

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ГРУППЫ У АТОМА КРЕМНИЯ
НА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ И ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ КСЕРОГЕЛЕЙ
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ**

И. Б. Слинякова, Л. И. Куренная

Ксерогели полиоргансилоксанов получены при гидролизе трифункциональных кремнийорганических соединений [1–3], когда образующиеся неустойчивые органосилантиолы вступают в реакцию поликонденсации, давая циклические пространственно-сшитые полимеры.

На процессы гидролиза и поликонденсации трифункциональных соединений кремния влияют различные факторы.

В настоящей работе изучено влияние органической группы у атома кремния органотриэтоксисиланов на гелеобразование и формирование пористой структуры ксерогелей полиоргансилоксанов.

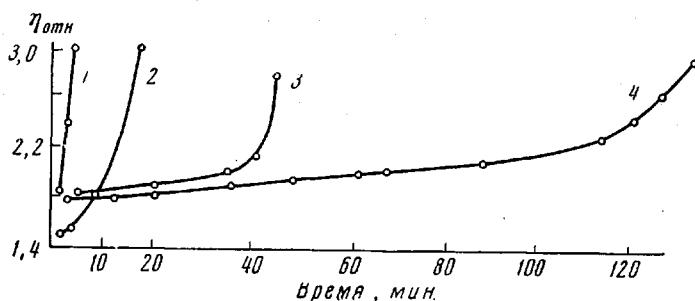


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости от времени для золей кремниевой кислоты (1), полиметилсилоксана (2), поливинилсилоксана (3) и полиэтилсилоксана (4)

Процесс гелеобразования полиоргансилоксанов включает гидролиз органотриэтоксисиланов и поликонденсацию продуктов гидролиза.

В результате ступенчато-параллельных реакций гидролиза и поликонденсации в системе происходит образование полиоргансилоксанов. Процесс заканчивается переходом всей массы золя в гель. После промывки и высушивания получали ксерогели полиоргансилоксанов состава $(RSiO_{1.5})_n$, где $R = CH_3, C_2H_5, CH_2 = CH$.

Для сопоставления с органотриэтоксисиланами был изучен гидролиз тетраэтоксисилана, не содержащего органической группы у атома кремния. В результате получали золь, а затем и гель кремниевой кислоты — силикагель.

Ксерогели полиоргансилоксанов и силикагель получены в одинаковых условиях в спиртовой среде и их лигели промывали диоксаном.

Гелеобразование полиоргансилоксанов изучали на стадии золей вискозиметрическим методом; после превращения золя в гель конденсационное структурообразование наблюдали по изменению оптической плотности на фотоэлектроколориметре ФЭК-М.

Влияние органической группы у атома кремния на формирование пористой структуры полиоргансилоксанов изучали адсорбционно-структурным методом — измерением изотерм адсорбции по *n*-гексану и определением удельной поверхности и эффективного радиуса пор адсорбентов.

На основании существующих представлений о механизме гелеобразования органических полимеров [4] можно считать, что в нашем случае процесс застудневания полиоргансилоксанов, т. е. переход от раствора к студню, условно разделяется на две стадии. Первая стадия характери-

зуется значительным увеличением вязкости агрегативно-неустойчивой системы с течением времени, но в целом система еще сохраняет свойства, присущие растворам. Вторая стадия начинается с момента появления упругости, т. е. начала проявления свойств твердого тела. Процесс гелеобразования полиорганосилоксанов можно охарактеризовать как процесс постепенного возникновения в растворе вторичных образований макромолекул и последующего межмолекулярного взаимодействия с получением сплошной пространственной глобулярной структуры [5, 6]. В дальнейшем происходит нарастание числа межмолекулярных связей в системе, приводящее к увеличению прочности сетки.

Влияние органической группы у атома кремния на структурносорбционные характеристики полиорганосилоксанных адсорбентов

Образец	Объем пор, см ³ /г			Удельная поверхность, м ² /г	Эффективный радиус пор, Å
	пределенно сорбционный	суммарный	объем макропор		
Силикагель (полисилоксан)	0,38	0,38	—	770	<8
Полиметилсилоксан	2,44	2,99	0,55	240	50
Поливинилсилоксан	1,07	4,75	3,68	200	—
Полизиленсилоксан	0,42	1,74	1,32	160	—

Результаты по измерению вязкости и оптической плотности подтверждают этот механизм гелеобразования.

Природа и размеры органической группы влияют на ход кривых относительная вязкость реакционной смеси — время (рис. 1): наиболее крутой подъем наблюдается для золя кремниевой кислоты из тетраэтоксисилана, где гель образуется через несколько минут после добавления щелочи. Резкое увеличение вязкости, наблюдаемое во всех случаях через различные интервалы времени, свидетельствует об ускорении процесса конденсационного структурообразования и о превращении всей системы в гель.

По скорости гелеобразования исследуемые системы можно расположить в ряд: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} > (\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n > (\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1,5})_n > (\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})_n$.

Оптическая плотность характеризует изменение во времени дисперсности золей и гелей полиорганосилоксанов (рис. 2). Оптическую плотность можно было измерить только для гелей кремниевой кислоты и полиметилсилоксана; для винил- и этилтраэтоксисиланов наблюдается резкий переход от оптически прозрачного золя к мутному гелю, когда оптическая плотность сильно возрастает и выходит за пределы измерения шкалы.

Величина оптической плотности сильно возрастила у полиметилсилоксана по сравнению с гелем кремниевой кислоты (рис. 2), очевидно, в результате образования более крупных макромолекул. С течением времени наблюдается постоянство оптической плотности, что доказывает завершенность процесса роста макромолекул и гелеобразования. Для геля кремниевой кислоты это происходит через ~50 мин., а для геля полиметилсилоксана — через 100 мин. Таким образом, органическая группа у атома кремния замедляет процесс конденсационного структурообразования полиметилсилоксана и способствует получению более грубых дисперсных структур, чем у геля кремниевой кислоты.

Влияние органической группы у полиорганосилоксанов на пористую структуру этих адсорбентов видно из таблицы и изотерм сорбции μ -тексана (рис. 3).

Полиметилсилоксан — крупнопористый адсорбент с большим предельно сорбционным объемом пор ($V_s = 2,44 \text{ см}^3/\text{г}$) и удельной поверхностью в $240 \text{ м}^2/\text{г}$; объем макропор незначителен. Увеличение размера органической группы у атома кремния от CH_3 к C_2H_5 привело к образованию макро-

пористого адсорбента — полиэтилсилооксана. Он обладает большим суммарным объемом пор за счет содержания макропор. Предельно сорбционный объем пор у него мал ($V_s = 0,42 \text{ см}^3/\text{г}$) и уменьшилась также удельная поверхность. У поливинилисилооксана наблюдался значительный суммарный объем пор с преобладающим содержанием макропор ($V_{ma} = 3,7 \text{ см}^3/\text{г}$); удельная поверхность составляла $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Отсутствие органической группы у атома кремния в $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ при одинаковых условиях гидролиза и поликонденсации привело к образова-

Рис. 2. Оптическая плотность D гелей кремниевой кислоты (1) и полиметилсилооксана (2)

Рис. 3. Изотермы адсорбции n -гексана при 20° на силикагеле (1) и ксерогелях полиметилсилооксана (2); поливинилисилооксана (3) и полиэтилсилооксана (4)

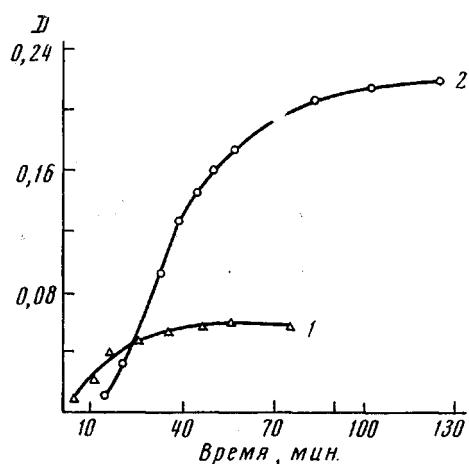


Рис. 2

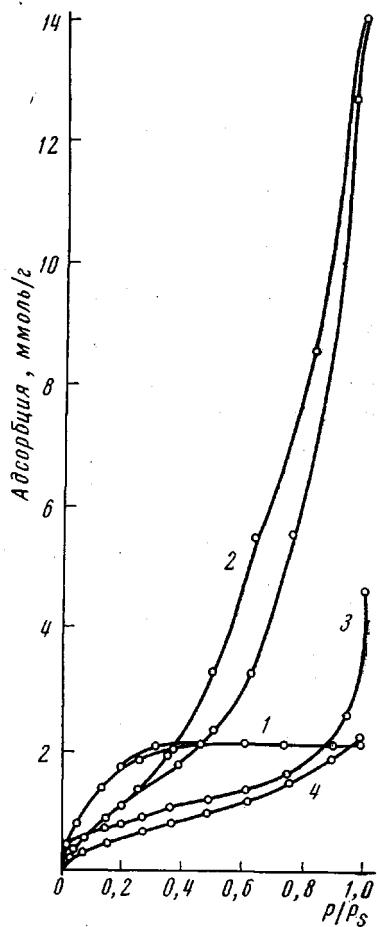


Рис. 3

нию геля кремниевой кислоты с тонкопористой структурой с эффективным радиусом пор меньше 8 \AA и огромной удельной поверхностью свыше $700 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рис. 3 изотерма сорбции по n -гексану для силикагеля при малых концентрациях круто поднимается вверх, но затем идет параллельно оси абсцисс. Петля гистерезиса незначительна, что свидетельствует о малом содержании крупных переходных пор. У ксерогеля полиметилсилооксана при относительных давлениях 0,5 и выше наблюдается большая адсорбция n -гексана, что характеризуется высокой петлей гистерезиса. Содержание крупных сорбционных переходных пор у этого адсорбента велико. Для полиэтил- и поливинилисилооксановых адсорбентов адсорбция паров гексана во всем интервале относительных давлений небольшая, так как они ма-ропористы и в них содержится мало сорбционных пор. Адсорбционные и

десорбционные ветви изотермы совпадают, что является признаком макропористой структуры адсорбентов.

Таким образом, чем больше органическая группа у атома кремния, тем меньше содержится сорбционных пор и тем хуже идет образование развитой пористой структуры полиорганосилоксановых адсорбентов. Это обстоятельство, очевидно, связано с преобладанием при поликонденсации процессов внутримолекулярной циклизации и преимущественно глобулярным строением образующихся полиорганосилоксановых ксерогелей.

Выводы

1. Вискозиметрическим методом найдено, что на процесс конденсационного структурообразования влияют размер и природа органической группы полиорганосилоксанов; по скорости гелеобразования их можно расположить в следующий ряд: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} > (\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n > (\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1,5})_n > > (\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})_n$.

2. При определении оптической плотности установлено, что структурообразование продолжается в гелях кремниевой кислоты и полиметилсилоксана после застудневания, при этом процесс роста макромолекул для геля кремниевой кислоты происходит почти в 2 раза быстрее, чем для полиметилсилоксана; последний образует более крупные глобулы.

3. С увеличением размера органического радикала от CH_3 до C_2H_5 получены более крупно- и макропористые рыхлоупакованные структуры кремнийорганических адсорбентов с малым содержанием сорбционных пор.

Институт физической химии
АН УССР им. Л. В. Писаржевского

Поступила в редакцию
29 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Слинякова, Авт. свид. 168271; Бюлл. изобретений, 1965, № 4, 23.
2. Г. Б. Будкевич, И. Б. Слинякова, И. Е. Неймарк, Авт. свид. 215884; Бюлл. изобретений, 1968, № 14, 12.
3. И. Б. Слинякова, И. Е. Неймарк, Колloidн. ж., 24, 617, 1962.
4. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошлякова, Успехи химии, 30, 517, 1961.
5. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, А. А. Жданов, Е. М. Белавцева, Ю. В. Левин, Докл. АН СССР, 166, 593, 1966.
6. И. Б. Слинякова, В. В. Нижник, И. А. Усков, В. П. Соломко, А. С. Нижник, Колloidн. ж., 28, 123, 1966.

УДК 541.64:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АМОРФНОГО ВИНИЛАЦЕТАТА

И. Г. Гусаковская

В [1–3] показано, что пост-полимеризация аморфного винилацетата (ВА) после облучения при 77° К протекает в области β -перехода (размягчение стекла). Настоящее сообщение посвящено исследованию кинетических закономерностей пост-полимеризации.

Методика эксперимента

Пост-полимеризацию ВА исследовали калориметрическим методом, описанным в [1, 4]. Чувствительность регистрирующей схемы составляла $\sim 10^{-7}$ кал/сек при отношении сигнала к шуму, равном 2; скорость размораживания не превышала 0,27 град/мин. Поскольку чувствительность калориметра меняется с температурой, при расчете тепловых эффектов величины всех ординат отклонения приводили к их