

У ПМА, который отличается от ПММА отсутствием α -метильных групп, величина χ в два раза выше. Это, безусловно, связано с меньшей стерической перегруженностью молекул ПМА и служит прямым доказательством сильного взаимодействия α -метильных и сложноэфирных групп в ПММА.

Обнаруженные различия в локальном свободном объеме и стерических препят-

ствиях групп $-\text{C}=\text{O}$ в ПММА и ПМА, по-видимому, являются причиной различной внутримолекулярной подвижности этих групп, регистрируемой методами люминесцентной метки [8] и диэлектрической и механической релаксации [9]. Теоретические расчеты [10] также приводят к выводам об увеличении барьеров внутреннего вращения в ПММА.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Гуггенгейм, Дж. Пру, Физико-химические расчеты, Изд-во иностр. лит., 1958.
2. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A16, 424, 1974.
3. А. Элаиот, Инфракрасные спектры и структура полимеров, «Мир», 1972.
4. Т. В. Белопольская, Высокомолек. соед., A14, 840, 1972.
5. J. Koleske, R. Landberg, J. Polym Sci., 7, A-2, 795, 1969.
6. О. Н. Трапезникова, Т. В. Белопольская, Высокомолек. соед., A9, 2659, 1967.
7. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A13, 1917, 1971.
8. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A14, 1435, 1972.
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
10. Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., A11, 962, 1969.

УДК 541.64:547.4'128:543.422.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ ВИНИЛЬНЫХ ГРУПП В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИВИНИЛ(ФЕНИЛ)СИЛОКСАНАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

К. А. Андрианов, А. Ю. Рабкина, Л. А. Лейтес, Б. Г. Завин

Методом ИК-спектроскопии проведено количественное определение относительного содержания винильных групп в винил(фенил)силооксанах.

Поливинил(фенил)силооксаны представляют собой весьма перспективный класс кремнийорганических полимеров, интерес к изучению которых в значительной мере связан с возможностью получения на их основе новых материалов, обладающих повышенной термической стабильностью и другими цennыми свойствами.

При изучении полимеров этого класса необходимы надежные количественные методы определения относительного содержания винильных заместителей при атомах кремния. Существующие химические методы определения указанных заместителей [1] довольно трудоемки, длительны, требуют сравнительно больших навесок и, кроме того, имеют ряд ограничений. Например, метод бромных чисел лишь ограниченно применим в случае плохо растворимых образцов. Поэтому мы использовали для определения относительного содержания винильных групп в винил(фенил)силооксанах метод ИК-спектроскопии, который позволяет быстро, легко и на микроколичествах получить результат для любых соединений независимо от величины молекулярного веса исследуемого вещества.

Известно, что всякий органический заместитель, связанный с атомом кремния, характеризуется в колебательном спектре определенным набором полос, частоты и интенсивности которых мало зависят от природы других заместителей (так называемый «барьерный эффект» тяжелого гетероатома [2, 3]). К сожалению, почти все частоты ИК-полос, характеризующих винильную группу, почти точно совпадают с частотами соответствующих полос фенильной группы (например, полосы, относящиеся к валентным колебаниям C—H в области $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$, к колебаниям кратных углерод-углеродных связей $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, к деформационному колебанию C—H $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$ и др.). Единственной областью спектра, пригодной для относительного определения винильных и фенильных групп, оказалась область $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$, где расположены полосы деформационных колебаний C—H: 1405 см^{-1} , характерная для винильной группы (δ_v), и 1430 см^{-1} , характерная для фенильной группы (δ_f). Обе эти полосы достаточно интенсивны. Интегральная интенсивность δ_f , измеренная для октафенилциклотетрасилюксана и гексафенилциклотрисилюксана, приблизительно постоянна и составляет в пересчете на одну фенильную группу $A=1,3 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$; соответствующая величина для δ_v , измеренная для тривинилтрифенилцикло-трисилюксана, равна $2,1 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$. Полуширины этих полос равны $6,5-10 \text{ см}^{-1}$ соответственно, поэтому перекрывание их невелико.

Были исследованы образцы с заранее известным относительным содержанием винил- и фенилсиликсановых звеньев. Образцы представляли собой как индивидуальные соединения, например, 1,3,5-тривинилтрифенилциклотрисилюксан, 1,3-дивинилтетрафенилциклотрисилюксан, 1,3-дивинилгексафенилциклотрасилюксан, 1,5-дивинилгексафенилциклотрасилюксан, так и искусственно приготовленные смеси соответствующих гомополимеров – поливинилсилесквиоксана и полифенилсилесквиоксана. Были получены ИК-спектры этих образцов (как жидких, так и твердых) в области $1350-1500 \text{ cm}^{-1}$ и измерено отношение оптических плотностей полос при 1405 и 1430 cm^{-1} .

При одинаковом мольном содержании винильных и фенильных групп в образце независимо от того, является ли он индивидуальным соединением или смесью гомо-

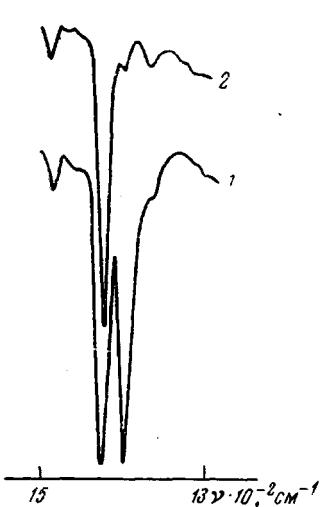


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры поливинил(фенил)силесквиоксана с содержанием звеньев $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1.5}$ 50 (1) и 2 мол. % (2)

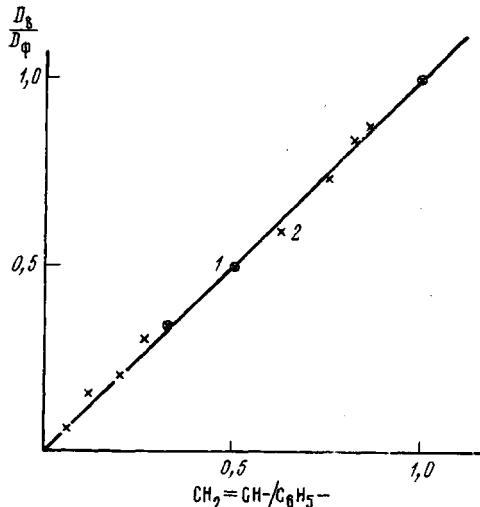


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей от относительного мольного содержания винил- и фенилсиликсановых звеньев в образцах винил-(фенил)циклоцилосилюксанов (1) и в смеси гомополимеров (2)

полимеров, взятых при соотношении звеньев $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1.5} : \text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5} = 1 : 1$, величины оптических плотностей полос при 1405 и 1430 cm^{-1} оказались одинаковыми (рис. 1). Результаты, полученные для калибровочных образцов, представлены в виде зависимости между соотношением оптических плотностей D_v/D_ϕ и относительным мольным содержанием винил- и фенилсиликсановых звеньев в образце (рис. 2). Видно, что зависимость линейна, причем точки, относящиеся к образцам, представляющим собой смеси гомополимеров, также хорошо ложатся на прямую. Это свидетельствует о том, что при выбранной методике приготовления образцов оптическая плотность полос в спектрах исследуемых полимеров подчиняется закону Ламберта-Бера. При уменьшении относительного содержания винильных групп точность их определения уменьшается в соответствии с [4]. Методика дает возможность анализировать образцы с минимальным содержанием винильных групп 1,5–2,0 мол. % (0,2–0,3 вес. %) (рис. 1).

При анализе ИК-спектров метилсиликсанов было обнаружено, что в исследуемой области спектра наблюдается широкая полоса сложного контура с максимумами при 1397 , 1410 и 1440 cm^{-1} (рис. 3) – суммарная интенсивность дублета $1397/1410 \text{ cm}^{-1} A = 0,60 \cdot 10^3 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, полосы $1440 \text{ cm}^{-1} - 0,3 \cdot 10^3 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Эта полоса накладывается на полосы δ_v и δ_ϕ в случае их совместного присутствия. Поэтому данная методика в ее простом виде неприменима для количественного анализа метилвинил- и метилвинил(фенил)силиксанов.

Образцы 1,3,5-тривинил-1,3,5-трифенилциклотрисилюксана, 1,3-дивинилтетрафенилциклотрисилюксана (т. пл. $72-73^\circ$), 1,3-дивинилгексафенилциклотрасилюксана (т. пл. 80°) и 1,5-дивинилгексафенилциклотрасилюксана

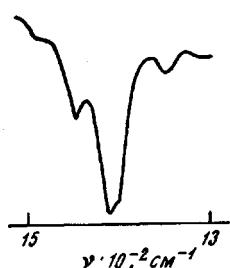


Рис. 3. ИК-спектр октаметилциклотетрасилюксана

(т. пл. 125–126°) получали по методике [5]. Синтез гексафенилциклотрисилоксана и октафенилциклотетрасилоксана описан в [6, 7], гексаметилциклотрисилоксана и октаметилциклотетрасилоксана – в [8].

Для приготовления калибровочных смесей использовали полифенилсиликсеквиксаны и поливинилсиликсеквиксан, синтезированные анионной полимеризацией продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана и винилтрихлорсилана.

ИК-спектры получали на двухлучевом спектрофотометре UR-20. Жидкие образцы исследовали в капиллярном слое между стеклами КВг, твердые – в виде таблеток с КВг. Были приготовлены 13 композиций как для мономерных, так и для полимерных образцов различной концентрации. Из каждой смеси данной концентрации готовили три образца. Смесь исследуемого вещества и бромистого калия размалывали в течение 10–15 мин. на вибрационной мельнице, затем запрессовывали в металлической обойме при давлении 70 кг/см². Интегральные интенсивности полос δ_в, δ_Ф и δ_{Ме} для мономерных образцов были измерены в растворе ССl₄ при концентрациях 0,02–0,04 моль/л в кюветах постоянной толщины слоя (0,06 см) по методике [9]. Для построения графической зависимости использовали мольное соотношение винильных и фенильных групп в образце и отношение оптических плотностей D_в/D_Ф, измеренное методом базисной линии [10]. Все измерения проверяли на воспроизводимость. Среднеквадратичное отклонение оптических плотностей составляло ±0,02.

Авторы выражают благодарность Л. И. Комаровой за ценные замечания и А. П. Малыхину за предоставленные образцы винилфенилцикlosилоксанов.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Крешков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская, Л. В. Мышилева, С. В. Славуцко, В. Т. Шемяченко, Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. Госхимиздат, 1962.
2. Ю. П. Егоров, Сб. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, ЦБТИ, вып. 3, 1958, стр. 37.
3. Л. А. Лейтес, Диссертация, 1965.
4. В. М. Чумаевский, Введение в молекулярно-спектроскопический анализ, ГИТЛ, 1951, стр. 251.
5. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, В. Н. Емельянов, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2299.
6. C. A. Burkhard, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2173, 1945.
7. G. Gruttner, E. Krause, Ber., 50, 1559, 1917.
8. Н. Н. Соколов, Методы синтеза полиорганосилоксанов, Госэнергоиздат, 1959, стр. 131.
9. А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 492, 1967.
10. И. Кесслер, Методы ИК-спектроскопии в химическом анализе, «Мир», 1964.