

УДК 678.81:620.183:153

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И СТРУКТУРА ПОЛИХРОМФЕНИЛСИЛОКСАНА**

***M. T. Брык, З. Т. Ильина, Г. А. Анисимовенко,
Э. М. Натансон***

Для получения металло полимеров по термическому методу [1] представляют интерес элементоорганические полимеры, обладающие высокой термостойкостью, и в частности полимеры, содержащие в главной цепи кремний и хром.

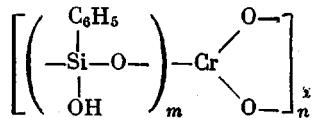
В литературе имеется лишь одна работа [2], посвященная синтезу и изучению некоторых свойств полихромфенилсилоксана.

Поскольку описанные в этой работе свойства полихромфенилсилоксана недостаточны для четкого представления о возможности и механизме образования металло полимера на его основе, возникла необходимость более детального изучения физико-химических свойств и структуры этого полимера.

Полихромфенилсилоксан синтезирован нами методом обменного разложения фенилатрийоксидосилана хромокалиевыми квасцами в водно-щелочной среде по методике, описанной в работе [2].

Химический анализ синтезированного полимера показал, что он содержит: С — 48,4; Н — 4,41; Si — 17,8; Cr — 5,03 %. Отношение Si : Cr = 7.

Вычисленное содержание элементов, исходя из следующей формулы звена цепи



где $m = 7$ и $n = 1$, составляет: С — 48,0; Н — 4,0; Si — 18,5; Cr — 4,95 %.

Молекулярный вес полимера, определенный криоскопически в бензole, равен 1800.

Полученный полимер растворим в большинстве широко применяемых растворителей, но не плавится и не прессуется в монолитные блоки при любой температуре и давлении. При нагревании до 300° и давлении 400 кГ/см² удается получить непрочные образцы, которые легко расслаиваются на тонкие пластинки в плоскости, перпендикулярной к приложенному давлению.

Плотность полимера, определенная пикнометрически [3], равна 1,3270 г/см³.

При исследовании полихромфенилсилоксана методом ДТА на термограмме обнаружены два слабо выраженных эндотермических пика в областях 185 и 321°. Первый из них, очевидно, связан с реакцией гидроксильных групп полимера с выделением воды, второй — с началом деструкции полихромфенилсилоксана. На термограмме полимера, пластифицированного полидиэтилсилоксановой жидкостью, наблюдается еще один эндотермический пик при температуре 136°, который связан с началом размягчения пластифицированного полимера.

Для более полного изучения структуры полимерных цепей и теплостойкости полихромфенилсилоксана были изучены его термомеханические свойства в чистом и пластифицированном состояниях.

В чистом виде полимер ведет себя как пространственно структурированный.

Однако полимер не является структурированным, что подтверждается его полной растворимостью в органических растворителях после нагревания до 250°. Неспособность полимера к размягчению связана с высокой жесткостью его макромолекул, из-за чего температура размягчения этого полимера лежит выше температуры разложения.

Совмещение полихромфенилсилоксана с пластификатором (полидиэтилсилоксановой жидкостью) проводили в 5%-ных растворах полимера в толуоле. После введения соответствующего количества пластификатора растворитель удаляли сначала сушкой на воздухе (в течение 24 час.), а затем в вакууме при 10–20 мм и 50–60°. При этих условиях пластифицированные образцы выдерживали в вакуумсушильном шкафу до постоянного веса.

На рис. 1 изображены термомеханические кривые пластифицированного полихромфенилсилоксана, которые показывают, что уже введение 0,5% пластификатора приводит к размягчению и появлению текучести при нагревании полимера до 160° при нагрузке 10 кГ/см². Дальнейшее повышение содержания пластификатора в полимере еще более понижает температуру текучести, но в небольшой мере.

Для термомеханических кривых образцов полихромфенилсилоксана, содержащих малые количества пластификатора, характерно наличие горизонтальной площадки, что, однако, не является проявлением высокозластического состояния, так как молекулярный вес полимера небольшой, а жесткость цепей высокая. Данный эффект связан с явлением межпачечной пластификации [4] полихромфенилсилоксана полидиэтилсилоксановой жидкостью, которая ограничено растворима в полимере при температурах, близких к комнатной.

Для получения металло полимеров по термическому методу на основе полихромфенилсилоксана необходимо

Рис. 1. Термомеханические кривые полихромфенилсилоксана, пластифицированного полидиэтилсилоксановой жидкостью

Содержание пластификатора: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 2,5; 4 – 10; 5 – 18%

знать характер происходящих изменений в его молекулярной структуре при воздействии высоких температур. С этой целью навеску полимера подвергали последовательному нагреванию от 200 до 500° с температурным интервалом в 100°. Выше 500° нагревание образца не проводили, так как потеря в весе полимера не наблюдается. При каждой температуре образец выдерживали в течение двух часов и отбирали пробу для исследования полимера методом инфракрасной спектроскопии.

ИК-спектры образцов, снятые на приборе UR-20 в области 4000–400 см⁻¹, приведены на рис. 2.

В спектре исходного образца полихромфенилсилоксана наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1100–1000 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связи $\text{Si}-\text{O}-$ в полисилоксанах [5].

Известно, что для валентных колебаний связи $\text{Si}-\text{O}-$ в циклических полисилоксанах (тетрамеры, большие кольца) характерны частоты поглощения в области 1080–1050 см⁻¹, а для линейных полисилокснов – 1080–1020 см⁻¹ [6].

В нашем случае идентификация вышеуказанных типов связей затруднена из-за наложения сильной полосы поглощения в области 1120 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$. В спектре образца полимера, прогретого при 300° и, следовательно, имеющего меньшую концентрацию фенильных радикалов по сравнению с исходным полимером, удалось выделить три максимума поглощения: 1124, 1080 и 1050 см⁻¹, ко-

торые можно отнести к колебаниям связей в три- и тетрамерных циклах.

Кроме полосы валентных колебаний $\text{Si}-\text{O}-$ в полихромфенилсилоксане наблюдается появление второй полосы поглощения в области $500-430 \text{ см}^{-1}$, обусловленной деформационными колебаниями связей $\text{Si}-\text{O}-$ [6].

Для связи $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ наблюдается еще одна, кроме ранее указанной, характеристическая полоса с частотой колебаний 1435 см^{-1} .

Присутствие фенильных радикалов в полимере обнаруживается также по полосам поглощения 3080 , 3060 и 3040 см^{-1} валентных колебаний СН-связей и по полосам 1600 , 1578 и 1500 см^{-1} валентных колебаний $-\text{C}=\text{C}-$ -связей в бензольном кольце [7].

Полосы 756 и 710 см^{-1} относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям пяти смежных атомов водорода в монозамещенном бензольном кольце.

Широкая интенсивная полоса поглощения около $3400-3200 \text{ см}^{-1}$ и узкая полоса 3620 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи $\text{Si}-\text{OH}$ [5].

Связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Cr}-$ может быть идентифицирована по частоте 635 см^{-1} .

Для понимания механизма термоокислительной деструкции полихромфенилсилоксана представляет интерес сравнение спектров и особенно интенсивностей характеристических полос ИК-поглощения образцов, прогретых при различных температурах.

Спектр образца, прогретого при 200° , не отличается от исходного, а интенсивность характеристических полос поглощения валентных колебаний связей $-\text{C}=\text{C}-$, $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}$ и $\text{Si}-\text{OH}$, определенная по методу базовой линии [8], слабо уменьшается. Это указывает на начало отщепления фенильных радикалов полимера и на взаимодействие OH-групп между собой с выделением воды.

В спектре образца, прогретого при 300° , эта тенденция усиливается и вместе с тем наблюдается разделение полосы в области 1100 см^{-1} на три: 1124 , 1080 и 1050 см^{-1} , а также усиление полос с частотой 920 , 880 см^{-1} .

При нагревании образца полихромфенилсилоксана при 400° в нем происходят значительные качественные изменения. В спектре образца почти полностью исчезают полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей $-\text{C}=\text{C}-$ и $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$, что указывает на почти полное

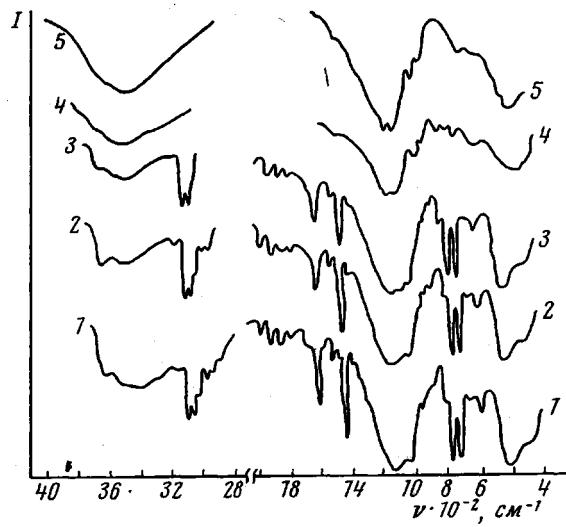
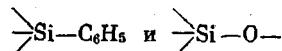
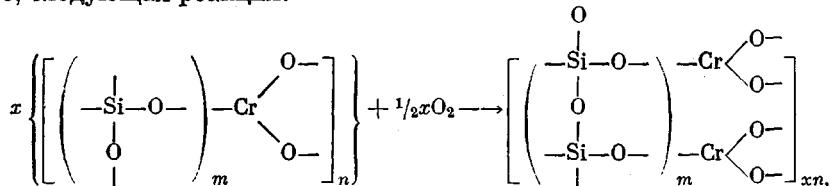


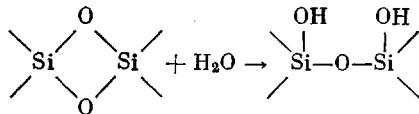
Рис. 2. ИК-спектры полихромфенилсилоксана исходного (1) и прогретого при 200 (2), 300 (3), 400 (4) и 500° (5)

удаление фенильных радикалов из полимера, прогретого при 400°. Значительно увеличиваются интенсивности полос колебаний связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Cr}$ и полосы 3400–3200 cm^{-1} . Исчезают полосы поглощения 3620 и 1020 cm^{-1} . Максимум поглощения в области 1100 cm^{-1} образует дублет из полос 1090 и 1130 cm^{-1} . Наблюдается сдвиг полос поглощения 920, 860 и 780 cm^{-1} в более высокочастотную область 960, 910, 810 cm^{-1} соответственно.

Такие значительные изменения в спектре связаны с параллельным протеканием нескольких процессов. Наряду с удалением фенильных радикалов при термоокислительной деструкции полимера происходит, очевидно, следующая реакция:



и на второй стадии при охлаждении образца частично происходит реакция [9]



Подтверждением протекания этих реакций служит исчезновение в спектре полосы 1020 cm^{-1} и появление дублета 1130 и 1090 cm^{-1} , что указывает на полную циклизацию полимера, а усиление широкой полосы поглощения 3400 cm^{-1} указывает на увеличение концентрации в полимере групп $\text{Si}-\text{OH}$.

Спектр образца, прогретого при 500°, характеризуется наличием трех очень сильных широких полос в областях 3400, 1100 и 450 cm^{-1} , относящихся к валентным колебаниям связей $\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Si}-\text{O}-$ и к деформационным колебаниям связи $\text{Si}-\text{O}-$. Также еще больше усиливаются полосы 635, 960 и 910 cm^{-1} , что, очевидно, связано с относительным увеличением концентрации связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Cr}$.

Полимер после прогревания при 500°, как было сказано выше, не теряет в весе, так как вся органическая часть полимера удалена и он представляет собой пространственный неорганический полимер, содержащий в цепях атомы хрома, кремния и кислорода.

Выводы

- Изучены термические и термомеханические свойства чистого и пластифицированного полихромфенилсиликсана.
- Установлена методом ИК-спектроскопии структура полихромфенилсиликсана и показано, что при нагревании полимера в нем происходят изменения: удаление фенильных радикалов и спшивка макромолекул.

Институт колloidной химии
и химии воды АН УССР

Поступила в редакцию
28 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Авт. свид. № 209731, 1967, Бюлл. изобретений, 1968, № 5, 104.
- Т. П. Авилюва, В. Т. Быков, Л. А. Кондратенко, Высокомолек. соед., 8, 14, 1966.

3. В. Л. Балакирская, Б. П. Штаркман, Пласт. массы, 1963, № 4, 63.
 4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 211.
 5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 480.
 6. N. Wright, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 69, 803, 1947.
 7. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 30.
 8. А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев, Л. В. Левшин и др., Методы спектрального анализа, Изд-во МГУ, 1962, стр. 273.
 9. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 2213, 1951.
-

THE STRUCTURE OF POLYCHROMPHENYLSILOXANE AND ITS PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

M. T. Bryk, Z. T. Il'tina, G. A. Antstratenko, E. M. Natanson

Summary

The thermal and thermomechanical properties of pure and plasticized polychromophenylsiloxane were studied. The polymers thermogram showed two endothermic peaks which are the result of polymer hydroxyl group interaction amongst themselves and the beginning of polymer degradation. IR — spectra of the structure of samples of polychromophenylsiloxane, initial and heated during two hours at various temperatures, were studied. It was shown that during heating phenyl radicals break off forming a cross-linked non-soluble polymer.