962.
29. Пат. США, 3008901, 1960; Chem. Abstrs, 56, 62582, 1962.
30. Н. R. Baker, R. E. Kagarise, J. Chem. Eng. Data, 11, 110, 1966.
31. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
32. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 151, 1093, 1963.
33. К. А. Андрианов, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 260.
34. А. И. Петрашко, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 6, 1505, 1964.
35. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Труды Всес. электротехнич. ин-та, изд-во «Энергия», выш. 74, 1966, стр. 7.
36. А. И. Петрашко, Труды Всес. электротехнич. ин-та, изд-во «Энергия», вып. 74, 1966, стр. 83.
37. С. Р. Рафиков, М. А. Верхотин, В. В. Родз, К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 171, 1352, 1966.
38. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Т. С. Бебчук, Г. И. Пашинцева, Г. Е. Голубков, Высокомолек. соед., А9, 2025, 1967.
39. R. E. Kagarise, J. Phys. Chem., 59, 271, 1955.
40. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
41. C. Duval, P. Leconte, F. Douville, Ann. phys., 17, 5, 1942.

42. O. Glemser, E. Hartert, Z. anorg. allgem. Chem., **283**, 111, 1956.  
 43. N. Wright, M. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 803, 1947.  
 44. C. W. Young, P. C. Servais, M. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3758, 1948.  
 45. H. Kriegsmann, Z. Elektrochem., **65**, 544, 1960.  
 46. H. Kriegsmann, Z. Elektrochem., **65**, 342, 1961.  
 47. H. Kriegsmann, Z. Elektrochem., **61**, 1088, 1957.  
 48. H. Kriegsmann, Z. anorg. allgem. Chem., **299**, 78, 1959.  
 49. R. E. Richard, A. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1958, 124.  
 50. А. Н. Лазарев, М. Г. Воронков, Т. Ф. Тенишева, Оптика и спектроскопия, **5**, 365, 1958.  
 51. V. A. Zeitler, C. A. Brown, J. Phys. Chem., **61**, 1174, 1957.  
 52. A. L. Smith, Spectrochim. acta, **16**, 87, 1960.  
 53. Г. Г. Киреев, М. П. Лисица, Оптика и спектроскопия, **11**, 55, 1961.  
 54. Н. А. Чумайский, Успехи химии, **22**, 1152, 1963.  
 55. H. Schmidbaur, Chem. Ber., **97**, 836, 1964.  
 56. H. Schmidbaur, M. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 3600, 1962.  
 57. H. Kriegsmann, K. Licht, Z. Elektrochem., **62**, 1163, 1958.  
 58. K. Yamasaki, A. Kotera, M. Yokoi, I. Ueda, J. Chem. Phys., **18**, 1414, 1950.  
 59. Р. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии. Кремний, изд-во «Наука», 1968.
- 

## REACTION OF POLYDIMETHYLSILOXANE WITH IRON COMPOUNDS

*T. N. Plev, N. D. Zubkova, Yu. I. Turskit, A. I. Dintses*

### Summary

Reaction of polydimethylsiloxane PMS-20 with iron salts of carboxylic acids (capric, valeric, isovaleric) has been studied. As shown by infrared spectra and physico-chemical studies, at temperature 240—260°C in oxidizing atmosphere chemical reaction occurs resulting in polymers with metallosiloxane bonds Si—O—Fe which effectively stabilizer polydimethylsiloxanes.