

УДК 541.64:547.1'128

ОЛИГОМЕТАЛЛОФЕНИЛСИЛОКСАНЫ И ВЛИЯНИЕ НА ИХ СВОЙСТВА ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА

Дамаева А. Д.

Синтезированы металлсодержащие кремнийорганические олигомеры, содержащие в своей структуре металлы различного электронного строения. Исследовано влияние природы металла на некоторые свойства (термостойкость, способность к межмолекулярному взаимодействию, электрические свойства пленок) синтезированных олигомеров. Установлено, что в ряде случаев наблюдаются определенные закономерности изменения свойств синтезированных олигометаллофенилсилоксанов от природы металла.

В последние 20 лет синтезировано большое число металлсодержащих кремнийорганических олигомеров и полимеров, обладающих чрезвычайно разнообразными свойствами. Однако проблема синтеза таких веществ с заранее заданными свойствами все еще остается актуальной. Для решения этой задачи необходима постановка систематических исследований зависимостей влияния различных факторов на свойства синтезируемых соединений.

Одним из таких факторов является природа металла. В настоящей работе предпринята попытка выявить некоторые закономерности влияния природы металла на отдельные свойства синтезированных металлсодержащих олигофенилсилоксанов.

Олигометаллофенилсилоксаны (ОМФС) синтезировали по методике, описанной в работе [1]. Полученные ОМФС представляют собой хрупкие вещества коричневого цвета различных оттенков; они хорошо растворимы во многих органических растворителях (толуол, бензол, ацетон, четыреххлористый углерод, дихлорэтан и т. д.) и не растворяются в спиртах, в непредельных углеводородах и в воде. Однако после нагревания олигомеров до 623 К, они практически полностью теряют растворимость.

Концентрированные кислоты и щелочи при нагревании разлагают ОМФС.

Состав и значения молекулярных масс (эбуллиоскопия) синтезированных ОМФС представлены в табл. 1.

Анализ ИК-спектров синтезированных металлсодержащих кремнийорганических олигомеров показывает, что в их состав входят такие атомные группировки, как Si—C₆H₅, Si—O—Si, Si—O—M, Si—O—H. Колебания группировки Si—O—Si локализованы в области 1100·10²—1000·10² м⁻¹. Интенсивная полоса поглощения, обусловленная антисимметричными валентными колебаниями дисилоксановой группировки, имеет три максимума: 1095·10²—1082·10², 1072·10²—1059·10², 1035·10²—1025·10² м⁻¹, что характерно соответственно для четырехчленных силоксановых циклов, высших и линейных дисилоксановых группировок и трехчленных силоксизвеньев [2]. Этот факт позволяет предположить циклоглинейное строение ОМФС, молекулы которых построены преимущественно из трех- и четырехчленных циклов, связанных друг с другом через атомы кислорода.

На основании данных элементного анализа, величин молекулярных масс и ИК-спектров брутто-формулу синтезированных олигомеров можно представить в следующем виде:



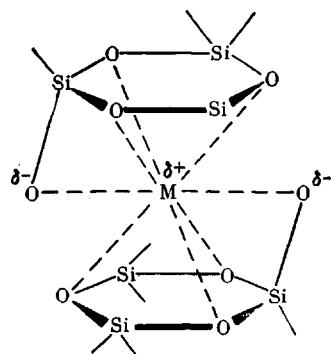
где $a=1,35-1,81$, $b=0,01-0,42$, $c=0,24-0,42$, $n=7-26$.

Таблица 1

Состав и значения молекулярных масс олигометаллофенилсилоксанов

Олигомер	Металл	Состав, %					C : Si	M_n
		C	H	Si	M	OH		
I	-	53,75	4,13	20,80	-	3,8	6,03	1420
II	Li	52,21	3,89	20,27	2,20	4,4	6,01	1480
III	Na	51,40	3,84	20,00	2,40	4,5	6,01	1600
IV	K	53,09	3,91	20,60	2,70	4,1	6,02	1020
V	Rb	53,28	3,92	20,73	1,40	4,0	6,00	1320
VI	Be	51,29	3,80	19,89	1,70	4,2	6,02	1540
VII	Mg	52,20	3,84	20,21	1,70	4,0	6,02	1790
VIII	Ca	51,20	3,79	19,89	1,32	4,2	6,01	2200
IX	Sr	51,47	3,80	19,86	1,43	4,2	6,05	2300
X	Ba	51,73	3,84	20,03	1,53	4,5	6,03	2570
XI	Ga	51,69	3,84	20,12	1,34	4,1	6,00	1500
XII	In	52,07	3,85	20,33	0,74	4,0	6,01	2500
XIII	Sc	51,73	3,85	20,04	0,93	4,5	6,03	2100
XIV	Cr	51,79	3,84	20,10	1,34	4,2	6,02	2460
XV	Mn	51,52	3,82	19,94	1,12	4,4	6,03	2200
XVI	Fe	51,33	3,83	19,99	1,42	4,4	6,00	2000
XVII	Co	51,89	3,86	20,06	1,18	4,3	6,04	2160
XVIII	Ni	51,66	3,81	20,01	1,35	4,7	6,03	2120
XIX	Cu	51,71	3,85	20,08	1,14	4,7	6,01	2320
XX	Zn	51,96	3,88	20,10	1,26	4,5	6,04	2300
XXI	Y	51,33	3,84	19,98	2,14	4,5	6,00	2100
XXII	Cd	52,27	3,82	20,17	2,62	3,5	6,05	1780
XXIII	Hg	51,46	3,77	19,89	2,71	3,6	6,04	2560
XXIV	La	51,88	3,78	20,09	2,69	3,4	6,03	2130
XXV	Ce	51,32	3,70	19,81	2,84	3,0	6,05	2100
XXVI	Pr	51,48	3,73	19,85	1,60	3,3	6,06	2800
XXVII	Sm	52,05	3,79	20,26	1,20	3,3	6,00	2000
XXVIII	Eu	51,44	3,73	19,92	1,34	3,4	6,03	2110
XXIX	Gd	51,85	3,82	20,14	1,61	3,7	6,02	2680
XXX	Tb	51,60	3,79	19,93	1,19	3,8	6,04	1900
XXXI	Dy	52,89	3,85	20,47	1,98	3,6	6,03	2900
XXXII	Ho	52,59	3,83	20,39	2,61	3,5	6,02	3070
XXXIII	Tu	51,84	3,82	20,16	2,00	3,6	6,00	3600
XXXIV	Er	51,55	3,73	19,87	2,21	3,2	6,06	2560
XXXV	Yb	52,38	3,82	20,28	2,02	3,5	6,03	3270
XXXVI	Lu	52,43	3,84	20,36	2,23	3,6	6,01	2900

Структура металлоконтактного звена олигомеров, по-видимому, будет подобна изображенной ниже.



С целью изучения фракционного состава олигомеры, содержащие металлы различного электронного строения (Mg, Cd, Ce), были расфракционированы методом дробного осаждения водой из 5%-ных растворов олигомеров в ацетоне. Выделенные фракции — хрупкие стеклоподобные вещества коричневых оттенков. Данные элементного и функционального анализов показывают, что в то время как содержание углерода и водорода изменяется незначительно, содержание гидроксильных групп увеличивается, а содержание металла — уменьшается при переходе от высокомоле-

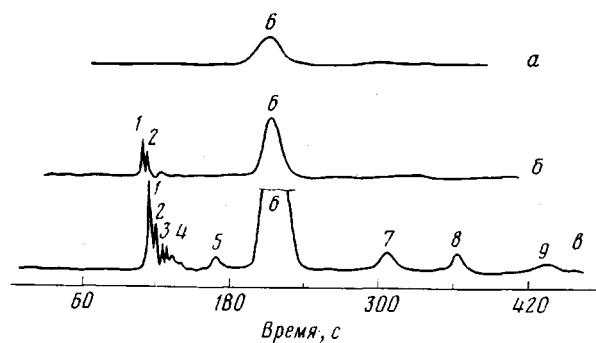


Рис. 1. Пирограмма Mn-содержащего олигомера при 673 (a), 823 (b) и 1023 К (c):
1 – ацетилен, 2 – этилен, 3 – неидентифицированный компонент, 4 – ацетальдегид,
5 – этиловый спирт, 6 – бензол, 7 – этилбензол, 8 – диэтилбензол, 9 – дифенил. Время нагревания образца 20 с; детектор пламенно-ионизационный

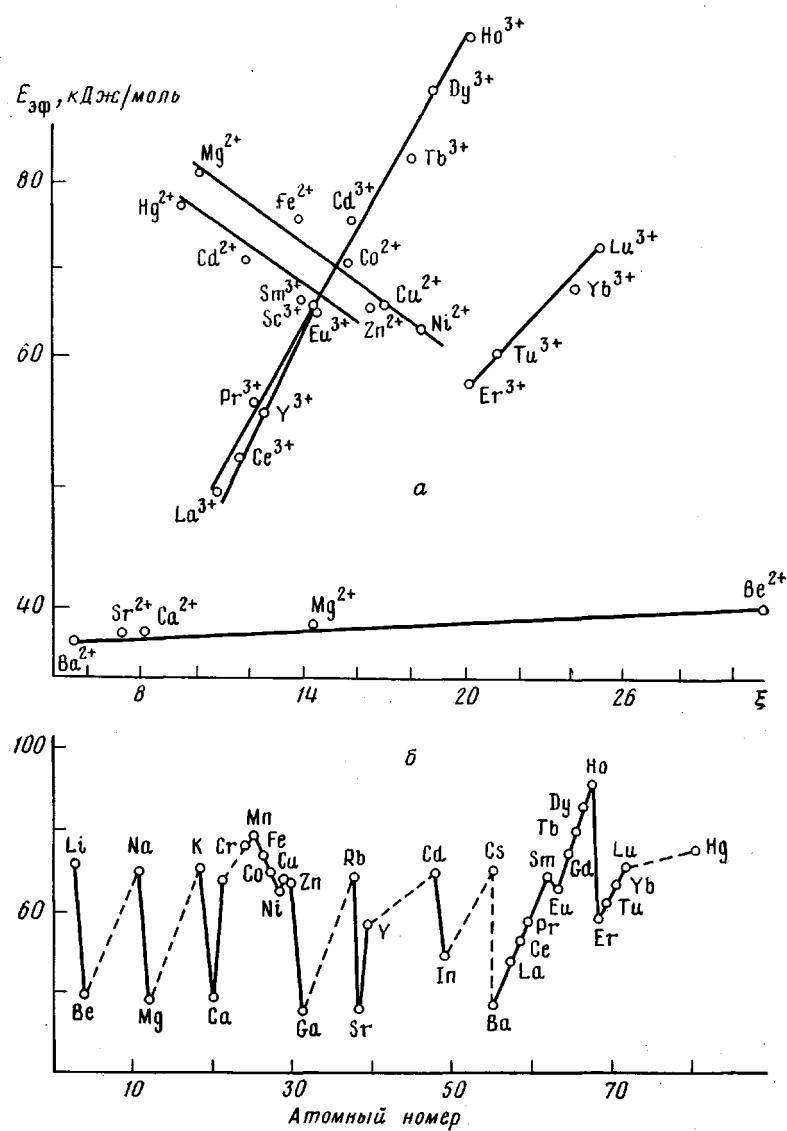


Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации процесса термической деструкции ОМФС от поляризующего действия катионов металлов (a) и от атомного номера металла (б)

кулярных фракций к низкомолекулярным. Эти данные позволяют предположить, что происходит изменение структуры, связанное с изменением состава фракций. Подтверждение этому предположению получено с помощью ИК-спектров.

Кривые молекулярно-массового распределения всех изученных олигомеров имеют бимодальный характер, причем наблюдается некоторое сужение ММР металлоксодержащих олигомеров по сравнению с олиофенилсилоксаном.

Степень неоднородности исследованных олигомеров оценена с помощью коэффициента полидисперсности, значения которого для олиофенилсилоксана, Mg-, Cd- и Ce-содержащих олигомеров соответственно равны 1,50; 1,25; 1,45; 1,34. Различная степень неоднородности исследованных олигомеров, очевидно, связана с природой металла, введенного в структуру олигомера.

Одним из характерных свойств кремнийорганических полимеров является их высокая термостойкость. Нам представлялось интересным выяснение каких-либо закономерностей влияния природы металла на термостойкость олиофенилсилоксана.

С этой целью проведена количественная оценка термостойкости синтезированных олигомеров методом пиролитической газовой хроматографии [3]. Указанным методом установлено, что основным продуктом термодеструкции является бензол. Кроме него в летучих продуктах деструкции обнаружены незначительные количества воды, ацетилена, этилена, ацетальдегида, этилового спирта и других веществ (рис. 1); соединения, содержащие кремний, в летучих продуктах не обнаружены.

Заметное газовыделение начинается при 823 К и достигает максимума при 973–1023 К. Данные по кинетике газовыделения позволили рассчитать значения эффективной энергии активации процесса термодеструкции металлоксодержащих олиофенилсилоксанов. ОМФС имеют различные величины эффективной энергии активации, что, на наш взгляд, связано с влиянием природы металла на термостойкость олигомеров. С целью подтверждения этого предположения построены (рис. 2, а) зависимости значений эффективной энергии активации процесса термической деструкции от поляризующего действия катиона металла (за величину, характеризующую природу металла, выбрано поляризующее действие катиона, хотя этот параметр не является универсальным). Поляризующее действие катионов рассчитано по методике [4].

Из представленных зависимостей видно, что характер влияния металла на термостойкость олиофенилсилоксана определяется его электронным строением, так как он различен для элементов, принадлежащих к разным электронным семействам.

Кроме того, эффективная энергия активации процесса термической деструкции ОМФС периодически изменяется в зависимости от атомного номера металла, введенного в структуру олигомера (рис. 2, б).

Влияние природы металла, находящегося в структуре олиофенилсилоксана, оказывается и на межмолекулярном взаимодействии растворов олигомеров с протонодонорными реагентами (в частности, с абсолютированным этиловым спиртом), которое изучено с помощью спектроскопии ПМР [5]. Спектры ПМР сняты на спектрометре РС-60 при постоянной температуре (293 К) с применением в качестве внутреннего стандарта циклогексана.

На рис. 3, а представлены зависимости смещения сигнала протона гидроксильной группы этанола при взаимодействии с растворами в CCl_4 ОМФС от поляризующего действия катиона металла. Как и в предыдущих случаях, получены линейные зависимости, причем характер их определяется в основном электронным строением металла.

Интересен тот факт, что кинематическая вязкость растворов ОМФС в бензole, обусловленная межмолекулярным взаимодействием, уменьшается в ряду XVIII < XIX < XX < XVII < XV (табл. 2) [6], что согласуется с представленными выше зависимостями для олигомеров, содержащих 3d-элементы.

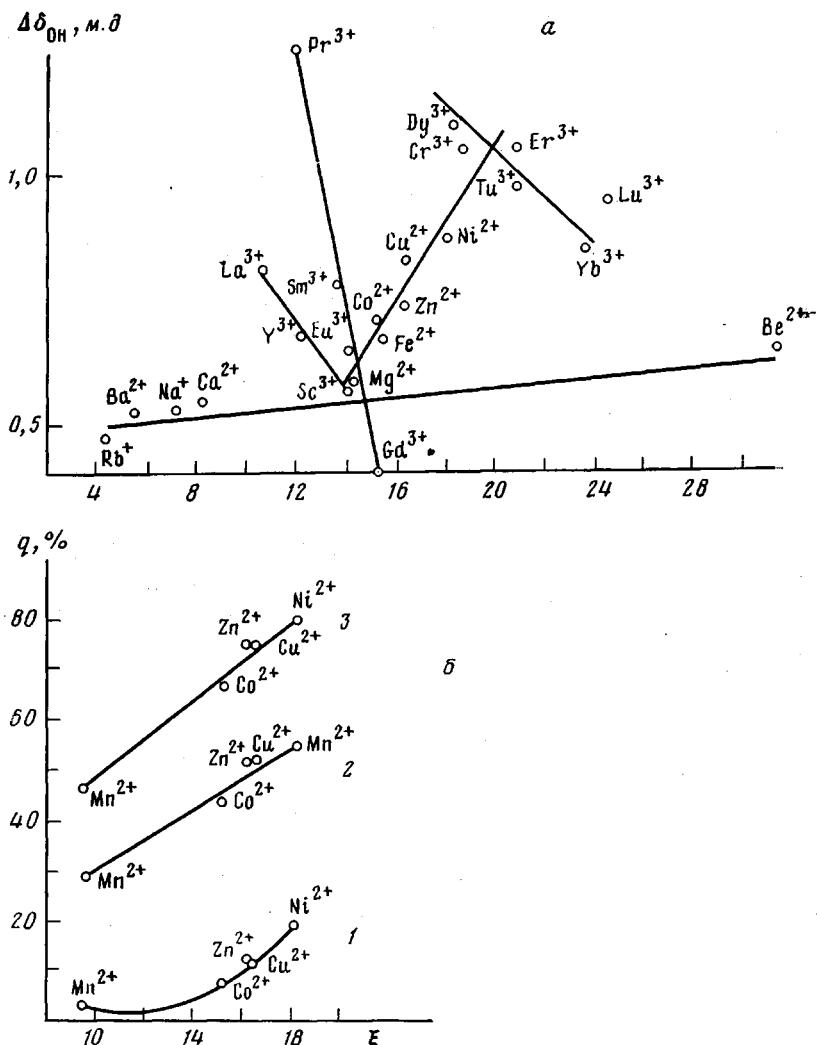


Рис. 3. Зависимость химического сдвига протона гидроксильной группы этианола (а) и степени структурирования ОМФС (б) от поляризующего действия катионов металлов: 1 – 473, 2 – 523, 3 – 573 К

Превращение олигомеров в неплавкие и нерастворимые высокомолекулярные полимерные продукты сопровождается определенными химическими реакциями, скорость и степень завершенности которых зависит от многих факторов. При исследовании процессов структурирования ОМФС методом экстракции нами также установлен факт влияния природы металла на указанные процессы [6].

На рис. 3, б представлены зависимости изменения степени структурирования олигомеров, содержащих в своей структуре 3d-элементы, при различных температурах обработки от поляризующего действия катиона металла. Видно, что зависимость содержания гель-фракции в олигомерах, термообработанных при 523 и 573 К, от поляризующего действия катиона металла является линейной. Отсутствие аналогичной линейной зависимости для ОМФС, отвержденных при 473 К, свидетельствует о существенном влиянии энталпийного фактора на прочность связи Si—C₆H₅, а также об определенном вкладе реакций гомофункциональной конденсации силанольных групп в формирование пространственных структур.

Введение металла в структуру олигофенилсилоxана, очевидно, не может не повлиять на электрические свойства пленок, полученных на основе синтезированных ОМФС. С целью изучения этого вопроса получены пленки по методике, описанной в работе [7], и исследованы их электри-

Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок на основе ОМФС: V (1), VI (2), VIII (3), XVII (4), XX (5), XXXIII (6)

Рис. 5. Температурная зависимость электрической прочности пленок на основе ОМФС: XX (1), XVIII (2), XVII (3), XV (4), XXII (5) и XIV (6)

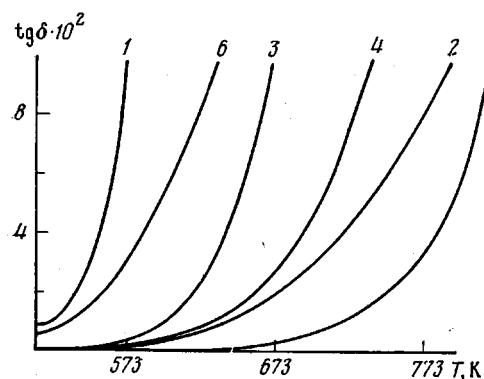


Рис. 4

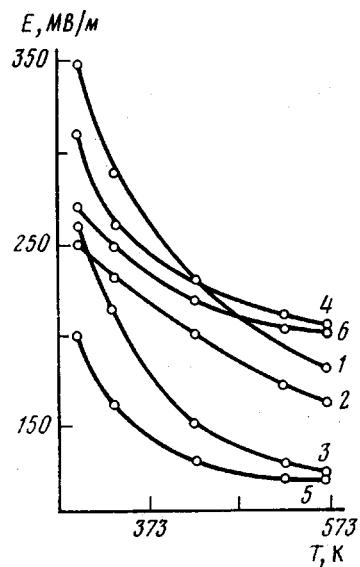


Рис. 5

ческие свойства. В результате выяснено, что такие характеристики, как тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, электрическая прочность $E_{\text{пр}}$ и удельное объемное сопротивление ρ_v , в значительной степени зависят от природы металла, введенного в структуру олигомера [8].

На рис. 4 представлена зависимость изменения $\tan \delta$ пленок на основе некоторых металлсодержащих олигомеров от температуры. Природа металла существенно сказывается на увеличении $\tan \delta$ пленок при высоких температурах, когда наступает сквозная проводимость диэлектрика. Увеличение $\tan \delta$, например, для пленки на основе Rb-содержащего олигомера начинается уже при 523 К и достигает значения 0,1 при 573 К; для пленок на основе олигоцинкенилсилооксана увеличение $\tan \delta$ наблюдается при 673 К и достигает значения 0,1 при 823 К.

На рис. 5 показана зависимость изменения электрической прочности пленок, полученных на основе различных ОМФС, от температуры. Анализ полученных зависимостей свидетельствует о том, что электрическая прочность пленок уменьшается с увеличением температуры, хотя и остается достаточно высокой. Так же как и в случае изучения изменения $\tan \delta$ здесь прослеживается влияние природы металла на электрическую прочность пленок.

Таблица 2

Результаты определения вязкости растворов ОМФС

Олигомер	Вязкость $\eta \cdot 10^6$ (м ² /с) при 288 К и концентрации, %			
	2	6	12	24
XVIII	0,908	1,043	1,448	2,920
XIX	0,822	0,897	1,137	2,712
XX	0,813	0,882	1,122	2,706
XVII	0,809	0,880	1,102	2,649
XV	0,810	0,868	1,029	2,071

Интересно отметить тот факт, что влияние природы металла сказывается и на свойствах композиционных материалов, в которые введены добавки ОМФС (табл. 3). Образцы были отпрессованы при температуре 443 К и времени выдержки $12 \cdot 10^4$ с на 1 м толщины изделия (наполнитель - двуокись циркония).

Таблица 3

Некоторые свойства высоконаполненных олигометаллофенилсилоанов

Олигомер	Теплостойкость прессматериалов по Вика, К	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа
XVIII	523/>673	67/52
XIX	513/>673	61/44
XX	503/>673	57/38
XVII	493/>673	50/35
XV	453/>673	47/43

Примечание. В знаменателе — значения теплостойкости и разрушающего напряжения для образцов после термообработки при 553 К в течение $14,4 \cdot 10^4$ с.

Проведенные нами исследования убедительно свидетельствуют о том, что некоторые свойства (термостойкость, способность к межмолекулярному взаимодействию и структурированию и др.) синтезированных металлоконтактирующих олигометаллофенилсилоанов в значительной степени зависят от природы введенного в олигомер металла и указывают на существование определенных закономерностей изменения свойств олигомеров от природы металла. Продолжение работ в этом направлении представляется целесообразным, так как позволит прогнозировать свойства указанных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- Дамаева А. Д., Кириченко Э. А. Химия и химич. технол., 1972, т. 15, вып. 6, с. 954.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 385.
- Кириченко Э. А., Марков Б. А., Дамаева А. Д., Григорьев В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1508.
- Бацанов С. С., Звягина Р. А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Новосибирск: Наука, 1966, с. 17.
- Кириченко Э. А., Дамаева А. Д., Костылев И. М., Лыкова Т. С. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 11, с. 2925.
- Дамаева А. Д., Алексеев А. А., Акугин М. С., Кириченко Э. А. Химия и химич. технол., 1980, т. 23, вып. 4, с. 482.
- Кириченко Э. А., Дамаева А. Д., Костылев И. М. А.с. 707942 (СССР). — Опубл. в Б.И. 1980, № 1, с. 101.
- Крещков А. П., Кириченко Э. А., Дамаева А. Д., Костылев И. М. Пласт. массы, 1980, № 6, с. 30.

Новомосковский филиал Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
23.I.1984

OLIGOMETALPHENYL SILOXANES AND EFFECT OF METAL NATURE
ON THEIR PROPERTIES

Damaeva A. D.

Summary

The metal-containing organosilicon oligomers containing the metals of various electronic structure have been synthesized. The effect of the nature of metals on some properties of oligomer products (thermal stability, degree of ordering of the structure, capacity to the intermolecular interaction, electrical properties of films) was studied. Some regularities of the change of properties of synthesized oligomers depending on the nature of the metal were found.