

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедова Г. В., Елисеева О. П., Савин С. Б., Урянская Н. И. Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, № 10, с. 2004.
2. Мясоедова Г. В., Большакова Л. И., Швеева О. П., Савин С. Б. Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, № 8, с. 1550.
3. Savvin S. B., Antokolskaja I. I., Myasoedova G. V., Bolshakova L. I., Shvoeva O. P. J. Chromatogr., 1974, v. 102, p. 287.
4. Ергожин Е. Е., Уткелов Б. А., Сейлханов Т. М. В кн.: Органические реагенты в аналитической химии. Киев: Наук. думка, 1983, ч. 1, с. 114.
5. Уткелов Б. А., Сейлханов Т. М. В кн.: Гетерогенные процессы. Алма-Ата: Изд-во КазГУ, 1983, с. 50.
6. Бусев А. И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: Изд-во МГУ, 1972, с. 143.
7. Банковский Ю. А., Зуйка И. В., Цируле Я. А., Цируле М. А. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 3, с. 276.
8. Банковский Ю. А., Зарума Д. Э., Красовска М. Э. Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим., 1972, № 4, с. 436.

Казахский государственный  
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
25.VI.1984

УДК 541.64 : 547.1'128

## О ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРАХ

*Шувалова Г. И., Пшеницына В. П., Пахомов В. И.,  
Цветков В. Н.*

К образованию сетчатой структуры в кремнийорганических полимерах приводит ряд реакций [1], в числе которых важное значение имеет реакция между гидроксильными группами [2, 3].

Химическому взаимодействию по OH-группам предшествует образование водородных связей при сближении реагирующих групп [4], которое может влиять на ход реакции отверждения и свойства конечных продуктов.

Метод ИК-спектроскопии принадлежит к числу немногих, дающих прямую информацию о наличии водородных связей, что проявляется в смещении и уширении полосы валентных колебаний гидроксильных групп в области 3600–3200 см<sup>-1</sup> [5].

В настоящей работе проведено исследование ИК-спектров кремнийорганических олигомеров с целью изучения поведения гидроксильных групп и роли водородных связей в ходе реакции отверждения.

Исследовали промышленные партии полиметилсиликсанового олигомера КМ-9К (ТУ 6-05-101-20-78) и полиметилфенилсиликсанового олигомера МФ-50М (СТП-211-6-78). Олигомеры имели следующие характеристики. КМ-9К: определяемая эбуллиоскопическим методом  $M=1500$ , содержание OH-групп (по Фишеру) 2,31%, время желатинизации на полимеризационной плитке при 473 К 90 с; МФ-50М:  $M=3800$ , содержание OH-групп 2,26%, время желатинизации 300 с.

Образцы для снятия спектров готовили в виде пленок, нанесенных из раствора олигомера в бутилате на призму из КВг, сушили на воздухе 1 ч и затем снимали ИК-спектры как в исходном состоянии, так и после отверждения пленки при 523 К в течение 1,5 и 3 ч (первая серия опытов). Во второй серии опытов пленки прогревали при 423–463 К в течение 10–200 мин, снимали ИК-спектры после каждого

го заданного времени прогревания. Спектры снимали на спектрометре «Specord IR-75». Кроме того, исходные непрогретые образцы полиметилфенилсилоксанового олигомера подвергали дейтерированию по методике, описанной в работе [6], и снимали их спектры.

Спектры изучаемых олигомеров (рис. 1, кривые 1 и 3) в области 3700–3100  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют о наличии гидроксильных групп, образующих водородные связи. Однако в спектрах метил- и метилфенилсилоксановых олигомеров имеются некоторые различия: у первых широкая полоса имеет максимум при 3300  $\text{cm}^{-1}$ , а у вторых максимум при 3400  $\text{cm}^{-1}$  и плечо на полосе при 3620  $\text{cm}^{-1}$ .

Известно, что полоса поглощения при 3620  $\text{cm}^{-1}$  относится к неассоциированным гидроксильным группам [5]. Так как эта полоса близка к тем, которые были обнаружены в работе [7] и интерпретированы как состав-

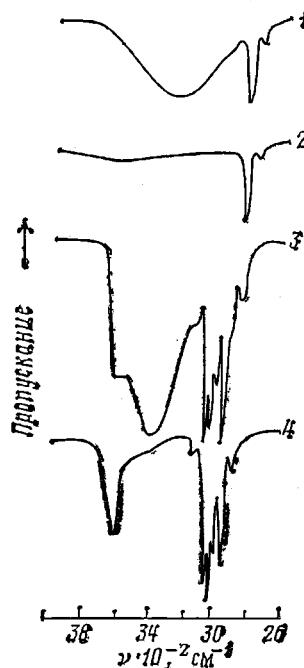


Рис. 1

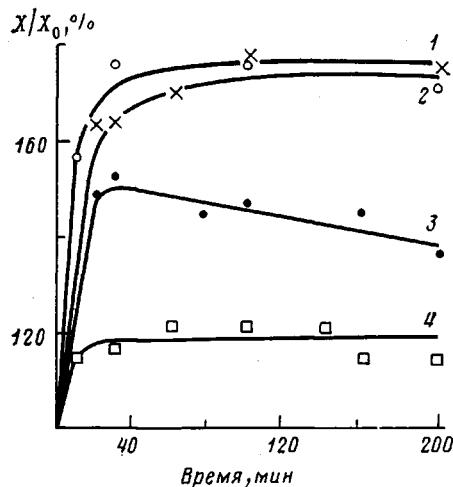


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры полиметилсилоксанового (1, 2) и полиметилфенилсилоксанового (3, 4) олигомеров: 1, 3 – исходные, 2, 4 – отвержденные нагреванием при 523 К за 3 ч

Рис. 2. Относительное изменение оптической плотности полосы поглощения 3620  $\text{cm}^{-1}$  в процессе нагревания полиметилфенилсилоксанового олигомера при 393 (1), 423 (2), 443 (4) и 463 К (3)

ные колебания метильных и фенильных групп, нами было проведено дейтерирование образца, показавшее, что плечо 3620  $\text{cm}^{-1}$  в нашем случае относится к проявлениям колебаний неассоциированных OH-групп.

Таким образом, на основании сравнения ИК-спектров полиметил- и полиметилфенилсилоксановых олигомеров можно сделать вывод о том, что в метильных производных все гидроксилы ассоциированы водородными связями, а в метилфенилпроизводных имеются OH-группы двух видов – связанные водородными связями и свободные.

Спектры олигомеров после прогревания показаны на рис. 1 (кривые 2 и 4). Видно, что происходит практически полное исчезновение

широкой полосы в спектрах обоих олигомеров. Это, как известно, связано с реакцией гидроксильных групп. Интересно, однако, что в спектре метилфенилсиликсанового олигомера остается узкая полоса при  $3620 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 2 приведено изменение оптической плотности этой полосы, отнесенной к оптической плотности валентных колебаний  $\text{CH}_{\text{арил}}$ , принятой за стандарт, при различной продолжительности прогревания при  $393-463 \text{ К}$ . На оси ординат отложены значения

$$X/X_0 = (D_{3620}/D_{3050})_t : (D_{3620}/D_{3050})_{t=0},$$

где  $D_{3620}$  и  $D_{3050}$  — оптическая плотность полос  $3620$  и  $3050 \text{ см}^{-1}$ ;  $t$  — продолжительность прогревания, мин.

Как видно из рисунка, первоначально увеличивается оптическая плотность полосы  $3620 \text{ см}^{-1}$ , а затем она практически не изменяется. Вероятно, что при нагревании разрушение межмолекулярных водородных связей сопровождается перераспределением ассоциированных и неассоциированных  $\text{OH}$ -групп, за счет чего увеличивается число неассоциированных гидроксилов, остающееся в дальнейшем постоянным, т. е. эта часть гидроксилов в реакции отверждения не участвует.

Поскольку существование неассоциированных  $\text{OH}$ -групп наблюдается только в фенилсодержащих олигомерах, можно предположить, что создаются условия, при которых гидроксильные группы находятся в стерически затрудненных положениях, например, блокированных фенильными радикалами, что исключает возможность как образования водородных связей, так и реакции поликонденсации.

Различная активность функциональных  $\text{OH}$ -групп в кремнийорганических олигомерах, содержащих метильные и фенильные радикалы, может служить одним из объяснений большей реакционной способности метилсодержащих полисилоксановых олигомеров по сравнению с фенилсодержащими, что в свою очередь может быть одной из причин различия технологических свойств материалов на основе этих олигомеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Соколов Н. Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1959, с. 19.
- Акутина М. С., Осипчик В. С., Шабадаш А. Н. Пласт. массы, 1966, № 10, с. 25.
- Павлова С. А., Пахомов В. И., Твердохлебова И. И. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 2, с. 1275.
- Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. М.: Химия, 1960, с. 242.
- Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 135.
- Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 112.
- Островский В. В., Стародубцева Н. Н., Харитонов Н. П. Журн. прикл. химии, 1975, т. 48, № 4, с. 926.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
10.VII.1984