

УДК 678.84:541.64

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИФЕНИЛСИЛАНДИОЛА  
В ПРИСУТСТВИИ КОЛЛОИДНОГО СВИНЦА*М. Т. Брык, З. Т. Ильина, Э. М. Натансон*

Полимеризация или поликонденсация мономеров в присутствии коллоидных металлов, частицы которых образуются в полимеризующейся среде одновременно с течением этого процесса, представляет интерес как для изучения механизма образования металлополимеров, так и для исследования влияния коллоидных металлов на полимеризацию мономеров [1]. В этом отношении удобным объектом исследования является дифенилсиландиол, который термически конденсируется с образованием полидифенилсилоксана [2]. Поликонденсацию этого мономера можно проводить при температурах разложения формиатов металлов, в частности формиата свинца, используемых при получении металлополимеров по термическому методу [3].

С этой целью нами использован промышленный дифенилсиландиол с содержанием Si 13,25% (вычислено 12,00%) и OH-групп 13,7% (вычислено 15,69%). В качестве соли, разлагающейся с образованием коллоидного свинца, использовали формiat свинца квалификации х.ч. с температурой разложения 240°.

Термическую конденсацию дифенилсиландиола в присутствии разлагающегося  $Pb(HCOO)_2$  проводили в колбе, снабженной мешалкой с масляным затвором, термометром и прямым холодильником. В колбу помещали 50 г мономера и определенное количество формиата свинца. Баню с силиконовой жидкостью нагревали до 260° и подводили к колбе, поддерживая в дальнейшем температуру в бане  $240 \pm 2^\circ$ . При этой температуре и интенсивном перемешивании системы происходит конденсация дифенилсиландиола до полидифенилсилоксана с выделением воды и бензола. Одновременно разлагается формиат свинца с выделением муравьиной кислоты, образованием частиц коллоидного свинца, очень равномерно распределяющихся в полимере благодаря интенсивному перемешиванию. Периодически в процессе поликонденсации определяли количество выделяющихся низкомолекулярных продуктов.

Кинетика выделения воды и бензола в присутствии различных количеств коллоидного свинца представлена на рис. 1.

Как видно, количество выделяющейся воды прямо пропорционально, а количество бензола обратно пропорционально количеству введенного в реакционную массу формиата свинца. Причем резкое изменение количества выделяющихся воды и бензола, по сравнению с поликонденсацией чистого мономера, наблюдается при введении минимального количества коллоидного свинца (2%). Дальнейшее увеличение концентрации свинца мало влияет на соотношение выделяющихся воды и бензола.

Как известно [4], выделение воды и бензола в процессе поликонденсации дифенилсиландиола связано с взаимодействием гидроксильных групп в первом случае между собой, а во втором — с фенильными группами, причем в обоих случаях образуются силоксановые связи.

Исходя из полученных нами данных, можно заключить, что образование полимера из дифенилсиландиола в присутствии коллоидного свинца предпочтительно за счет гомоконденсации OH-групп.

Можно предположить, что это явление связано с каталитическим действием не коллоидного свинца, а муравьиной кислоты, выделяющейся при разложении формиата свинца. Как показано в [2], присутствие кислых катализаторов способствует поликонденсации дифенилсиландиола с образованием тримерного циклического продукта: гексафенилциклотрисилоксана.

Для установления структуры продуктов поликонденсации мономера при 240° и характера ее изменения под влиянием продуктов разложения

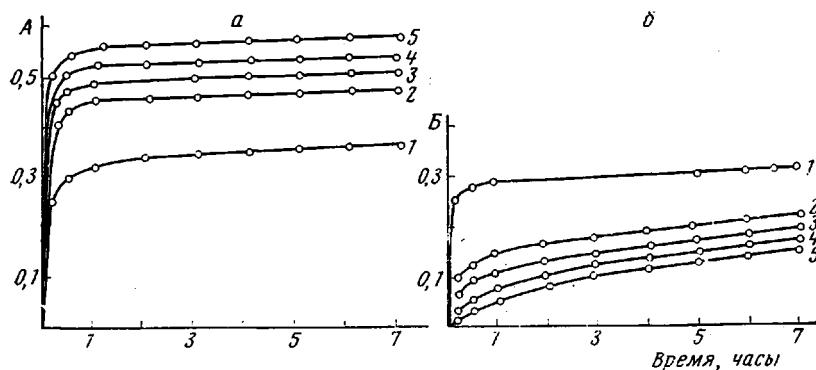


Рис. 1. Кинетика выделения воды (а) и бензола (б) в процессе поликонденсации дифенилсиландиола при 240°

Концентрация коллоидного свинца, вес.%: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 10; 4 — 35; 5 — 50.  
А и Б — число выделившихся молей воды и бензола (соответственно) на 1 моль дифенилсиландиола

формиата свинца, введенного в конденсирующийся мономер, были сняты ИК-спектры (рис. 2).

ИК-спектры были сняты на приборе UR-20 в области 4000—400 см<sup>-1</sup> для образцов в виде таблеток с КBr; навески веществ и КBr были соответственно равны 2 и 300 мг.

В спектре дифенилсиландиола выделяются очень сильные полосы 1430 и 1124 см<sup>-1</sup>, отвечающие валентным колебаниям связи Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и полосы 1090, 1050, 1020 и 1010 см<sup>-1</sup>, характеризующие связи Si—O. Сильная широкая полоса в области 3200 см<sup>-1</sup> отвечает валентным колебаниям связи Si—OH в твердых веществах [5].

Для спектра чистого полидифенилсилоксана характерно фактически полное исчезновение полосы 3200 см<sup>-1</sup> и уменьшение интенсивности полос 1430 и 1130 см<sup>-1</sup>. Значительное усиление интенсивности полос поглощения 1020 и 1010 см<sup>-1</sup>, относящихся к валентным колебаниям связей Si—O в тримерных силоксановых циклах [6], указывает на значительную долю тримерных циклических соединений, образующихся при поликонденсации чистого дифенилсиландиола при 240°.

Из ИК-спектра образца полидифенилсилоксана, содержащего 2% коллоидного свинца, видно определенное уменьшение интенсивности полос поглощения 1020 и 1010 см<sup>-1</sup> и усиление полосы 1090—1080 см<sup>-1</sup>, относящейся к валентным колебаниям Si—O-связи в тетрамерах, высших кольцах и линейных полимерных цепях [6].

Эта тенденция усиливается в ИК-спектре полидифенилсилоксана, содержащего 50% коллоидного свинца. Кроме того, относительная интенсивность полос 1430 и 1130 см<sup>-1</sup> по сравнению с образцом, содержащим 2% свинца, выше, это указывает на преимущественное течение процесса поликонденсации по типу гомоконденсации.

На основе выше приведенных кинетических и спектроскопических данных можно утверждать, что при введении в мономер уже небольшого количества формиата свинца (2% в пересчете на Pb) реакция поликонденсации преимущественно протекает за счет взаимодействия гидроксильных групп между собой с образованием высших циклов или линейных полимерных цепей. Такое направление реакции и структура полимера связаны с катализитическим действием коллоидного свинца, так как муравьиная кислота способствует образованию, преимущественно тримера. Увеличение концентрации свинца ведет к дальнейшему усилению этой тенденции.

Катализическое действие коллоидного свинца состоит, очевидно, в том, что на поверхности его свежеобразованных частиц происходит адсорбция молекул мономера по гидроксильным группам. Это благоприятствует ослаблению связей Si—OH и повышению реакционной способности гидроксильных групп, что приводит, с одной стороны, к преимущественному

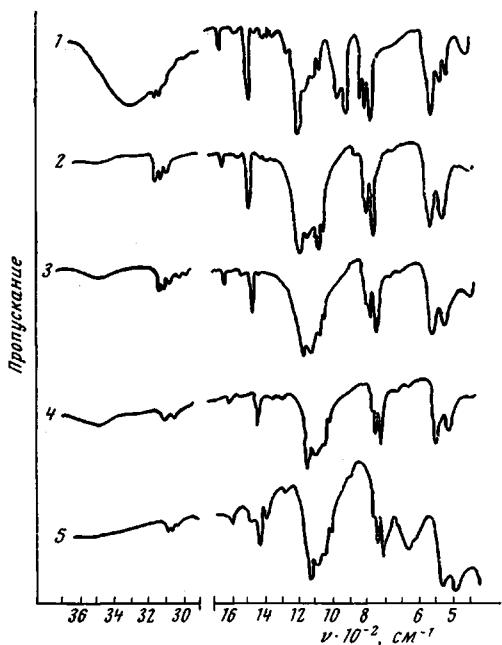


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры: 1 — дифенилсиландиола; 2 — полидифенилсилоксана, 3 — полидифенилсилоксана + 2% Pb; 4 — полидифенилсилоксана + 50% Pb; 5 — то же, прогретого при 320°

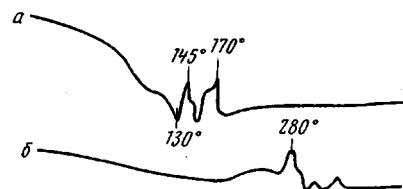


Рис. 3

Рис. 3. Термограммы дифенилсиландиола (а) и полимера на его основе, содержащего 50% Pb (б)

течению реакции гомоконденсации, а с другой стороны, адсорбция растущих макромолекул одним концом на поверхности коллоидного свинца препятствует их циклизации.

Косвенным подтверждением этого предположения является то, что полоса поглощения в области 3200 см<sup>-1</sup>, отвечающая валентным колебаниям связи Si—OH, почти исчезает в чистом полимере, а в образцах, содержащих коллоидный свинец, интенсивность ее опять возрастает по мере увеличения концентрации свинца в полимере.

Исследование дифенилсиландиола методом ДТА показало, что его плавление происходит при температуре 110—130°, а в области температур 145—150 и 165—170° наблюдаются два экзотермических пика. Первый из них связан с гомоконденсацией Si—OH-групп, а второй — с взаимодействием Si—OH и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—Si-групп (рис. 3, кривая а). На термограмме чистого полидифенилсилоксана имеется размытый эндотермический пик в интервале температур 100—250°, отвечающий плавлению полимера. В более высокотемпературной области (до 500°) на термограмме полимера термоэффекты не наблюдаются, что указывает на высокую термостойкость полидифенилсилоксана.

На термограммах смесей дифенилсиландиола с различными количествами формиата свинца, а также на термограммах металло полимеров до

гемпературы  $250^{\circ}$  дополнительных эффектов, свидетельствующих о взаимодействии свинца с полимером или мономером не наблюдается. На ИК-спектрах металлополимеров, полученных на основе дифенилсиландиола и коллоидного свинца по термическому методу и не прогретых выше  $240^{\circ}$ , хемосорбционного взаимодействия металла с полимером не обнаружено, за исключением адсорбции концевых гидроксильных групп на образующейся поверхности коллоидного свинца.

Этот вывод подтверждают термомеханические кривые полимера и металлополимеров (рис. 4), а также полученная по ним зависимость температуры размягчения металлополимеров от концентрации в них свинца (рис. 5).

Температура размягчения металлополимеров возрастает до содержания свинца около 2%, что, очевидно, связано с эффектом адсорбции кон-

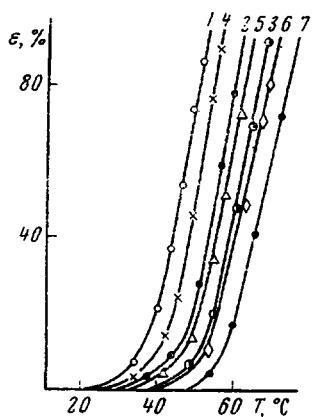


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические кривые полидифенилсилоксана, содержащего коллоидный свинец в количестве: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 10; 6 — 26; 7 — 50%

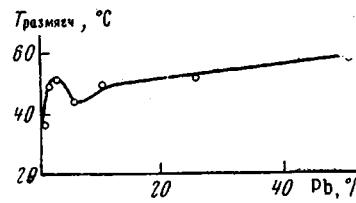


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость температуры размягчения металлополимеров на основе дифенилсиландиола от содержания в них коллоидного свинца

цевых OH-групп, составляющих небольшую долю по отношению к полимеру, на поверхности свинца. При дальнейшем увеличении концентрации свинца он играет уже роль инертного, по отношению к данному полимеру, наполнителя, что и приводит к незначительному росту температуры размягчения металлополимера с увеличением в нем концентрации свинца. Наличие минимума на кривой связано с структурной неоднородностью полимера, содержащего различное количество коллоидного свинца. Так как полидифенилсилоксан фактически не имеет функциональных групп, а связь Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> является весьма прочной, то взаимодействие коллоидного металла с этим полимером при температурах ниже  $250^{\circ}$  маловероятно.

Однако если полученный описанным способом металлополимер прогреть до температуры  $300^{\circ}$  и выше, при которой начинается отрыв фенильных радикалов полимера, то взаимодействие металла с полимером происходит. На это указывает наличие экзотермического эффекта на термограмме (рис. 3, кривая б) металлополимера в области  $280^{\circ}$ . На ИК-спектре образца металлополимера, прогретого при температуре  $300^{\circ}$  (рис. 2, кривая 5), обнаружена новая полоса в области  $620 \text{ см}^{-1}$ , которая, очевидно, связана с колебаниями хемосорбционной связи Pb—O—Si, образующейся при взаимодействии полимера с поверхностными атомами частиц свинца.

Длительная выдержка металлополимера при температуре выше  $300^{\circ}$  приводит к его полной сшивке с потерей способности плавиться и растворяться.

### Выводы

1. Изучена кинетика термической поликонденсации дифенилсиландиола в присутствии коллоидных частиц свинца в момент их образования и установлено их катализитическое действие.

2. Изучены термомеханические свойства полидифенилсилоксана и металло полимеров свинца на его основе. Установлена определенная зависимость температуры размягчения металло полимеров от количества введенного коллоидного свинца.

3. Методом ДТА показана высокая термическая стабильность полимера и металло полимера на его основе. На термограмме металло полимера обнаружен экзотермический эффект в области 280°, который обусловлен хемосорбционным взаимодействием между полидифенилсилоксаном и свинцом; протекание этой реакции подтверждено также методом ИК-спектроскопии.

Институт коллоидной химии  
и химии воды АН УССР

Поступила в редакцию  
25 VIII 1969

#### Литература

1. Н. Е. Харитинич, Диссертация, 1966.
2. Т. J. Takiguchi, J. Organ. Chem., 24, 989, 1959.
3. Авт. свид. 209734; Бюлл. изобретений, 1968, № 5, 101.
4. А. И. Петрашко, Докл. АН СССР, 180, 1116, 1968.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 475.
6. N. Wright, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 69, 803, 1947.

---

## THERMAL POLYCONDENSATION OF DIPHENYLSILANEDIOL IN PRESENCE OF COLLOID LEAD

*M. T. Bryk, Z. T. Il'tina, E. M. Natanson*

#### Summary

Catalytic effect of colloid lead on thermal polycondensation of diphenylsilanediol has been observed. Mechanism of rising of metallopolymers at the reaction has been studied by means of IR-spectroscopy and DTA.

---