

УДК 541.64 : 546.722 : 547.1'128

## ОБНАРУЖЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОРМИАТА ЖЕЛЕЗА(III) С ПОЛИФЕНИЛМЕТИЛГИДРИДСИЛОКСАНОМ В ПРОЦЕССЕ ДЕСТРУКЦИИ

Глазунов М. П., Кондрашов Э. К., Соколова Н. П.,  
Григорьев М. С., Голенко Ю. В., Булгакова Р. А.

Для стабилизации полиоргансилоксанов при повышенных температурах в ряде случаев рекомендуется использовать твердые продукты, генерированные из органических солей металлов (например, формиатов железа) в процессе деструкции полимеров [1]. Взаимодействие формиатов со стабилизируемыми полимерами при этом не изучалось.

В работе исследовали взаимодействие формиата железа(III) с полифенилметилгидридсилоксаном (ПФМГС) при температурах до 450° с помощью ИК- и ЯГР-спектроскопии.

На рис. 1 представлены спектры поглощения ПФМГС, наполненного 5% продукта разложения формиата железа(III) и 10% исходного формиата железа (ФЖ) по массе и термообработанного при 450° в течение 5 ч.

Использовали продукты разложения после ступенчатой термообработки ФЖ, включая обработку при 450° в течение 5 ч (т. е. до полного разложения формиата).

Эти спектры значительно различаются между собой и отличаются от спектра исходного полимера, также термообработанного при 450° в течение 5 ч. На всех трех спектрах отсутствуют полосы поглощения 2160 и 900 см<sup>-1</sup>, что указывает на деструкцию полимера по связи Si—H независимо от типа добавки. Спектр полимера с продуктами разложения ФЖ по положению и интенсивности полос в области 700—800, 570 и 400—500 см<sup>-1</sup> ближе к спектру исходного полимера до термообработки, чем к такому же спектру полимера после термообработки.

Интенсивность максимума 2960 см<sup>-1</sup> в спектре полимера с добавкой продуктов разложения несколько ниже, чем в спектре исходного полимера до термообработки, но выше, чем в спектре полимера после термообработки. Все это, по-видимому, указывает на то, что введение продуктов разложения в полимер ведет к частичной стабилизации по связи Si—CH<sub>3</sub>.

Спектр полимера с добавлением 10% ФЖ после термообработки отличается от спектра исходного полимера после такой же обработки значительно более интенсивным поглощением в областях 3100—3600 см<sup>-1</sup> и более размытыми полосами в диапазонах 1000—1200 и 400—500 см<sup>-1</sup>. В этом спектре не видно линий, характерных для ФЖ, так как последний при 450° полностью разложился. Можно считать, что введение ФЖ в отличие от продуктов его разложения приводит к образованию новых связей. Этот вывод подтверждается и анализом спектров ЯГР пленок ПФМГС, содержащих Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, продукты разложения ФЖ и ФЖ до и после термообработки.

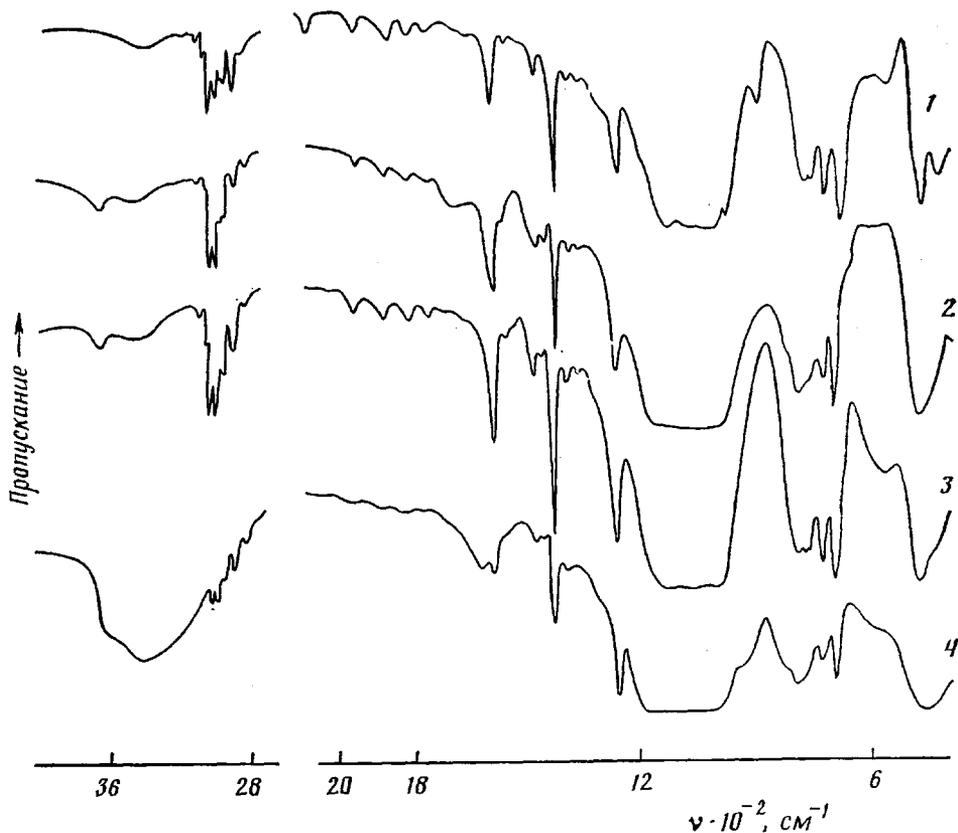


Рис. 1. ИК-спектр поглощения ПФМГС: 1 – исходный полимер; 2 – полимер после нагревания при 450° в течение 5 ч; 3 – полимер, содержащий 5% продуктов разложения ФЖ после нагревания при 450° в течение 5 ч; 4 – полимер, содержащий 10% ФЖ после нагревания при 450° в течение 5 ч

Спектры ЯГР пленок ПФМГС, содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , до и после термообработки полностью совпадают со спектром чистой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , т. е. основная масса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (90%) при термообработке не вступает во взаимодействие с ПФМГС (рис. 2). Спектр пленок ПФМГС, содержащих продукты разложения ФЖ, совпадает со спектром  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Выдержка пленки, содержащей

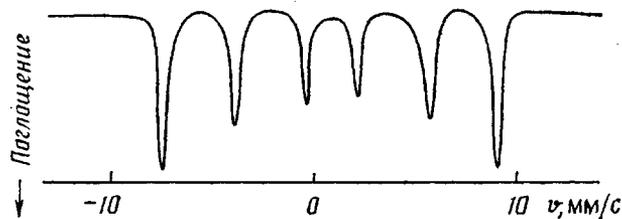


Рис. 2. Спектр ЯГР пленки ПФМГС, содержащей 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или продуктов его разложения;  $v$  – скорость

продукты разложения ФЖ, в течение 48 ч при  $\phi=98\%$  также не привела к заметному изменению спектра ЯГР.

На рис. 3 представлены спектры ЯГР пленок, содержащих  $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ , до и после термообработки. Их параметры имеют следующие значения: изомерный сдвиг относительно нитропрусида натрия 0,69/0,60; квадрупольное расщепление 0,62/1,00; ширина линии 0,48/0,70. Во всех случаях

количество ФЖ составляет 5%. Первая величина относится к образцу без термообработки, а вторая — к пленке, термообработанной при 450° в течение 1 ч.

Спектры представляют собой дублеты с уширенными по сравнению с естественной линиями. Изомерный сдвиг исходного образца соответствует

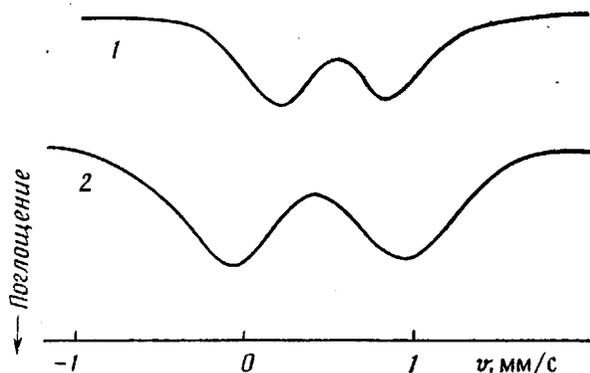


Рис. 3. Спектры ЯГР пленок ПФМГС, содержащих ФЖ до (1) и после термообработки при 450° (2)

$\text{Fe}^{3+}$  [2]. Некоторое изменение изомерного сдвига и значительное увеличение квадрупольного расщепления после термообработки свидетельствует о том, что произошло взаимодействие ФЖ с ПФМГС, приведшее к изменению окружения  $\text{Fe}^{3+}$ .

Увеличение ширины линии связано с возрастанием неоднородности окружения  $\text{Fe}^{3+}$  при переходе из кристаллического состояния в аморфное.

Взаимодействие ПФМГС и ФЖ начинается уже с 250°, что проявляется в изменении изомерного сдвига с 0,69 до 0,61; квадрупольного расщепления с 0,62 до 0,97 и ширины линии с 0,48 до 0,64. Дальнейшее повышение температуры до 450° незначительно изменяет природу связей  $\text{Fe}^{3+}$  с ПФМГС.

ИК-спектры записывались на спектрофотометре «Перкин — Эльмер-180» в области 400—4000  $\text{см}^{-1}$ . Концентрация исследуемого образца в таблетках КВг составляла 1%. Для получения таблеток прессованием при высоком давлении полимерные пленки предварительно охлаждали в жидком азоте, затем размалывали в вибромельнице, тщательно растирали и перемешивали с бромистым калием.

Спектры ЯГР снимали при комнатной температуре на спектрометре ЯГРС-4 с многоканальным анализатором NTA-1024. Калибровали спектрометр по нитропруссиду Na и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [3].

Толщина пленок составляла 200—250 мкм. Спектры ЯГР снимали с нескольких слоев пленки для получения образца весом  $\sim 8 \text{ мг/см}^2$  по Fe естественному. Активность источника  $^{57}\text{Co}(\text{Cr}) \sim 50 \text{ мКюри}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. М., 1979. 272 с.
2. Химические применения мессбауэровской спектроскопии/Под ред. Гольданского В. И. М., 1970.
3. Варганов В. С., Гаврилов Б. М., Замсков В. Г., Пермяков Ю. В. // Измер. техника. 1980. № 7. С. 70.

Поступила в редакцию  
9.VI.1987