

УДК 541.64:547.1'28

**О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА СВОЙСТВА
МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОЭТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ**

Дамаева А. Д., Машутина Г. Г., Бириченко Э. А.

Синтезированы олигоэтилфенилсилоксаны, содержащие некоторые *d*-элементы, и изучены их некоторые свойства. Установлено, что термоокислительная и термическая устойчивость синтезированных продуктов, электрические свойства пленок, полученных на их основе, зависят от природы металла, введенного в структуру олигомеров.

Важнейшей проблемой химии высокомолекулярных соединений является установление связи между свойствами вещества и его составом и строением. Успешное решение этой задачи открывает путь к созданию полимеров с заданными свойствами. Сказанное в полной мере относится и к химии кремнийорганических полимеров, в частности к полиоргано- и полиметаллоорганосилоксанам [1].

Исследования, проведенные ранее [2, 3], позволили установить влияние природы металла, введенного в силоксановую цепь, на свойства полифенил- и олигоэтилэтоксисилоксанов.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния природы металла на некоторые свойства металлосодержащих олигоэтилфенилсилоксанов.

Олигоэтилфенилсилоксаны, содержащие марганец (олигомер I), кобальт (II), никель (III), медь (IV), цинк (V), камдий (олигомер VI) получены взаимодействием этилтрихлорсилана, фенилтрихлорсилана и кристаллогидратов ацетатов соответствующих металлов в среде толуол — вода. Синтезированные продукты представляют собой твердые вещества различных оттенков желтого и коричневого цвета, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей (ароматических углеводородах, ацетоне, CCl_4 и др.), но нерастворимые в воде. При хранении на воздухе в отсутствие растворителя полученные вещества нестабильны. Они подвергаются структурированию, теряя при этом растворимость во всех указанных растворителях. Отмеченные выше особенности изменения растворимости металлосодержащих олигоэтилфенилсилоксанов наблюдали и при их нагревании. Так, выше 573 К они практически полностью теряют растворимость в указанных выше растворителях.

Данные элементного и функционального анализов а также результаты определения ММ и относительной вязкости, характеризующие состав и свойства металлосодержащих олигоэтилфенилсилоксанов, представлены в табл. 1.

Анализ ИК-спектров поглощения синтезированных олигомеров, подробно описанный в работе [4], а также спектров ПМР показывает, что взаимодействие этилтрихлорсилана, фенилтрихлорсилана и кристаллогидратов ацетатов металлов с последующей гидролитической поликонденсацией реакционного продукта приводит к образованию новых металлосодержащих кремнийорганических олигомеров циклического строения, молекулы которых построены преимущественно из трех- и четырехчленных силоксановых фрагментов, связанных друг с другом через атомы кислорода, и содержат в своем составе группировки $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, $\text{Si} - \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Si} - \text{OH}$, $\text{Si} - \text{O} - \text{M}$. На основании данных элементного анализа, результатов определения ММ, ИК-спектров и спектров ПМР бруттоформулу синтезированных олигомеров можно представить в следующем виде:

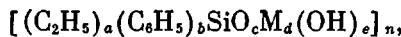


Таблица 1

Состав и свойства металлоксодержащих олигоэтилфенилсиликсанов

Олигомер	Ме	Найдено, %						\bar{M}_n	$\eta_{отн}$
		С	Н	Si	М	C_6H_5	ОН		
I	Mn	42,00	5,27	26,10	2,6	29,8	2,7	2380	2,2683
II	Co	40,60	5,00	24,90	2,2	30,5	1,9	1450	1,7135
III	Ni	41,10	5,15	26,60	2,0	30,2	2,3	1360	1,6964
IV	Cu	41,35	5,01	25,50	2,5	30,9	2,5	1540	1,7841
V	Zn	40,50	5,13	25,00	2,2	33,7	2,7	2200	1,9525
VI	Cd	41,85	5,08	26,50	2,6	31,1	2,0	2570	2,3748
VII	-	39,05	5,75	27,00	-	29,5	5,0	1260	1,1223

Таблица 2

Термические характеристики металлоксодержащих олигоэтилфенилсиликсанов

Олигомер	Ме	Температуры экзопиков на кривых ДТА, К		$E^*_{\text{эфф}}$ (кДж/моль) по связям	
		первый	второй	$Si-C_2H_5$	$Si-C_6H_5$
I	Mn	623	883	54	48
II	Co	643	913	55	50
III	Ni	833	953	80	66
IV	Cu	733	953	70	66
V	Zn	803	963	77	76
VI	Cd	783	923	75	63
VII	-	683	923	64	64

* $E^*_{\text{эфф}}$ — эффективная энергия активации термодеструкции в интервале 823—1073 К.

где $a=0,55-0,60$; $b=0,40-0,45$; $c=1,00-1,32$; $d=0,03-0,05$; $e=0,34-0,63$; $n=13-24$.

Известно [5], что в зависимости от условий реакции металлы переменной валентности могут выступать в роли инициатора или ингибитора окисления органических соединений. Поэтому изучение влияния природы металла, введенного в силиксановую цепь, на устойчивость органических групп у атома Si к термическому воздействию, а также взаимного влияния этильных и фенильных радикалов на термостойкость олигоэтилфенилсиликсанов, представляет несомненный интерес.

Термоокислительную устойчивость металлоксодержащих олигоэтилфенилсиликсанов изучали методами ДТА и ТГА в атмосфере воздуха. На рис. 1 показаны кривые ТГА и ДТА олигоэтилфенилсиликсана, содержащего кадмий. Плавное отклонение дифференциальной кривой от нулевой линии в начальный период нагревания до 443—483 К обусловлено, по-видимому, постепенным удалением воды, образовавшейся при термической поликонденсации с участием гидроксильных групп. Указанному процессу соответствуют потери в весе 1—3%. В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что в ИК-спектрах образцов олигомеров, прокаленных в атмосфере воздуха при 473 К, уменьшается интенсивность полос поглощения в области $(3600-3200) \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и $(950-900) \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, соответствующих валентным и деформационным колебаниям силанольной группировки.

Для всех олигомеров на кривых ДТА наблюдали два экзотермических пика в интервале температур 573—873 и 873—1073 К (в зависимости от природы введенного металла). Первый из указанных пиков сопровождается потерями в весе в пределах 7—25%. При нагревании в области температур 873—1073 К образцы теряют в среднем 16—24% в весе. Максимальные потери в весе составляют 40—45%. Значения температур,

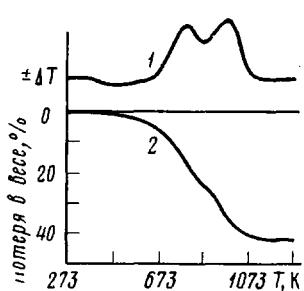


Рис. 1

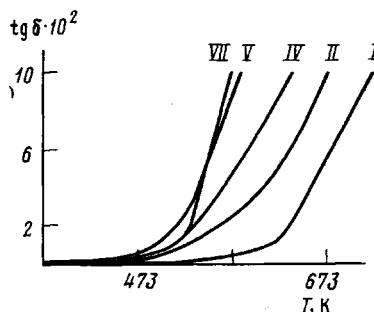


Рис. 3

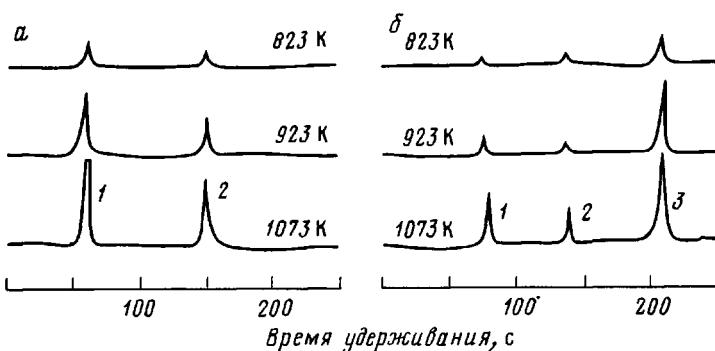


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) Cd-содержащего олигоэтилфенилсилоxана

Рис. 2. Хроматограммы летучих продуктов пиролиза Cd-содержащего олигомера при различных температурах пиролиза (время нагревания образца 30 с). а – носитель – инертон AW-DMCS (10% апизон L): 1 – легкие углеводороды, 2 – бензол; б – носитель – активированная окись алюминия: 1 – метан, 2 – этан, 3 – этилен

Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для пленок на основе олигомеров I, II, IV, V и VII

соответствующих термическим экзопикам на кривых ДТА металлоксодержащих олигоэтилфенилсилоxанов, приведены в табл. 2.

Исследование ИК-спектров поглощения олигомеров, прокаленных при различных температурах на воздухе, позволило установить, что у образцов, термообработанных выше 773 К, практически полностью исчезают полосы поглощения, обусловленные валентными (полосы в области $2990 \cdot 10^2$ – $2880 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$) и деформационными (полосы при $1470 \cdot 10^2$, $1380 \cdot 10^2$, $1260 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$) колебаниями C–H этильной группы. Кроме того, для указанных спектров характерно существенное уменьшение интенсивности полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями связи Si–C (полосы в области $740 \cdot 10^2$ – $700 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$). В ИК-спектрах образцов олигомеров, деструктурированных при 923 К, уменьшается интенсивность полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями C–H и C–C бензольного кольца (полосы в области $3100 \cdot 10^2$ – $3000 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и при $1600 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$), а также уменьшается интенсивность полос поглощения связей Si–C₂H₅ (полосы при $1435 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и при $1140 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$). Изменения ИК-спектров поглощения термообработанных металлоксодержащих олигоэтилфенилсилоxанов позволяют заключить, что интенсивные экзотермические пики на кривых ДТА синтезированных продуктов связаны с протеканием реакций, сопровождающихся расщеплением связей Si–C₂H₅ (573–873 К) и Si–C₆H₅ (873–1073 К).

Следует отметить, что на кривых ДТА олигомеров смещаются (по сравнению с этими же экзопиками у олигоэтилфенилсилоxана) экзопики, связанные с отщеплением этильных и фенильных групп от атома кремния. По-видимому, термоокислительная устойчивость этильных и фенильных

групп в металлоксодержащих олигоэтилфенилсилоксанах различна и зависит от природы введенного металла. Кроме того, сравнение полученных данных с результатами исследований, проведенных ранее [2, 3], позволяет высказать предположение о том, что окисление металлоксодержащих олигоэтилфенилсилоксанов является процессом сопряженного окисления предельных (этильных) и ароматических (фенильных) групп. Согласно лит. данным [6], при сопряженном окислении предельных и ароматических углеводородов происходит, с одной стороны, ингибирование окисления предельных углеводородов, и, с другой, — инициирование окисления ароматических. По-видимому, указанные процессы имеют место и при термоокислительной деструкции металлоксодержащих олигоэтилфенилсилоксанов.

Количественная оценка термической устойчивости синтезированных олигомеров проведена с помощью пиролитической газожидкостной хроматографии (ПГЖХ). Пиролиз образцов исследуемых олигомеров проведен в атмосфере аргона в интервале температур 823–1073 К по методике, описанной в работе [7]. Навеска олигомеров $3 \cdot 10^{-6}$ кг. Разделение и анализ летучих продуктов деструкции осуществлен на хроматографе «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором. Твердыми носителями служили Инертон AW-DMCS, содержащий 10% жидкой фазы (апиезон L), и активированная окись алюминия (28–35 меш). Количество отдельных компонентов в летучих продуктах пиролиза рассчитано по площадям хроматографических пиков соответствующих компонентов (в В·с), отнесенных к величине навески образцов олигомеров (в кг) (обсчет осуществлен при помощи цифрового автоматического интегратора И-02).

Характер пирограмм (рис. 2) и данные по количественному составу смеси летучих продуктов пиролиза исследуемых металлоксодержащих олигоэтилфенилсилоксанов (табл. 3) свидетельствуют о том, что относительная доля отдельных компонентов в летучих продуктах пиролиза зависит от температуры и времени пиролиза. Основными летучими продуктами пиролиза синтезированных олигомеров являются этилен (в случае деструкции связи $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$) и бензол (в случае деструкции связи $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$). По выделению этилена и бензола, пики которых приняты за характеристические, осуществлено построение кинетических кривых и рассчитаны относительные скорости процесса термодеструкции исследуемых олигомеров при различных температурах. Поскольку для расчета энергии активации процесса термодеструкции органических полимеров значения максимума на кинетических кривых можно использовать в качестве констант скоростей реакции [8], за константы скорости процесса расщепления связи $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$ приняты значения, соответствующие максимумам на кинетических кривых выделения этилена, а за константы скорости процесса расщепления связи $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ — значения, соответствующие максимумам на кинетических кривых выделения бензола. Эти величины использованы при расчете эффективной энергии активации процесса термической деструкции синтезированных металлоксодержащих олигоэтилфенилсилоксанов по уравнению Аррениуса [8] (табл. 2).

Используя полученные значения E_{eff} в качестве критерия оценки термостойкости синтезированных олигомеров, можно заключить, что в зависимости от природы введенного металла термостойкость металлоксодержащих олигоэтилфенилсилоксанов повышается в следующей последовательности: в случае деструкции связи $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$ — $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Si} < \text{Cu} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Ni}$; в случае деструкции связи $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ — $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Cd} < \text{Si} = \text{Cu} < \text{Zn}$. Полученные данные хорошо согласуются с данными ДТА (табл. 2).

Анализ представленных значений эффективной энергии активации и сравнение указанных величин с таковыми для металлоксодержащих полифенилсилоксанов [7] позволяют высказать предположение о том, что термостойкость металлоксодержащих олигоэтилфенилсилоксанов определяется не только влиянием природы металла, введенного в структуру олигомера, но и взаимным влиянием этильных и фенильных групп, составляющих органическое обрамление силоксановых цепей.

Ранее было показано [9], что введение металла в структуру полиметаллоорганосилоксанов определенным образом сказывается на электри-

Таблица 3

**Изменение количественного состава смеси летучих продуктов пиролиза
Cd-содержащего олигоэтилфенилсилоксана при 973 К**

Летучие продукты пиролиза	Количество летучих продуктов (В·с/кг) за время пиролиза, с								
	10	30	55	85	120	160	205	255	320
Метан	380	164	410	850	1160	1350	1000	740	470
Этан	128	144	900	1250	1090	820	440	340	146
Этилен	2500	5000	9200	11000	9200	7000	4100	2230	1230
Бензол	750	2810	6600	8250	5600	4100	2600	1660	950

Таблица 4

**Электрические свойства пленок на основе металло-
содержащих олигоэтилфенилсилоксанов при
температуре 293 К**

Олигомер	ϵ'	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$	$E_{\text{пр}} \cdot 10^{-7}$, В/м	$\rho_V \cdot 10^{-12}$, Ом·м	$T_{\text{хар}}$, К
I	3,5	54	35	700	693
II	3,0	53	27	100	673
III	3,3	56	35	90	663
IV	2,6	57	31	500	643
V	3,0	67	25	20	583
VI	3,2	36	30	20	683
VII	3,3	59	20	8	553

ческих свойствах пленок, полученных на основе синтезированных продуктов.

Результаты определения диэлектрической проницаемости ϵ' , тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ при частоте 10^3 Гц, удельного объемного сопротивления ρ_V и электрической прочности $E_{\text{пр}}$ при температуре 293 К указанных пленок представлены в табл. 4.

На рис. 3 показана температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ пленок на основе синтезированных продуктов. Видно, что до 473 К значения тангенса угла диэлектрических потерь близки для всех полученных пленок. При более высоких температурах, когда наступает сквозная проводимость диэлектрика, на величину $\operatorname{tg} \delta$, по-видимому, оказывает значительное влияние природа металла, введенного в структуру олигомера. Это предположение подтверждается значениями температур, при которых $\operatorname{tg} \delta = 0,1$ (табл. 4).

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать заключение о том, что такие свойства металлоксодержащих олигоэтилфенилсилоксанов, как термоокислительная и термическая устойчивость, электрические свойства пленок на их основе, в значительной степени зависят от природы металла, введенного в силоксановую цепь.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Жданов А. А. Успехи химии, 1975, т. 44, вып. 3, с. 468.
- Кириченко Э. А., Дамаева А. Д., Марков Б. А., Иванова С. М., Ермаков А. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1482.
- Пономарев В. С., Кириченко Э. А., Дамаева А. Д., Одинцова Н. В., Машугина Г. Г. Рукопись деп. в ВИНТИ. М.: Деп. № 2073-77.- Опубл. в РЖХим, 1977, 18В10.
- Дамаева А. Д., Машугина Г. Г., Кириченко Э. А., Якимчук А. П., Багаутдинова Г. Р. Рукопись деп. в ВИНТИ. М.: Деп. № 3991-79.- Опубл. в РЖХим, 1980, 11Ж393.
- Эмануэль Н. М., Денисов Е. Д., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
- Булкин А. Ф., Папков В. С., Жданов А. А., Андранинов К. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 70.
- Кириченко Э. А., Марков Б. А., Дамаева А. Д., Григорьев В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1508.
- Мадорский С. Л. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.

9. Красников А. П., Кириченко Э. А., Дамаева А. Д., Костылев И. М. Пласт. массы, 1980, № 6, с. 30.
10. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Т. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 296 с.

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

Поступила в редакцию
28.IV.1984

ON THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE METAL
ON PROPERTIES OF METAL-CONTAINING OLIGOETHYLPHENYL
SILOXANES

Damaeva A. D., Mashutina G. G., Kirichenko E. A.

S u m m a r y

Oligoethylphenyl siloxanes containing some *d*-elements have been synthesized, and some their properties have been studied. The dependence of thermostability and thermal stability of synthesized products as well as of electrical properties of films prepared on their basis on the nature of the metal incorporated into oligomer structure was shown.