

частиц металлов находятся в узлах возникшей в системе структурной сетки, связывая звенья молекул полимеров.

Присутствие в объеме дисперсионной среды НА, образующего развитые полимерные структуры, создает условия для формирования структурированных адсорбционно-сольватных слоев на поверхности частиц, надежно защищающих последние от контактов друг с другом [7]. Существенное значение имеет также характер взаимодействия между частицами золя и молекулами алюминиевого мыла: необратимая адсорбция НА обеспечивает наиболее эффективную защиту.

Основываясь на результатах адсорбционных изменений, можно заключить, что оптимальным стабилизатором органозолей железа и олова должен быть НА, наименее эффективным — ПС. Для ПДМФС взаимодействие с поверхностью металлической фазы менее ярко выражено, чем для НА, поэтому по стабилизирующему действию он должен занимать промежуточное положение.

Агрегативная устойчивость органозолей металлов в данной работе характеризовалась постоянством концентрации дисперсной фазы во времени. Изотермы старения золей железа и олова, приведенные на рис. 3, показывают, что этот процесс для золей железа происходит медленнее, чем для золей олова, несмотря на наличие мощных защитных слоев на поверхности олова (таблица). Очевидно, при старении более высокодисперсных золей железа седиментация практически отсутствует и преобладает автокоагуляция. По стабилизирующей способности для каждого из металлов полимеры располагаются в следующей последовательности: НА > ПДМФС > ПС, что вполне согласуется с данными адсорбционных измерений.

Таким образом, эффективность изученных полимеров как стабилизаторов органозолей железа и олова главным образом определяется их природой — наличием в макромолекулах достаточного числа полярных функциональных групп, а также способностью к образованию в растворах пространственных сетчатых структур.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
29 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. М. Нагансон, З. Р. Ульберг, Коллоидные металлы и металлополимеры, «Наука думка», 1971; М. А. Лунина, Диссертация, 1970; Э. Я. Блум, Е. М. Мозговой, Магнитная гидродинамика, 4, 18, 1971; В. Е. Гуль, Коллоидн. ж., 35, 1070, 1973.
2. А. А. Трапезников, Г. В. Белугина, Ф. М. Ржавская, Коллоидн. ж., 20, 254, 1958; А. А. Трапезников, Успехи коллоидной химии, «Наука», 1973, стр. 201.
3. М. А. Лунина, Ю. А. Новожилов, Коллоидн. ж., 31, 467, 1969.
4. А. А. Трапезников, Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз, «Наука», 1972, стр. 207.
5. F. Enkel, B. Rumbach, Z. Elektrochem., 55, 612, 1951; C. Thies, Polymer Preprints, 6, 320, 1965.
6. E. Mackor, J. Vanderwaals, J. Colloid. Sci., 7, 535, 1952; M. Vold, J. Colloid. Sci., 16, 1, 1961; W. Heller, T. Rugh, J. Chem. Phys., 22, 1778, 1954.
7. Г. В. Белугина, В. В. Константинова, С. Х. Закиева, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 132, 380, 1960.

УДК 541.64:547.1'128.539.3

#### МЕХАНИЗМ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ И СТРОЕНИЕ ПОЛИДИМИТИЛБОРСИЛОКСАНОВ

К. А. Ахмед-заде, В. А. Закревский, Л. А. Митрофанов

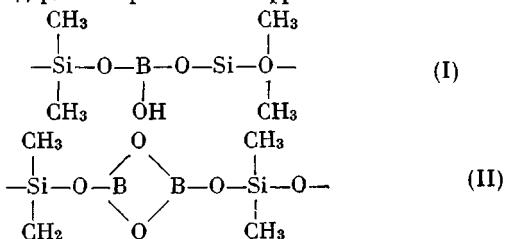
Несмотря на то, что полидиметилборсилоксаны (ПМБС) находят широкое применение в технике, причины проявления ими ряда необычных свойств полностью не выяснены. ПМБС, обладая, по данным вискозиметрических и криоскопических измерений, низкой молекулярной массой

( $\sim 10^3$ ), имеют свойства, присущие только высокополимерам. Их вязкость достигает  $10^6$ – $10^7$  пас; они проявляют высокую упругость и эластичность при кратковременном воздействии силы, хрупкость при ударе, а в статических условиях отмечается их способность к текучести [1–4]. В связи с этим ПМБС часто называют псевдовысокомолекулярными соединениями [5]. Для высокомолекулярных соединений характерно явление механодеструкции – разрыв полимерных цепей под действием механических напряжений. В низкомолекулярных соединениях, подвергнутых механическим воздействиям, разрыв химических связей не происходит [6–8], поэтому представлялось интересным выяснить, протекают ли механодеструкционные процессы в ПМБС.

Для исследования механодеструкции в настоящее время широко применяется метод ЭПР [9, 10]. В данной работе метод ЭПР использован для изучения механизма деструкции ПМБС – полимеров, содержащих в основной цепи атомы кремния, кислорода и бора.

На ЭПР-спектрометре анализировали стружку ПМБС, полученную сверлением полимеров в жидким азоте. Регистрацию спектров ЭПР производили на радиоспектрометре РЭ-1301 (диапазон 3 см), в резонатор которого помещали заполненный жидким азотом кварцевый сосуд Дьюара с полимерной стружкой.

Исследовали образцы ПМБС, содержащие 4,0–7,5 вес.% бора. Всего было изучено 12 образцов ПМБС, отличающихся методами получения и концентрацией бора. Методы синтеза ПМБС, основанные на реакциях полимеризации диметилциклоксилоксанов или поликонденсации полидиметилсиликсан- $\alpha$ , $\omega$ -диолов с борным ангидрилом или борной кислотой, описаны в [1–3]. Следует отметить, что как при поликонденсации, так и при полимеризации олигометилсиликсанов в реакционной смеси всегда присутствуют следы воды или борная кислота (гигроскопичный  $B_2O_3$  по анализу содержит 1–3 вес.%  $H_3BO_3$ ). Вследствие происходящих в процессе синтеза термических перегруппировок с разрывом силоксановых связей и реакций обрыва цепи полученные ПМБС содержат концевые гидроксильные группы [1–3]. По данным ИК-спектроскопии [1–3], основные цепи ПМБС наряду с боросилоксановыми  $B-O-Si$ -связями (I) содержат боросилановые фрагменты типа метаборатов (II)



При содержании бора выше 4 вес.% преобладают структурные звенья II.

Исследованные образцы ПМБС имели низкую ММ, которая, по данным криоскопических измерений в абсолютном бензоле, составляла 1500–3500. При 77° К ПМБС находятся в стеклообразном состоянии и  $T_c=233$ – $153$ ° К [3].

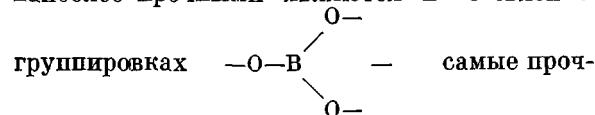
При разрушении образцов ПМБС в среде жидкого азота зарегистрированы достаточно интенсивные сигналы ЭПР, свидетельствующие об образовании свободных радикалов, одинаковой формы, но различающиеся по интенсивности. Концентрация свободных радикалов в продуктах разрушения ПМБС составляла  $10^{15}$ – $10^{16}$  г $^{-1}$ . После нагревания продукты разрушения ПМБС до комнатной температуры сигналы ЭПР не регистрируются.

На рисунке показана первая производная спектра ЭПР для ПМБС, полученного полимеризацией и содержащего 5,6 вес.% B (77° K). Спектр ПМБС имеет характерную асимметричную форму, обусловленную наличием линий перекисных радикалов вида  $RO\dot{O}$ . Кроме линий, соответствующих  $RO\dot{O}$ -радикалам в спектре, видны также линии триплета с расщеплением  $\sim 20$  э, принадлежащего свободным  $\equiv Si-\dot{C}H_2$ -радикалам [11, 12]. Оба типа радикалов ( $RO\dot{O}$  и  $\equiv Si-\dot{C}H_2$ ) являются вторичными радикалами, возникающими в результате превращений первичных радикалов, образующихся при разрыве полимерных цепей или поперечных связей между цепями.

Обнаружение свободных радикалов при механическом разрушении

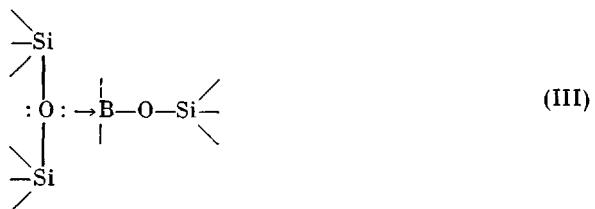
ПМБС прямо указывает, что они являются высокомолекулярными соединениями, в макромолекулах которых короткие фрагменты  $M \approx 10^3$  соединены связями, нестойкими по отношению к действию полярных или донорных растворителей (вследствие этого растворы ПМБС имеют малую вязкость). Ясно, что в образовании этих связей участвуют атомы бора. В дальнейшем эти связи, отличные от тех, которые образуют атомы бора в группировках I, II, мы будем называть «дополнительными» борными связями.

Известно, что разрыв полимерных молекул под действием механических усилий происходит по наименее прочным связям, энергия диссоциации которых понижена по сравнению с соседними [13, 14]. В ПМБС наиболее прочными являются B—O-связи в



ные среди ковалентных химических связей. Энергия их разрыва по оценкам, сделанным в работе [15], составляет 123 ккал/моль, что заметно превышает энергию разрыва Si—O-связей, принимаемую обычно равной 106 ккал/моль [16]. При разрыве в поле механических сил Si—O-связей свободные радикалы не образуются, поскольку эти связи разрываются по гетеролитическому механизму [17]. Поэтому зарегистрированные при механическом разрушении ПМБС спектры ЭПР следует связать со свободными радикалами, образующимися в результате распада наименее прочных дополнительных борных связей.

Рассмотрим природу этих связей. Характерное для ПМБС необычное сочетание свойств связывают [4] с наличием межмолекулярных донорно-акцепторных связей между атомами бора и кислорода, образующихся по схеме



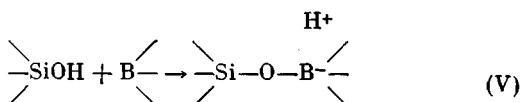
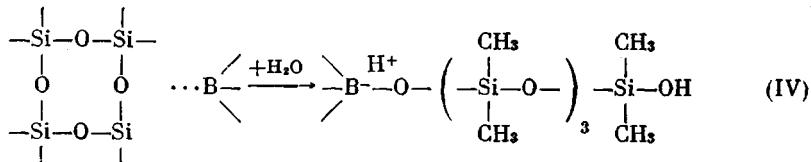
Однако разрыв такого мостика не должен сопровождаться образованием свободных радикалов. Кроме того, исследования, проведенные в последние годы [16, 18], показывают, что кислород в дисилоксановой группировке практически не проявляет донорных свойств, так как обе его неподеленные пары электронов вовлечены в  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие ( $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \end{array}$ ). Поэтому прочность связи B—O в ПМБС невелика. Следовательно, присутствие только группировок (III) не может объяснить необычные свойства ПМБС. Совокупность всех фактов находит, по нашему мнению, простое объяснение, если предположить, что дополнительными борными связями в ПМБС наряду с координационными B—O-связями являются B—O-связи, образованные четырехкоординированным отрицательно заряженным атомом бора.

Структурные группы, содержащие тетраэдрический бор с  $sp^3$ -гибридизацией валентных орбиталей, могут возникать при катионной полимери-

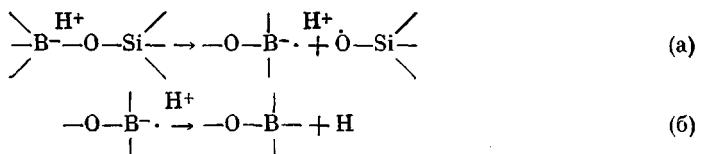


Спектр ЭПР механических свободных радикалов в ПМБС

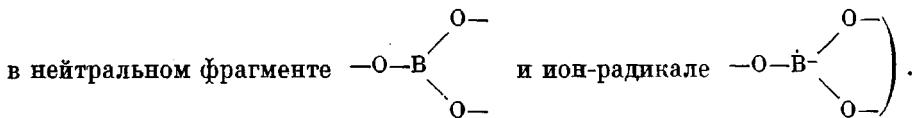
зации циклосилоксанов (в присутствии следов воды или  $H_3BO_3$ ), а также при поликонденсации:



По данным Крог-Му [15], энергия  $B-O$ -связи при четвертичной координации бора составляет 95 ккал/моль (вместо 123 ккал/моль при  $sp^2$ -гибридизации). Таким образом, связи в ПМБС по мере убывания их прочности располагаются в следующем порядке:  $B-O$ ,  $Si-O$ ,  $B^-O$ , вследствие чего mechanодеструкционные процессы, сопровождающиеся образованием свободных радикалов, развиваются по  $B^-O$ -связям. Разрыв  $B^-O$ -связей в борокислородных тетраэдрах можно представить двумя стадиями (а и б), на первой из которых происходит образование двух свободных радикалов, а на второй — перестройка «борного» радикала:



Вторая стадия протекает с выделением энергии (поэтому процесс распада связи и не заканчивается на первой стадии), причем энергетический эффект  $Q = I_{\text{H}} - I_{\text{B}^-} - D_{\text{B-H}^+} + 3\varepsilon$  ( $I_{\text{H}}$  — потенциал ионизации атома водорода;  $I_{\text{B}^-}$  — энергия сродства к электрону атома бора;  $D_{\text{B-H}^+}$  — энергия диссоциации ионной связи  $\text{B}^-\text{H}^+$ ;  $\varepsilon$  — разница в энергиях диссоциации  $B-O$ -связей



В нашем случае  $I_{\text{H}} > I_{\text{B}^-}$ ,  $I_{\text{B}^-} = 22$  ккал/моль [19],  $3\varepsilon = 84$  ккал/моль.

Первичные радикалы  $\equiv Si-O$  вступают в реакцию отрыва водорода от  $CH_3$ -групп. Образующиеся при этом  $\equiv Si-CH_2$ -радикалы, присоединяя молекулу кислорода, превращаются в перекисные радикалы. Подтверждением этому служат наблюдаемые спектры ЭПР типа  $Si-CH_2$  и  $ROO$ -радикалов.

Таким образом, данные о mechanодеструкции в сочетании с ранее известными результатами позволяют судить о строении ПМБС. Короткие цепи таких полимеров, вероятно, соединены не только сравнительно слабыми мостиками III с координационными  $B^-O$ -связями, но также и достаточно прочными ковалентными  $B^-O$ -связями, распадающимися под действием механических напряжений с образованием свободных радикалов. Концентрация узлов, образованных тетраэдрическим бором  $B^-O$ , по-видимому, невелика, поскольку в противном случае ПМБС должны были бы быть жесткими трехмерными полимерами, не способными к течению (отношение  $B : Si$ , исследованных в ПМБС составляло 1 : 3—1 : 2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Карлин, В. Д. Лобков, Л. А. Митрофанов, Изв. АН ЛатвССР, 1968, № 1, 125.
2. Л. А. Митрофанов, А. В. Карлин, К. Д. Суглобова, Л. Я. Руженцева, К. Б. Пиогровский, Ж. прикл. химии, 42, 1175, 1969.
3. А. В. Карлин, Л. А. Митрофанов, Сб. Химия и практическое применение кремниоганических соединений, «Химия», 1968, стр. 146.
4. M. Wick, Kunststoffe, 50, 433, 1960.
5. Л. А. Митрофанов, Е. А. Сидорович, А. В. Карлин, А. И. Марей, Высокомолек. соед., A11, 782, 1969.
6. Н. К. Баранов, Механохимия полимеров, «Химия», 1971.
7. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, Высокомолек. соед., B9, 103, 1967.
8. В. А. Мальчевский, В. А. Закревский, Химия и химич. технол., 15, 276, 1972.
9. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радиг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
10. В. А. Закревский. Диссертация, 1969.
11. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1805, 1959.
12. А. С. Кузьминский, Т. С. Федосеева, Я. С. Лебедев, А. Л. Бучаченко, Е. В. Журавская, Высокомолек. соед., 6, 1308, 1964.
13. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский, Физика твердого тела, 9, 1434, 1967.
14. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, Сб. Механоэмиссия и механохимия твердых тел, «Илим», Фрунзе, 1974, стр. 211.
15. J. Krogh-Moe, Acta Chem. Scand., 17, 843, 1963.
16. М. Г. Воронков, Гетеролитические реакции расщепления силоксановой связи, Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1961.
17. К. А. Ахмед-заде, В. В. Баптизманский, В. А. Закревский, С. Мисров, Э. Е. Томашевский, Высокомолек. соед. A14, 1360, 1972.
18. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Ж. структ. химии, 5, 482, 1964.
19. О. П. Чаркин, Г. В. Бобыкина, М. Е. Дяткина, Сб. Строение молекул и квантовая химия, «Наукова думка», 1970, стр. 155.

УДК 541.64:539(199+3)

## РАЗРЫВЫ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАГРУЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. И. Веттергрен, И. И. Новак, А. Чжель*

Изучение атомного механизма разрушения твердых тел методами ЭПР [1], ИК-спектроскопии [2] и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей [3] позволило установить, что в основе механизма разрушения лежат элементарные акты распада химических связей под действием теплового движения в поле механических сил. Растигивающая нагрузка снижает энергетический барьер разрыва межатомных связей, т. е. активирует процесс разрушения [4]. Исследование накопления разорванных связей, определенных по числу свободных радикалов, показало, что разрывы коррелируют с числом образующихся концевых групп, а последние, в свою очередь, определяют концентрацию генерирующих под нагрузкой субмикротрещин [5]. Кинетика накопления разрывов в полимерных пленках подробно изучена авторами [6]. Во всех упомянутых работах предполагалось, что процесс разрушения идет гомогенно по объему, т. е. считалось, что образование радикалов, концевых групп и субмикротрещин происходит равномерно по всей толще образца. Однако можно ожидать, что поверхность полимера, как физическая граница твердого тела, может оказывать существенное влияние на микромеханику разрушения. Поэтому необходимо выяснить, следует ли относить известные ныне закономерности механодеструкции полимерных цепей к объему полимера или же нужно учитывать особую роль поверхности.

В настоящей работе предпринята попытка раздельного изучения механодеструкции полимерных макромолекул, находящихся на поверхности и во внутренних областях образцов. С этой целью методами ИК-спектроскопии, пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) измеряли продукты деструкции полимерных цепей, образующихся под