

О СИНТЕЗЕ И НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

A. П. Кречков, Э. А. Кириченко, А. Д. Дамаева

Полиорганосилоксаны, содержащие в своем составе атомы различных металлов, привлекают к себе все большее внимание, благодаря комплексу ценных свойств, которыми они обладают.

В данном сообщении приведены результаты работы по получению и исследованию некоторых свойств новых полимеров — полифенилсилоксанов редкоземельных элементов.

Методика исследований

Полимеры получали непосредственным взаимодействием фенилтрихлорсилана с ацетатами La, Eu, Gd, Ho, Yb. Реакцию проводили в трехгорной колбе с затвором для мешалки, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником. В колбу загружали 10 г ацетата металла и небольшими порциями приливали 80 мл $C_6H_5SiCl_3$ при постоянном перемешивании. После 20 мин. перемешивания начинали постепенное нагревание реакционной смеси на масляной бане до 200–220°. Реакцию проводили до окончания выделения хлористого ацетила. После прекращения реакции отгоняли избыточное количество фенилтрихлорсилана, растворяли полученный полимер в бензоле, фильтровали на воронке Бюхнера и промывали водой до отрицательной реакции на ион хлора. Из отделенного от воды раствора полимера в бензоле отгоняли под вакуумом растворитель и сушили полимер в вакууме при 50–60°. Синтезированные вещества изучали методом ИК-спектроскопии и ДТА. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14А в области 5000–400 cm^{-1} ; дифференциальные кривые нагревания — на пирометре Курнакова марки ФПК-59. Молекулярный вес определяли криоскопически в бензоле [1].

Результаты и их обсуждение

Полученные полифенилметаллосилоксаны представляют собой хрупкие стеклоподобные вещества коричневого цвета различных оттенков с молекулярным весом 2000–5000 (табл. 1).

Таблица 1

Результаты анализа полифенилметаллосилоксанов

Полифенил- силоксаны металлов	Найдено, %				M_n	d_{4}^{20} , $\text{г}/\text{см}^3$
	C	H	Si	металл		
La	55,61	4,41	19,01	1,39	2130	1,332
Eu	55,21	4,23	19,46	1,14	2110	1,342
Gd	54,52	4,59	18,70	0,81	3680	1,308
Ho	54,91	4,54	18,39	2,61	3070	1,333
Yb	56,43	4,92	19,12	1,02	5270	1,309

Синтезированные полимеры хорошо растворимы в бензоле, толуоле, ацетоне, CCl_4 , метилэтилкетоне, но нерастворимы в петролейном эфире, гептане, гексане, бензине. Нагревание полифениллантаносилоксана до 350° приводит к полной потере растворимости, что можно объяснить образованием полимера пространственного строения.

Фракционированием полифениллантаносилоксана методом дробного осаждения [1] было выделено 11 фракций, представляющих собой твердые вещества, окраска которых изменяется от темно-коричневой до светло-желтой. Результаты анализа отдельных фракций приведены в табл. 2.

В спектрах полученных полифенилметаллосилоксанов (рис. 1) наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1100–1050 cm^{-1} , соот-

Таблица 2
Результаты анализа фракций полифениллантоносилоксана

Фракция, №	Выход, %	M_n	Найдено, %			
			C	H	Si	La
1	5,4	5070	55,22	4,47	17,44	3,26
6	4,24	1170	56,81	4,79	17,26	0,52
11	4,58	350	73,72	9,85	4,37	—

ветствующая колебаниям связи $\rightarrow Si-O-$ в циклических полисилоксанах [2]. Кроме полосы валентных колебаний $\rightarrow Si-O-$, в спектрах наблюдается полоса поглощения в области $480-450\text{ cm}^{-1}$, обусловленная деформационными колебаниями связи $\rightarrow Si-O-$ [2]. Присутствие фенильных радикалов в полимерах обнаруживается по полосам поглощения 3180 , 3020 , 1595 cm^{-1} [3]. Полосы поглощения при 1435 и 1134 cm^{-1} указывают на наличие в молекуле групп $Si-C_6H_5$. В области $3700-3400\text{ cm}^{-1}$ обнаружены полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей $Si-O-H$ [4]. Связь $Si-O$ -металл идентифицируется полосой $580-560\text{ cm}^{-1}$.

Таким образом, из результатов ИК-спектроскопии можно предположить циклическое строение полимеров.

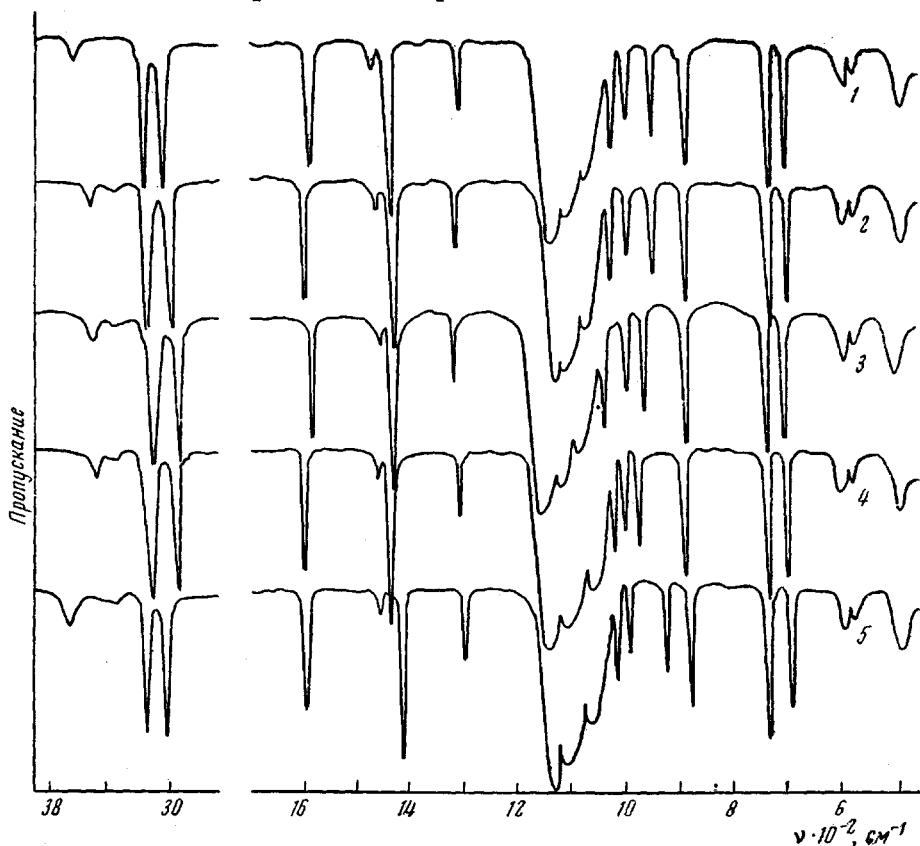


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полифенилсилоксанов La (1), Eu (2), Gd (3), Ho (4) и Yb (5)

Нами изучены изменения в полимере при его нагревании. На термограммах (рис. 2) обнаружены два пика в интервалах температур 175–200° и 540–570°. Первый из них связан, очевидно, с реакциями гидроксильных групп и выделением воды. Второй – с деструкцией указанных выше полифенилметаллоксиланов (отрыв фенильных радикалов) [5]. Несколько эффектов в интервале температур 600–1000° обусловлены, вероятно, различными структурными перегруппировками, происходящими в результате нагревания полимеров.

Сопоставление ИК-спектров образцов полифениллантаносилоксана, прогретых до температур 200, 550, 750 и 1000° (рис. 3), показывает, что при нагревании до 200° полимер практически не изменяется; незначительно уменьшаются только интенсивности полос поглощения связей Si—O—H.

В спектре образца, прогретого до 550°, наблюдается некоторое уменьшение интенсивностей основных полос поглощения.

Дальнейшее нагревание полимера до 750° приводит к некоторым качественным изменениям в спектре. Уменьшаются, однако, полностью не исчезают полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей —C=C— и —C—H в бензольном кольце, Si—C₆H₅ и Si—O—H. Максимум полос поглощения группировок Si—O—Si смещается с 1070 до 1100 см⁻¹.

Спектр образца, прогретого до 1000°, характеризуется наличием трех очень сильных широких полос поглощения в областях 3400, 1100 и 450 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям связей Si—O—H, Si—O— и к деформационным колебаниям связи Si—O—. Усиление

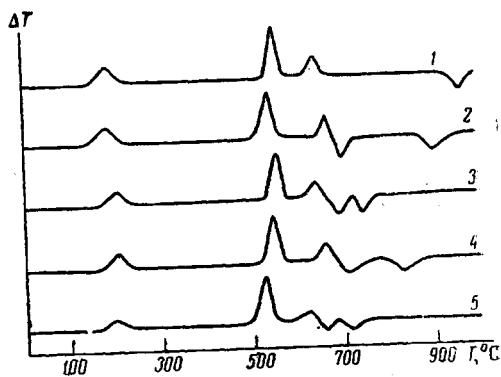


Рис. 2. Кривые ДТА полифенилсилоксанов La (1), Eu (2), Gd (3), Ho (4) и Yb (5)

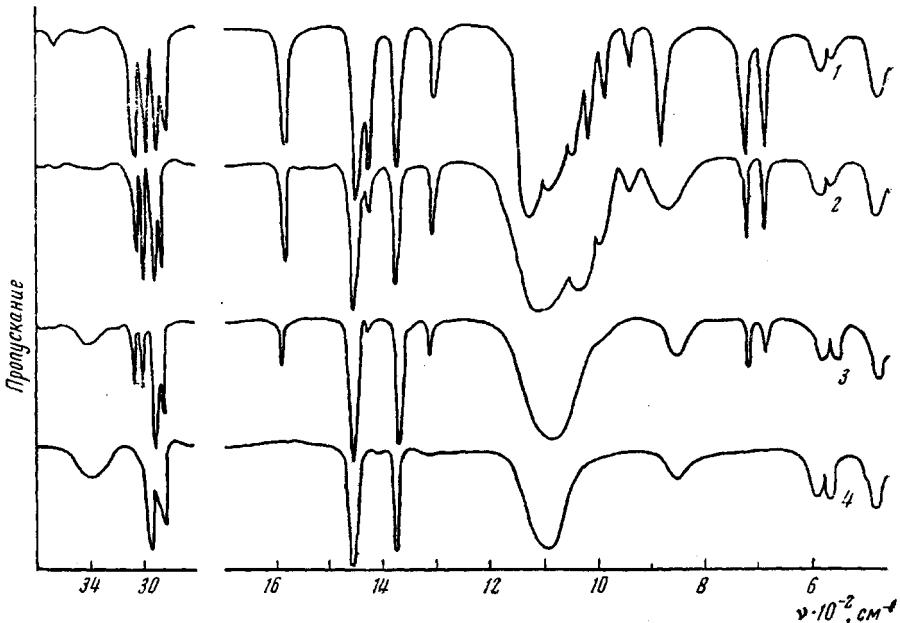


Рис. 3. ИК-спектры полифениллантаносилоксана-1, нагретого до 200 (1), 550 (2), 750 (3) и 1000° (4)

связи Si—O—H, вероятно, можно объяснить тем, что при достаточно высокой температуре происходит разрыв отдельных связей \rightarrow Si—O—. При этом возможно образование некоторого количества мелкодисперсной двуокиси кремния, которая при охлаждении адсорбирует определенное количество воды из воздуха. Усиливается также полоса поглощения при 560 см^{-1} , что, очевидно, связано с относительным увеличением концентрации связей Si—O—металл. Следовательно, исходя из ИК-спектра последнего образца, можно утверждать, что поскольку вся органическая часть удалена из полимера, он представляет собой пространственный полимер, содержащий в структуре молекулы атомы металла, кремния и кислорода.

Новомосковский филиал
Московского химико-техноло-
гического института им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
6 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Кречков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская, Л. В. Мышилева, С. В. Сивцилло, В. Т. Шемятенко, Руководство по анализу кремний-органических соединений, Госхимиздат, 1962.
2. N. Wright, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 69, 803, 1947.
3. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965, стр. 30.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 480.
5. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Т. С. Бебчук, Г. И. Пашинцева, Г. Е. Голубков, Высокомолек. соед., A9, 2025, 1967.

УДК 541.64:547 (415+46)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ ДИАНГИДРИДОВ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ДИАМИНАМИ

Г. И. Бойко, Б. А. Жубанов

В литературе имеются сведения о том, что диангидриды поликарбоновых кислот, обладающие сравнительно низким потенциалом ионизации, могут образовывать промежуточные комплексные соединения с полярными растворителями — диметилацетамидом (ДМАА), диметилформамидом (ДМФА) и диметилсульфоксидом (ДМСО), которые оказывают дальнейшее влияние на течение реакции полимеризации. При рассмотрении механизма поликонденсации большинство авторов высказывают предположение об обязательности образования такого комплекса и активном участии в реакции с диаминами [1–3].

В то же время следует заметить, что в литературе отсутствуют конкретные экспериментальные данные, описывающие свойства таких комплексов и их влияние на скорость полимеризации с диаминами. Поэтому в предыдущей работе [4] показана возможность выделения комплексов диангидридов тетракарбоновых кислот с полярными растворителями и охарактеризованы некоторые их свойства.

В данной работе приведены результаты по сравнительному изучению скорости взаимодействия выделенных комплексов с диаминами в среде полярных растворителей при различных температурах.