

УДК 678.01:54+678.84

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕТАЛЛОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ ***

***M. A. Верхотин, K. A. Андрианов, A. A. Жданов,
H. A. Курашева, С. Р. Рафиков, B. B. Родэ***

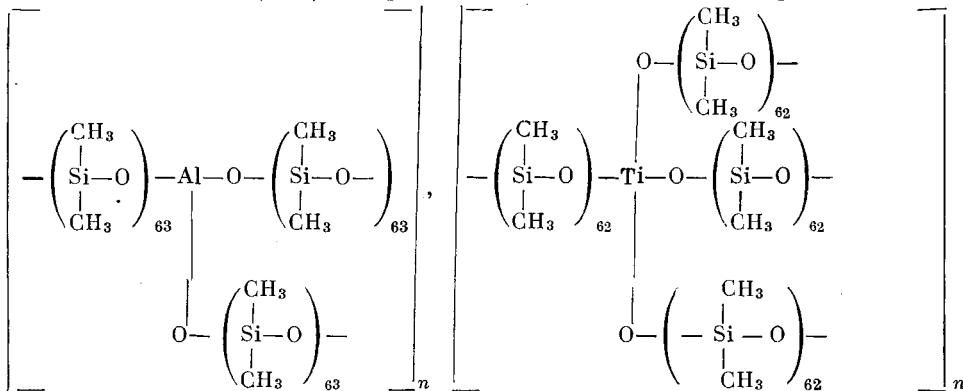
В последнее время большой интерес исследователей вызывают полиметаллооргансилоксаны, силоксановая цепь которых содержит такие гетероатомы, как алюминий, олово, титан и др., что приводит к улучшению ряда физико-химических характеристик этих полимеров [1, 4], а в некоторых случаях — к заметному повышению их термостабильности.

Термическая деструкция полиоргано- и полиметаллооргансилоксанов исследована еще слабо [2—4]. Так, например, было показано [2], что полидиметилсилоксан (ПМС) при нагревании в вакууме распадается на низкомолекулярные циклические соединения. Позднее [3] была изучена кинетика образования циклического тримера при термораспаде ПМС. И лишь в последней работе [4] приводятся данные о потерях веса при нагревании в вакууме силоксановых эластомеров, в цепях которых содержатся такие гетероатомы, как бор, фосфор и титан. Авторы полагают [4], что основным фактором, определяющим термостойкость гетеросилоксановых эластомеров, является образование надмолекулярных структур. Более полных исследований термостарения полиоргано- и полиметаллооргансилоксанов предпринято не было.

В связи с этим представляло интерес изучить поведение некоторых полиметаллооргансилоксанов при нагревании их в вакууме при различных температурах и охарактеризовать продукты их разложения.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили полиалюмодиметилсилоксан (ПАС) и полититанодиметилсилоксан (ПТС), которые имели следующий состав и строение [5]:



* 3-е сообщение из серии «Старение и стабилизация полимеров».

ПАС был получен поликонденсацией α,ω -диоксиполидиметилсилоxсанов с триалкилалюминием [6]; характеристическая вязкость ПАС в бензole 0,29. ПТС был получен поликонденсацией разветвленных олигомеров, которые были синтезированы из α,ω -диоксиполидиметилсилоxсанов и четыреххлористого титана [7]; характеристическая вязкость ПТС в бензole 0,26. α,ω -Диоксиполидиметилсилоxсаны для исходных полимеров были синтезированы реакцией теломеризации [8]. Для получения некоторых сравнительных данных в качестве объекта исследования использовали также полидиметилсилоxсан (ПМС), характеристическая вязкость которого в бензole равна 0,95. Все полимеры перед проведением опытов высушивали до постоянного веса в вакууме при 100°.

Термическую деструкцию проводили на специальной установке [9], позволяющей работать в вакууме до 10^{-3} — 10^{-5} мм с приспособлением для отбора проб газа и анализа на хроматографе ХТ-2М. Продолжительность опытов во всех случаях составляла 4 часа. Летучие продукты улавливали в охлаждаемой жидким азотом ловушке с последующим определением их количества. В остатке определяли количество гель-фракции и ее набухаемость, а также характеристическую вязкость растворимой части остатка в бензole.

Обсуждение результатов

Все исследованные полимеры вполне устойчивы в условиях термостарения вплоть до 200°. Выше этой температуры начинают разлагаться ПАС и ПМС, в то время как ПТС остается устойчивым до 300° (рис. 1). Следует отметить, что если ПАС и ПМС практически полностью распадаются уже при 300—400°, то ПТС даже при 600° теряет не более 30% веса.

При изучении старения ПАС и ПТС в вакууме удалось установить, что нагревание ведет к значительной потере растворимости с образова-

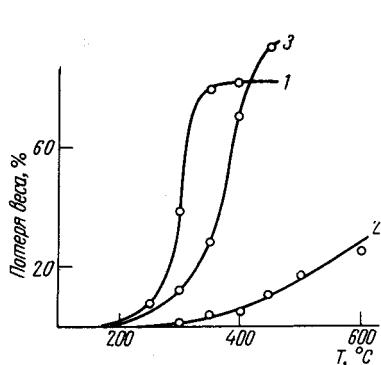


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость потери веса полимеров от температуры при нагревании в вакууме в течение 4 час.:

1 — ПАС, 2 — ПТС, 3 — ПМС

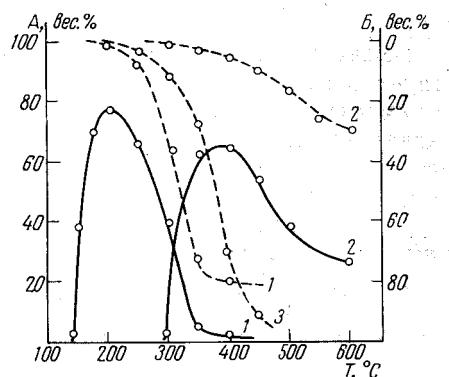


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость образования гель-фракции (A) полимеров и гексаметилциклотрисилоксана (B) от температуры при нагревании в вакууме в течение 4 час.:

1 — ПАС, 2 — ПТС, 3 — ПМС. Сплошные кривые — образование гель-фракции, пунктирные — образование гексаметилциклотрисилоксана

нием гель-фракции. Найденная зависимость представлена на рис. 2. Очевидно, гелеобразование является следствием завершения процесса поликонденсации и образования спиральных структур. У ПАС наибольшее количество гель-фракции образуется при 200° и составляет 75,6%. Гелеобразование у ПТС начинается лишь при 300° и достигает максимума (62,5%) при 400°.

Важно отметить, что дальнейшее повышение температуры ведет не только к увеличению потерь веса, но и к уменьшению количества гель-

фракции как у ПАС, так и у ПТС. В отличие от ПАС и ПТС термодеструкция ПМС не сопровождается гелеобразованием вплоть до его полного разложения.

Нагревание ПАС выше 200°, а ПТС выше 300° приводит к разложению полимеров с образованием летучих продуктов. При этом было установлено, что основная часть последних представляет собой гексаметилциклотрисилоксан, количество которого с повышением температуры растет соответственно убыли веса полимеров.

Нами также было обнаружено, что в отличие от ПМС, разлагающегося при термодеструкции с выделением только циклических соединений [2, 3], термодеструкция ПАС и ПТС при температурах выше 350° сопровождается выделением водорода, метана и этана (табл. 1). При разложении ПМС газообразных продуктов обнаружено не было.

Анализ деструктированных полиметаллооргансилоксанов показал, что с повышением температуры характеристическая вязкость растворимой части остатка ПАС падает, а у ПТС при температурах до 300° происходит ее повышение по сравнению с исходным образцом (табл. 2). Однако при дальнейшем повышении температуры характеристическая вязкость ПТС понижается. Характеристическая вязкость ПМС с повышением температуры также вначале резко растет, а затем постепенно падает. Повышение характеристической вязкости при относительно низких температурах, сопровождающееся гелеобразованием, по-видимому, связано с завершением реакции поликонденсации за счет свободных гидроксильных групп. Последующее понижение характеристической вязкости и синхронный рост констант Хаггинса растворимой части ПАС, ПТС и ПМС при повышении температуры деструкции (табл. 2) свидетельствует об уменьшении молекулярного веса полимеров и образовании разветвленных структур.

Величина набухаемости гель-фракции ПАС и ПТС (табл. 2) свидетельствует о сравнительно небольших концентрациях поперечных связей в полимерах. При этом следует отметить, что с повышением температуры падает не только молекулярный вес растворимой части остатка, но и понижается количество гель-фракции ПАС и ПТС, что сопровождается ростом набухаемости геля. Такое явление свидетельствует о том, что деструкции в этих условиях подвергается не только растворимая часть полимеров, но и гель-фракция.

Известно [10], что процесс деполимеризации полидиметилсилоксана с образованием циклических соединений объясняется спиралеобразным строением молекулярных цепей, что при нагревании создает благоприятные условия для их разрыва и замыкания в циклы без разрыва связей Si—C. Очевидно, введение атомов металлов в цепь полимера в значительной мере усложняет процессы старения.

При рассмотрении полученных результатов видно, что в отличие от ПМС при термической деструкции ПАС и ПТС деполимеризация последних, сопровождающаяся разрывом связи Si—O и образованием гексаметилциклотрисилоксана, начинается только после максимума гелеобразования (рис. 2). При этом важно отметить, что если у ПАС максимум гелеобразования наблюдается при 200°, то у ПТС он сильно смешен в сторону высоких температур и максимальное гелеобразование достигается только при 400°. После достижения максимума последующее уменьшение содержания гель-фракции при повышении температуры примерно соответствует количеству выделяющемуся гексаметилциклотрисилоксана, что видно из симметричного хода кривых изменения содержания гель-фракции и количества образующегося гексаметилциклотрисилоксана (рис. 2). Таким образом, незначительные изменения химического состава, приводящие к существенным изменениям структуры полимеров, оказывают сильное влияние на процессы термической деструкции полиметаллооргансилоксанов.

Интенсивность деполимеризации в значительной мере также зависит и от природы гетероатома, введенного в силоксановую цепь эластомера. Наличие алюминия в силоксановой цепи приводит к тому, что деполимеризация интенсивно идет уже при 250—350°, а убыль веса при 350° достигает 80%. Введение же атома титана в значительной мере уменьшает интенсивность деполимеризации (рис. 1).

Таблица 1

Состав газообразных продуктов термической деструкции полиметаллодиметилсилоксанов
(Продолжительность опытов 4 часа)

Полимер	Температура, °C	Вес. % · 10 ³	H ₂		CH ₄		C ₂ H ₆	
			вес. % · 10 ³	мол./моль структурной единицы · 10 ³	вес. % · 10 ³	мол./моль структурной единицы · 10 ³	вес. % · 10 ³	мол./моль структурной единицы · 10 ³
ПАС	350	50	—	—	50	2,3	—	—
	400	70	—	—	70	3,2	—	—
	450	115	—	—	90	4,3	25	1,2
ПТС	350	60	—	—	60	2,8	—	—
	400	90	—	—	90	4,3	—	—
	450	95	0,2	0,06	95	4,4	—	—
	500	137	0,7	0,20	106	4,9	30	1,4
	600	243	0,8	0,30	183	8,0	60	2,8

Примечание. За структурную единицу принято звено $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}—\text{O}— \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

В отличие от ПМС, старение эластомеров с атомами алюминия и титана в цепи приводит к тому, что наряду с процессом деполимеризации при температурах старения выше 350° происходит гомолитический разрыв

Таблица 2

Характеристика продуктов термической деструкции полиметаллодиметилсилоксанов и полидиметилсилоксана
(Продолжительность опытов 4 часа)

Полимер	Температура, °C	Количество гель-фракции, вес. % к исходному образцу	Набухаемость гель-фракции в бензole, вес. %	[η] растворимой части в бензole, дл/г	Константа Хаггинаса, K
ПМС	20	0	—	0,95	0,5
	200	0	—	0,95	0,6
	300	0	—	2,3	1,6
	350	0	—	1,81	0,9
	400	0	—	1,65	0,4
ПАС	20	0	—	0,28	0,3
	250	75,5	854	0,17	1,8
	300	65,7	811	0,07	3,3
	350	0,4	—	0,05	4,2
	400	0,2	—	0,05	4,2
ПТС	20	0	—	0,26	0,5
	300	0,4	—	0,46	0,4
	350	62,6	1040	0,19	1,2
	400	64,5	1020	0,18	2,3
	500	36,8	1400	0,15	3,9
	600	26,8	1700	0,15	3,9

связей Si—C и C—H, следствием чего является выделение водорода, метана и этана (табл. 1).

Выводы

1. Изучена термическая деструкция полиалюмодиметилсилооксана и полититанодиметилсилооксана в вакууме.

2. Найдено, что определяющим процессом при термостарении указанных полимеров является деполимеризация с разрывом связи Si—O и образованием гексаметилциклотрисилюоксана.

3. Деполимеризация начинается после достижения максимума гелеобразования; при этом атом алюминия в цепи эластомера несколько увеличивает, а атом титана в значительной мере уменьшает интенсивность деполимеризации по сравнению с полидиметилсилооксаном. Максимум гелеобразования у полититанодиметилсилооксана по сравнению с полиалюмодиметилсилооксаном сдвигается на 200° в область более высоких температур.

4. Наряду с процессом деполимеризации при термодеструкции полиалюмо- и полититанодиметилсилооксана идет гомолитический разрыв Si—C и C—H связей с выделением водорода, метана и этиана.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Докл. АН СССР, **151**, 1093, 1963.
2. W. Patnode, D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 358, 1946.
3. M. Kuсега, J. Lanikova, J. Polymer Sci., **54**, 375, 1961.
4. В. Н. Грубер, А. А. Клебанский, Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский, Т. А. Михайлова, Е. В. Кузьмина, Высокомолек. соед., **7**, 462, 1965.
5. К. А. А н д р и а н о в, Докл. АН СССР, **140**, 1310, 1961.
6. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, **138**, 361, 1961.
7. К. А. А н д р и а н о в, Г. Е. Голубков, В. И. Елинек, Н. А. Курашева, И. Ф. Манучарова, Л. Ф. Литвинова, Б. К. Артемьев, Высокомолек. соед., **7**, 680, 1965.
8. К. А. А н д р и а н о в, В. В. Северный, Б. Г. Завин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1456.
9. И. В. Журавлева, В. В. Роде, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 269.
10. H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, Industr. and Engng. Chem., **39**, 1401, 1947.

THERMAL DEGRADATION OF SOME POLYMETHALLODIMETHYLSILOXANES

*M. A. Verkhotin, K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, N. A. Kurasheva,
S. R. Rafikov, V. V. Rode*

Summary

At studying thermal degradation of polyalumo- and polytitanodimethylsiloxanes in vacuo it was found that the main process is depolymerization with scission of Si—O bond and formation of hexamethylcyclotrisiloxane. There is also homolytic scission of Si—C and C—H bonds with liberation of hydrogen, methane and ethane.