

УДК 678.84:678.01:54

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСИЛОКСАНОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЗВЕНЬЯ В ЦЕПИ  
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ  
ДОБАВКАМИ

*Т. С. Никитина, Л. К. Ходжемирова, Ю. А. Александрова  
А. Н. Праведников*

Ранее нами была подробно рассмотрена термическая деструкция полидиметилсилоксана (ПДМСО), роль в этом процессе природы активных центров и предложен механизм термической деструкции [1].

Известно, что скорость гидролиза по связям Si—O и Si—C в полисилоксанах зависит от двух факторов: способности атома кислорода силоксановой цепочки образовывать дативную связь с протоном гидролизующей группы и способности атома кремния образовывать промежуточный комплекс с участием своих вакантных d-орбит [2].

Определяющим в донорноакцепторных свойствах силоксановой связи является природа групп, связанных с этими атомами, причем предполагают, что значительное ослабление электронодонорных свойств атома кислорода и электроноакцепторных свойств атома кремния в силоксановых цепочках обусловлено образованием  $P_{\pi}$  —  $d_{\pi}$ -связей донорноакцепторного типа за счет неподеленных электронных пар кислорода и 3d-орбит кремния [3].

В последние годы синтезировано большое количество линейных полисилоксанов, в полимерные цепи которых вводили различные гетерозвенья неорганической природы [1–14]. Было установлено, что в ряде случаев эти полимеры характеризуются более высокой термической и термоокислительной стойкостью [15–22], однако систематические исследования термической деструкции этих полимеров в литературе отсутствуют. Лишь в последнее время опубликовано несколько работ, в которых приведены результаты исследования термической деструкции некоторых полисилоксанов, содержащих в цепи гетероатомы [23–25]. На основании данных анализа по соотношению скоростей распада и структурирования полимеров в этих работах была сделана попытка представить механизм их термической деструкции. Однако исключение из рассмотрения реакции обрыва (гибели активных центров при разрыве по Si—C-связям) делает некоторые выводы авторов недостаточно обоснованными.

В течение последних нескольких лет нами были получены сведения по высокотемпературной деструкции большого количества различных полисилоксанов, содержащих в цепи некоторые гетероатомы.

Цель работы заключалась в выяснении особенностей механизма термической деструкции полисилоксанов, в цепь которых введены некоторые гетероатомы, отличающиеся по своим донорноакцепторным свойствам от атома кремния и выяснение роли этих гетероатомов в изменении термостойкости таких полимеров.

## Экспериментальная часть

Все полимеры являются лабораторными образцами, синтезированными во ВНИИСКе, и характеризуются сравнительно невысокими молекулярными весами (до 100 000, за исключением титанодержащего полисилоксана). Полидиметилсилоксан дважды переосаждали из 5%-ного бензольного раствора метиловым спиртом, а в некоторых случаях — дополнительно экстрагировали метиловым или этиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 15—20 час. После очистки полимер имел молекулярный вес порядка 500 000.

Методика деструкции и методы анализа полученных продуктов описаны ранее в [1].

### Результаты и их обсуждение

Термическая деструкция полисилоксанов, содержащих гетероатомы. Исследована деструкция полисилоксанов, содержащих в своем составе гетероатомы с постоянной (B, Al) и переменной (P, Ti, V) валентностью \*.

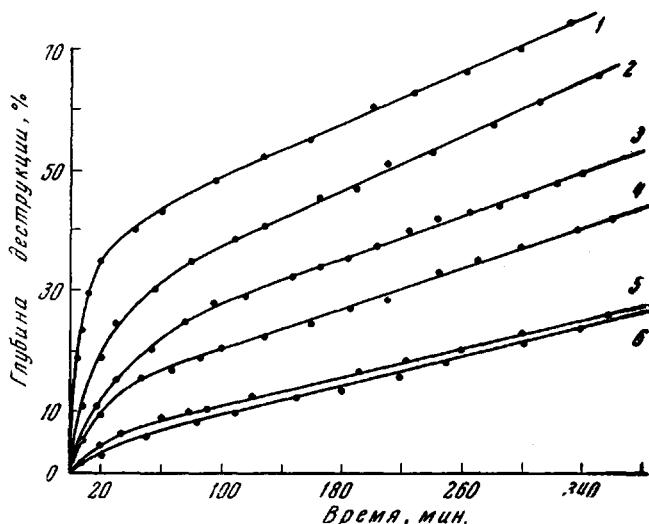


Рис. 1. Деструкция полисилоксанов при 400°, содержащих звенья с различными гетероатомами:

1 — технический ПДМСО; 2 — ПДМСО; 3 — ПДМСО — P;  
4 — ПДМСО — Al; 5 — ПДМСО — Ti; 6 — ПДМСО — B, P. Полимеры характеризуются содержанием гетероатомов (A) в пределах соотношения A : Si = 1 : 100—1 : 200

Установлено, что при деструкции в вакууме в интервале от 380 до 420° эти полимеры по характеру зависимости (потери веса во времени) мало отличаются от ПДМСО. Все они характеризуются наличием двух стадий процесса: нестационарной (начальной) с высокой скоростью деструкции и стационарной, на которой по скорости деструкции исследованные полимеры различаются очень незначительно. Введение в силоксановую цепь двух различных гетероатомов приводит к заметному увеличению термостойкости, особенно на начальной стадии процесса. Этот эффект не зависит от способа введения такого звена (метода синтеза или последующей обработки) и мало зависит от природы и сочетания гетероатомов. Получены данные по скорости деструкции гетеросилоксанов, содержащих в своем составе одновременно атомы B и P, B и Ti. На рис. 1 приведены типичные кривые деструкции при температуре 400° для ряда полисилоксанов, содержащих гетерозвенья.

\* Полидиметилсилоксаны, содержащие гетероатомы, в дальнейшем изложении будем обозначать как ПДМСО с добавлением буквенного обозначения гетероатома (например, ПДМСО — B — полидиметилсилоксан, содержащий атомы бора).

В отличие от ПДМСО, скорость деструкции которого с глубиной конверсии меняется относительно плавно, для полисилоксанов с гетерозвеньями она падает с глубиной конверсии очень резко и для каждого полимера при определенной глубине наблюдается излом, после которого скорость деструкции практически становится постоянной (рис. 2).

Увеличение температуры деструкции приводит к смещению точки излома в сторону больших глубин (рис. 3). То же самое наблюдается для фосфорсодержащих полимеров при увеличении количества гетерозвеньев.

На примере борсодержащих полисилоксанов установлено, что введение разного количества гетероатомов, а также изменение строения полимера (переход от линейных к трехмерным полимерам) мало влияет на их термостойкость.

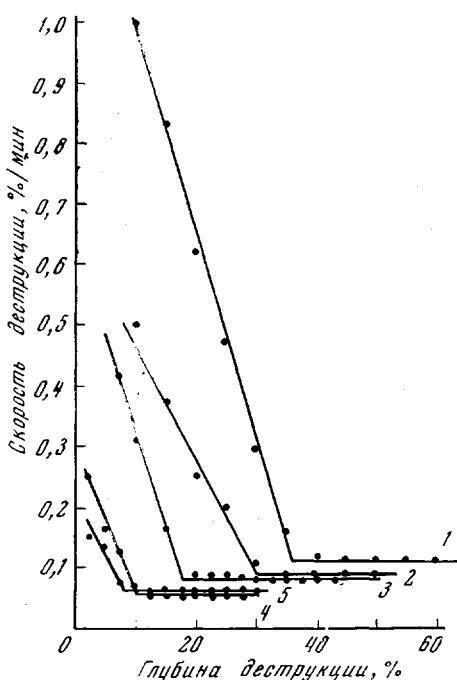


Рис. 2

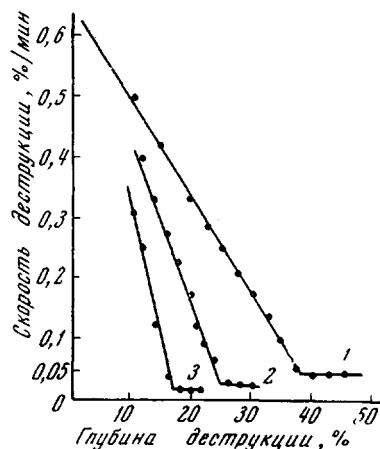


Рис. 3

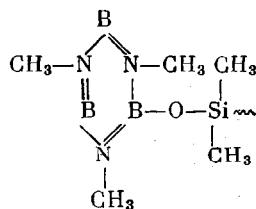
Рис. 2. Зависимость скорости от глубины деструкции для полисилоксанов, содержащих звенья с различными гетероатомами:

1 — ПДМСО — V; 2 — ПДМСО — P; 3 — ПДМСО — Al; 4 — ПДМСО — Ti; 5 — ПДМСО — B, P

Рис. 3. Изменение положения точки излома на кривых зависимости скорости деструкции от глубины с увеличением температуры для ПДМСО — Р с соотношением атомов P : Si = 1 : 200:

1 — 420; 2 — 400 и 3 — 380°

На рис. 4 приведены данные о скорости деструкции линейных борсодержащих полисилоксанов, отличающихся по содержанию бора в 10 раз, и для полимеров, содержащих боразольные циклы типа:



(с различным соотношением между атомами Si и B).

По сравнению с линейными полимерами, содержащими в своем составе комбинации атомов бора с другими элементами (B, Ti и B, P), полимеры, содержащие только атомы бора, характеризуются более низкой термостойкостью.

Хроматографический анализ продуктов деструкции показал, что конденсируемыми продуктами термического разложения являются циклические тримеры (гексаметилциклотрисилоксан) и тетрамер (октаметилциклотетрасилоксан) с очень небольшой примесью соединений, содержащих большие циклы. При деструкции гетеросилоксанов, содержащих Al, как

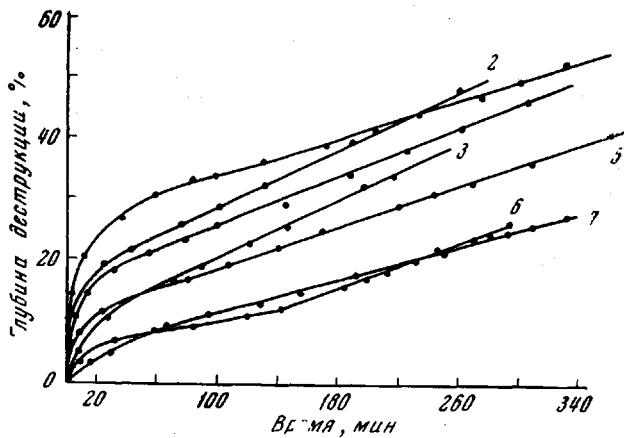


Рис. 4. Деструкция полисилоксанов при 400°, содержащих разное количество атомов бора и имеющих различное строение:

1, 2 и 3 — ПДМСО, содержащие боразольные циклы с соотношением B : Si = 1 : 70, 1 : 200 и 1 : 300, соответственно; 4 — ПДМСО — B (B : Si = 1 : 20);  
5 — ПДМСО — B (B : Si = 1 : 200);  
6 — ПДМСО — B, P (B : Si = 1 : 100 и P : Si = 1 : 200);  
7 — ПДМСО — B, Ti (B : Si = 1 : 100 и Ti : Si = 1 : 200)

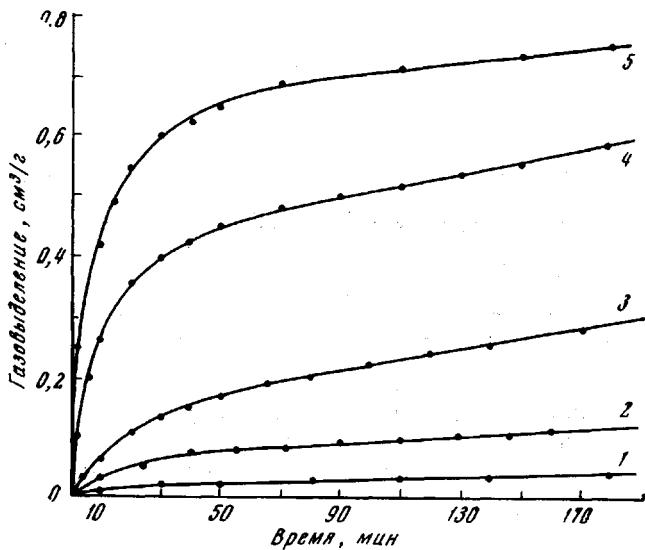


Рис. 5. Газовыделение при 400° из полисилоксанов, содержащих звенья с гетероатомами:

1 — ПДМСО; 2 — ПДМСО — Ti; 3 — ПДМСО — P; 4 — ПДМСО — V; 5 — ПДМСО — Al

и при деструкции ПДМСО, тример является почти единственным продуктом разложения (отношение тример/тетрамер = 15—25). Для всех остальных гетеросилоксанов, независимо от способа их получения, оба продукта получаются в соизмеримых количествах (тример/тетрамер = 2,5—5). Эти же соотношения между продуктами деструкции сохраняются и для гетеросилоксанов с боразольными циклами.

Масс-спектрометрически установлено, что среди неконденсируемых продуктов свыше 90% выделяющегося газа составляет метан. На рис. 5 приведены данные по выделению неконденсирующихся газов из некоторых полимеров, содержащих гетерозвенья. Установлено, что кривые газовыделения, так же как и кривые деструкции, характеризуются двумя участками

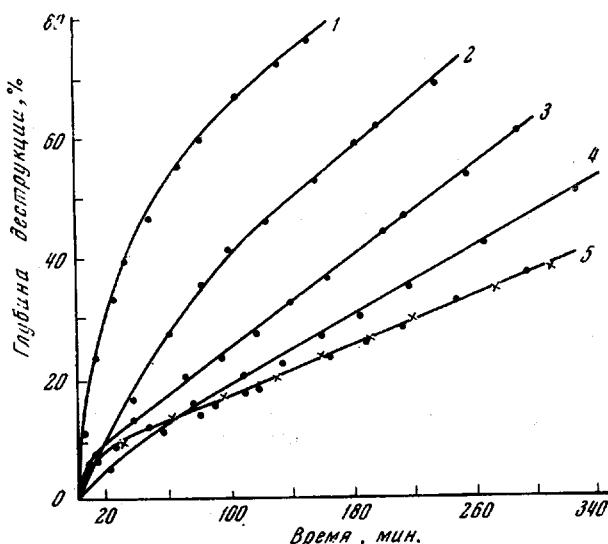


Рис. 6. Деструкция ПДМСО при 400°, модифицированного различными соединениями:

- 1 — ПДМСО технический; 2 — ПДМСО + ТСВ; 3 — ПДМСО + Н<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 4 — ПДМСО + МВ; 5 — ПДМСО + ТФФ и ПДМСО + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

ми. Переход во времени от нестационарной к стационарной стадии процесса для обоих видов деструкции (разрыв по связям Si—O и Si—C) совпадает. Такой же вид имеет характер зависимости скорости газовыделения во времени, для которой наблюдается аналогичный, как и в случае разрыва связи Si—O, излом и смещение точки излома с температурой. Абсолютные количества выделяющихся газов очень невелики и составляют 0,1—0,9 см<sup>3</sup>/г полимера за первый час прогрева для гетеросилоксанов и сотые см<sup>3</sup>/г полимера для ПДМСО.

Отличительной особенностью полисилоксанов, содержащих гетерозвенья (за исключением титансодержащих полимеров) является их небольшой молекулярный вес, который колеблется от 10 000 до 60 000 (в то время как ПДМСО имеет молекулярный вес 500 000—1 000 000). Низкий молекулярный вес гетеросилоксанов указывает на то, что связи с гетерозвеньями крайне нестойки и гидролизуются при комнатной температуре. Это является одним из самых существенных недостатков таких полимеров.

В табл. 1 приведены данные по молекулярным весам для модифицированного ПДМСО и полимеров, содержащих гетерозвенья.

Термическая деструкция модифицированного ПДМСО. Для более детального выяснения роли гетероатомов в процессе термического разложения полисилоксанов и возможности изменения соотношения скоростей разрывов связей Si—O и Si—C была исследована деструкция ПДМСО, модифицированного некоторыми простыми производными борной и фосфорной кислот, а также самими кислотами. Предполагалось, что в процессе предварительной термической обработки эти добавки войдут в силоксановые цепи, образуя гетерозвенья, а выделяющаяся вода и другие летучие соединения будут удалены.

Таблица 1

## Молекулярные веса исследованных полимеров

Полимер	Мол. вес
ПДМСО, технический	530 000
ПДМСО, дважды переосажденный	500 000
ПДМСО — Р	10 000—50 000
ПДМСО — В	70 000
ПДМСО — Ti	580 000
ПДМСО — V	62 000
ПДМСО — Р, В	40 000
ПДМСО, дважды переосажд. + трис-( trimethyl)силиборат *	565 000
То же + метилборат *	460 000
» » + борная кислота *	400 000
» » + трифенилfosфит *	200 000

\* Прогрев 2 часа при 150°.

Введение этих добавок в полимер осуществляли набуханием в бензольных, эфирных или бензольно-спиртовых растворах, содержащих соответствующие вещества. (Исходный полимер был дважды переосажден, отэкстрагирован метиловым спиртом и имел молекулярный вес 470 000.) В ПДМСО таким способом были введены: борная и фосфорная кислоты, метилборат (МБ), трис( trimethyl)силиборат (ТСБ) и трифенилфосфит (ТФФ). Растворители затем были отогнаны в вакууме, а полимер высущен до постоянного веса и прогрет в вакууме в течение двух часов при 150°. Количество добавок рассчитывали таким образом, что при 100%-ном присоединении их к полимеру соотношение между атомами кремния и гетероатомами имело следующие значения: Si : В = 40 : 1,75 : 1; 200 : 1; Si : P = 65 : 1; 200 : 1.

На рис. 6 приведены результаты деструкции при 400° полисилоксана с этими добавками. Как следует из полученных данных, наибольший стабилизирующий эффект был обнаружен для трифенилфосфита (ТФФ) (Si : P = 200 : 1) и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Si : P = 65 : 1). Заметное стабилизирующее действие оказывает также метилборат (МБ) (Si : В = 75 : 1) и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Si : В = 50 : 1) и наименее эффективным оказался трис( trimethyl)силиборат (ТСБ) (Si : В = 200 : 1). Модифицированные этими веществами образцы ПДМСО затем были подвергнуты холодной экстракции (метиловым спиртом или водой) в течение 25 час. и высушены в вакууме. Деструкция этих полимеров при 400° показала, что стабилизирующий эффект после экстракции сохраняется только для образца, в который был введен трифенилфосфит (ТФФ). Интересно отметить, что зависимость скорости деструкции от глубины для всех модифицированных систем имеет четко выраженный излом, как и в случае полисилоксанов, содержащих гетерозвенья. После экстракции скорость деструкции с глубиной для всех систем, как и для исходного ПДМСО, меняется плавно и только для полимера, модифицированного ТФФ, сохраняется тот же характер зависимости и даже положение точки излома (рис. 7 и 8). Эти данные позволяют утверждать, что действительно в процессе подобной обработки ПДМСО происходит присоединение низкомолекулярного соединения к силоксановой цепочке в результате ее гидролиза и образования таким образом полимера, содержащего гетерозвенья. При экстракции происходит гидролиз по крайне гидролитически нестойким связям между кремнием и гетерозвеном и вымывание низкомолекулярной добавки. Исключение представляет, ТФФ, который, по-видимому, образует гидролитически стойкий продукт присоединения.

Хроматографические и масс-спектрометрические исследования показали, что состав и соотношение продуктов деструкции модифицированного таким образом ПДМСО не отличается от продуктов деструкции (три-

мер + тетramer в конденсированных и метан в газообразных продуктах) полисилоксанов, содержащих соответствующие гетерозвенья.

Полученные нами результаты показывают, что: 1) введение в силоксановую цепочку звеньев, содержащих гетероатомы, приводит к изменению характера зависимости скорости процесса деструкции с глубиной конверсии (появлению излома на соответствующих кривых); 2) введение звеньев, содержащих гетероатомы, можно осуществлять обработкой ПДМСО рядом низкомолекулярных неорганических соединений; 3) образование конденсирующихся продуктов (тримера и тетрамера) и неконденсирующихся (газообразных продуктов) из модифицированного ПДМСО и полисилоксанов, содержащих различные гетерозвенья, имеет один и тот же характер.

Введение в ПДМСО гетерозвеньев, обладающих значительно меньшей гетеролигической прочностью, чем силоксановые звенья, должно привести к замене части концевых силанольных групп на группы  $M-OH$  (где  $M$  — гетероатом), что, в свою очередь, должно привести к изменению скоростей процессов, обусловливающих деструкцию полимеров. При этом необходимо учитывать, что летучие продукты деструкции полимеров, даже с высоким содержанием гетероатомов в цепи, не содержат тримерных и тетрамерных циклов с гетероатомами, т. е. что реакция группы  $M-OH$  с  $Si-O-Si$ -группировкой вследствие стерических эффектов, по-видимому, является преимущественно межмолекулярной реакцией, приводящей к изменению распределения по молекулярным весам, а не внутримолекулярной реакцией, в результате которой образуются тримерные и тетрамерные циклы.

Все это должно привести к снижению скорости деструкции полимера, определяемой по потере веса образца, и к увеличению относительной скорости газовыделения, что действительно наблюдается для всех исследо-

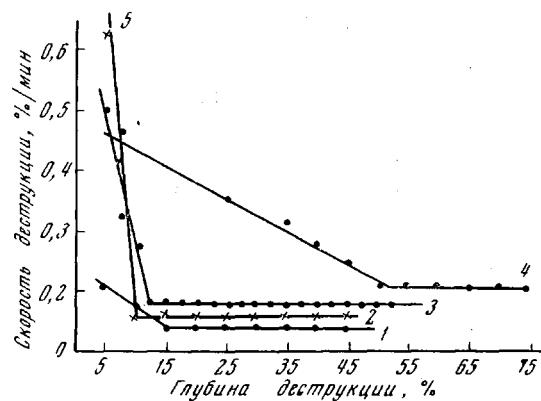


Рис. 7. Зависимость скорости деструкции от глубины для ПДМСО, прогретого с соответствующими добавками в течение двух часов при  $150^\circ$ :

1 — МБ; 2 —  $H_3PO_4$ ; 3 —  $H_3VO_4$ ; 4 — ТСБ; 5 — ТФФ

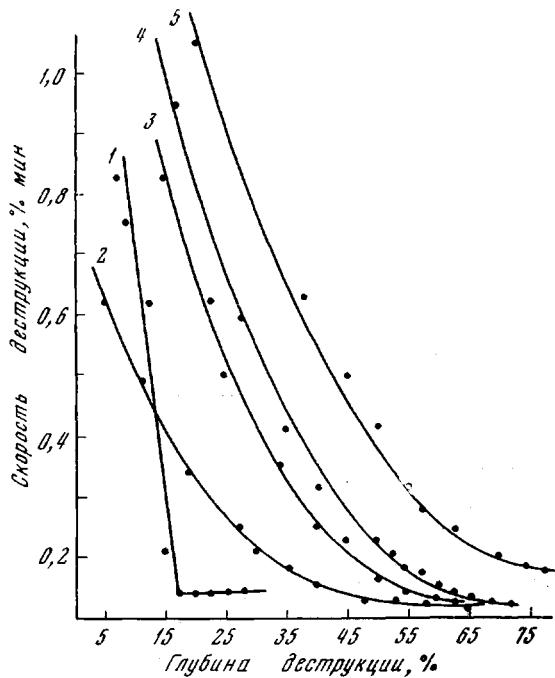


Рис. 8. Зависимость скорости деструкции от глубины для ПДМСО, прогретого с соответствующими добавками, после холодной экстракции в течение 25 час.:

1 — ТФФ; 2 — ТСБ; 3 —  $H_3VO_4$ ; 4 — МБ; 5 — исходный ПДМСО без добавок

ванных нами полимеров. Исходя из общей схемы процесса деструкции силоксановых цепочек, рассмотренной в нашем предыдущем сообщении и подтвержденной экспериментальными данными [1], расход активных центров (концевых групп) в результате гетеролитического разрыва связей Si—C является реакцией обрыва цепи и должен описываться уравнением первого порядка:

$$-\frac{dn}{dt} = k_0 n; \quad n = n_0 e^{-k_0 t}.$$

Как было нами показано, для ПДМСО образование циклических и газообразных продуктов до больших глубин превращения достаточно хорошо согласуется с предложенной схемой и описывается реакцией 1-го порядка. Таким образом, образование этих продуктов обусловлено гетеролитическим разрывом связей Si—O и Si—C, причем обе эти реакции не являются независимыми процессами и протекают под действием одного и того же активного центра, а не представляют собой продукты реакций разных процессов: гетеролитического — в результате разрыва Si—O-связей и гомолитического — в результате разрыва Si—C-связей, как предполагают некоторые авторы [23, 24].

Однако при введении в силоксановые цепочки гетероатомов характер зависимости скорости деструкции от глубины конверсии заметно меняется: после начальной стадии, на которой происходит быстрое расходование исходных активных центров, при определенной глубине конверсии на кривых наблюдается резкий излом, после которого процесс продолжается с постоянной скоростью. Глубина конверсии, при которой наступает изменение характера деструкции (рис. 2), зависит от типа полимера (природы гетероатома и, очевидно, концентрации исходных активных центров). Такой характер зависимости скорости деструкции от глубины конверсии указывает на изменение механизма процесса. Можно предположить, что на стационарной стадии взаимодействие по связи Si—C не приводит к гибели новых активных центров, а постоянство их концентрации на протяжении всего процесса деструкции связано с их регенерацией при любом акте разрыва (по связям Si—O и Si—C).

Газовыделение из этих полимеров имеет аналогичный характер (рис. 5). Таким образом, можно считать, что деструкция таких полимеров происходит в результате двух параллельных реакций: 1) отщепления циклических и газообразных продуктов под действием активных (концевых) групп, скорость которого уменьшается в ходе деструкции по уравнению 1-го порядка и 2) образования тех же самых продуктов (конденсированных и газообразных) по другой реакции, протекающей с небольшой постоянной скоростью.

В общем виде процесс образования циклических продуктов и метана можно представить как:

$$\frac{dW}{dt} = k_p n + V, \quad (1)$$

$$\frac{dM}{dt} = k_0 n + V', \quad (2)$$

где W и M — выход циклических продуктов и метана, соответственно;  $k_p$  — константа скорости образования циклических продуктов, т. е. разрыва по Si—O-связям (развитие цепного процесса);  $k_0$  — константа скорости образования метана, т. е. разрыва по Si—C-связям (обрыв цепного процесса);  $n$  — концентрация активных центров;  $V$  и  $V'$  — постоянные скорости образования циклических продуктов и метана.

Подставив значения  $n$ , получим следующие выражения:

$$\frac{dW}{dt} = k_0 n_0 e^{-k_0 t} + V, \quad (3)$$

$$\frac{dM}{dt} = k_0 n_0 e^{-k_0 t} + V' \quad (4)$$

или

$$\int_0^W dW = k_0 n_0 \int_0^t e^{-k_0 t} dt + V \int_0^t dt,$$

$$\int_0^M dM = k_0 n_0 \int_0^t e^{-k_0 t} dt + V' \int_0^t dt.$$

Отсюда, суммарный выход циклических продуктов и метана будет:

$$W = \frac{k_p n_0}{k_0} (1 - e^{-k_0 t}) + Vt, \quad (5)$$

$$M = n_0 (1 - e^{-k_0 t}) + V't. \quad (6)$$

Первые члены выражений (5) и (6) представляют собой выходы циклических продуктов и метана под действием активных центров  $n$ , а вторые члены — выходы соответствующих продуктов за счет процессов, протекающих с постоянной скоростью.

Зная  $V$  и  $V'$ , которые легко определить из экспериментальных данных, можно выделить процесс деструкции, протекающий под действием концевых групп  $n$ .

Величины  $k_p n_0 / k_0$  и  $n_0$  представляют собой нечто иное, как предельные значения выходов циклических продуктов и метана, т. е.

$$W_\infty = \frac{k_p n_0}{k_0} \text{ и } M_\infty = n_0.$$

Следовательно, выходы продуктов в момент  $t$  будут:

$$W_t = W_\infty (1 - e^{-k_0 t}), \quad (7)$$

$$M_t = M_\infty (1 - e^{-k_0 t}). \quad (8)$$

Прологарифмировав эти выражения, получим:

$$\lg \left( \frac{W_\infty - W_t}{W_\infty} \right) = 0,434 k_0 t, \quad (9)$$

$$\lg \left( \frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} \right) = 0,434 k_0 t. \quad (10)$$

На рис. 9 и 10 представлена зависимость  $\lg \left( \frac{W_\infty - W_t}{W_\infty} \right)$  и  $\lg \left( \frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} \right)$  от  $t$  (времени), линейный характер которой подтверждает первый порядок этих реакций и показывает хорошее соответствие с предлагаемыми уравнениями.

На основании этих данных можно вычислить значения констант скоростей разрыва связи Si—C( $k_0$ ) и Si—O( $k_p$ ) и величину  $n_0$ . Полученные результаты приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, введение гетероатомов практически не влияет на константу скорости реакции разрыва связи Si—C, но существенно уменьшает константу скорости разрыва связ-

зи Si—O, рассчитываемую по потере в весе. Очевидно, что константа скорости разрыва связи Si—O не является

истинной, поскольку она не учитывает межмолекулярный разрыв связей Si—O. Тем не менее приведенные данные позволяют предположить, принимая во внимание низкую гетеролитическую стой-

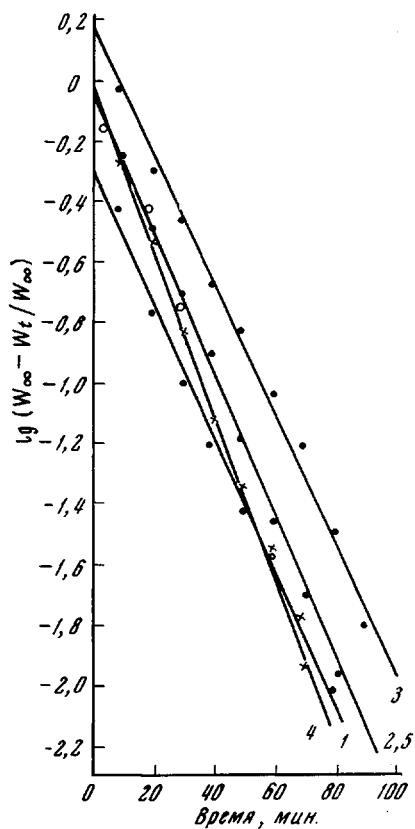


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость  $\lg \left( \frac{W_{\infty} - W_t}{W_{\infty}} \right)$  от времени для образования циклических продуктов (деструкция по Si—O-связям) для полисилоксанов, содержащих звенья с гетероатомами:  
 1 — ПДМСО; 2 — ПДМСО — V; 3 — ПДМСО — P; 4 — ПДМСО — Al; 5 — ПДМСО — Ti

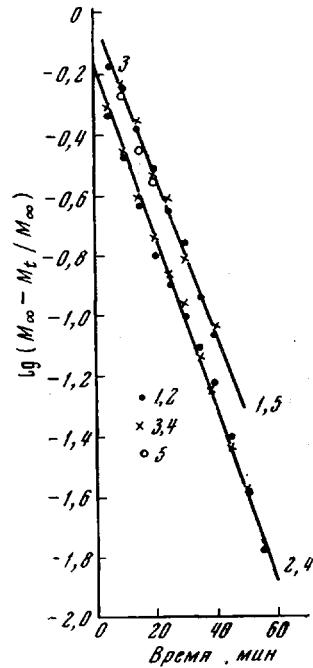


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость  $\lg \left( \frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} \right)$  от времени для образования газообразных продуктов (деструкция по Si—C-связям) для полисилоксанов, содержащих звенья с гетероатомами:  
 1 — ПДМСО; 2 — ПДМСО — V; 3 — ПДМСО — P; 4 — ПДМСО — Al; 5 — ПДМСО — Ti

кость гетерозвеньев и отсутствие в летучих продуктах циклов, содержащих гетероатомы, что повышенная термическая устойчивость гетеросилоксанов, определяемая по потере в весе, в значительной степени связана с возрастанием межмолекулярной реакции между M—OH и Si—O группами, не приводящей к уменьшению веса полимера.

### Выводы

1. Введение в силоксановые цепочки звеньев, содержащих гетероатомы независимо от их природы и способа введения, изменяют скорость деструкции только на начальной стадии процесса. Обе реакции деструкции (отщепление циклических продуктов и образование метана) являют-

Таблица 2

Значение констант и некоторых постоянных величин, характеризующих деструкцию исследованных полимеров

Полимер	$k_0 \cdot 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>		$k_p^*$ , мин <sup>-1</sup>	$k_p/k_0$	$V_{\text{дестр}} \cdot 10^4$ , моль/г·мин	$V_{\text{газовыдел}} \cdot 10^4$ , моль/г·мин	$n_0 \cdot 10^4$ , моль/г
	деструкция	газовыделение					
ПДМСО, технический	5,2	6,15	130	2100	5,25	0,38	0,9
ПДМСО — Р	5,0	6,15	20	325	4,57	1,33	2,85
ПДМСО — В	5,75	6,50	4,65	70	5,80	4,50	18,0
ПДМСО — Ti	5,75	6,15	2,40	40	3,00	3,80	5,8
ПДМСО — Al	6,20	6,50	1,35	20	4,30	2,50	28,5

\* Значения  $k_p$  вычислены с использованием  $k_0$ , определенной на основании данных по газовыделению.

ся реакциями первого порядка относительно исходной концентрации активных центров.

2. На основании кинетических данных рассчитаны константы скоростей реакции развития (разрыв связей Si—O) и обрыва (разрыв связей Si—C) цепи, причем установлено, что повышение термической устойчивости полисилоксанов при введении в цепь гетероатомов связано с уменьшением эффективной константы скорости разрыва связи Si—O.

3. Набор продуктов деструкции на обеих стадиях процесса остается таким же, как и для полидиметилсилоксана, что подтверждает протекание процесса в двух направлениях: разрыв связи Si—O с образованием циклических продуктов и регенерацией активного центра и разрыв связи Si—C с образованием молекулы метана, что сопровождается гибелью активного центра.

4. Во всех случаях происходит увеличение газовыделения и значительное уменьшение отношения числа разрывов Si—O/Si—C по сравнению с полидиметилсилоксаном.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
8 I 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Александрова, Т. С. Никитина, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 1078, 1968.
- С. Евологн. Organosilicon compounds, London, 1960.
- М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Ж. структ. химии, 5, 482, 1964.
- К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Высокомолек. соед., 1, 1514, 1959.
- К. А. Андрианов, М. В. Пичкадзе, И. В. Бочкарев, Высокомолек. соед., 3, 1321, 1961.
- К. А. Андрианов, Г. П. Марченкова, Л. М. Хананашвили, А. С. Шапотин, Высокомолек. соед., 5, 1552, 1963.
- К. А. Андрианов, Э. З. Астович, Высокомолек. соед., 2, 136, 1960.
- А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. А. Казакова, Т. С. Бакшеева, Высокомолек. соед., 5, 940, 1964.
- К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Казакова, Ж. общ. химии, 29, 1281, 1959.
- К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 140, 1310, 1961.
- К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 303.
- M. Wick, Kunststoffe, 50, 433, 1960.
- Н. Селезнов, Л. А. Сабуль, К. А. Андрианов, Ж. общ. химии, 29, 1276, 1959.
- К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 151, 1093, 1963.
- К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Т. А. Дикарева, Э. З. Аснович, Высокомолек. соед., 1, 244, 1959.
- К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 4, 1193, 1962.
- А. И. Петрашко, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 6, 1505, 1965.
- К. А. Андрианов, И. Ф. Манучарова, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1962, 420.

19. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 330.
  20. А. И. Петрашко, Производство и применение кремнийорганических соединений, материалы конференции, сб. 2, М., 1964, стр. 94.
  21. В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский, Т. А. Михайлова, Е. В. Кузьмина, Высокомолек. соед., 7, 462, 1965
  22. Т. Г. Дегтева, В. Н. Грубер, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1965, № 5, 1.
  23. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, С. Р. Рафиков, В. В. Родз, Высокомолек. соед., 8, 1226, 1966.
  24. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, С. Р. Рафиков, В. В. Родз, Высокомолек. соед., 8, 2139, 1966.
  25. С. Р. Рафиков, М. А. Верхотин, В. В. Родз, К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 171, 1352, 1966.
- 

**THERMAL DEGRADATION OF POLYSILOXANES  
WITH HETEROUNITS IN CHAIN AND MODIFIED WITH LOW  
MOLECULAR ADDITIVES**

*T. S. Nikitina, L. K. Khodzhemirova, Yu. A. Alexandrova,  
A. N. Pravednikov*

**Summary**

Introduction of units containing heteroatoms into siloxane chains results in lower ratio of scissious on Si—O bond (chain propagation) to Si—C bond (chain termination), that causes increase of heat resistance on the initial stage of the process. The mechanism of degradation is also changed though composition of liberated condensed and gaseous products being unchanged. Rate constants of propagation and termination of degradation of some polymers containing units with heteroatoms have been calculated. On the first stage of the reaction evolution of cyclic products and that of methane are the first order reactions with respect to initial concentration of active centers. On the second stage the reaction proceeds with constant rate. Treatment of polydimethylsiloxane with some inorganic acids gives similar results. Majority of polysiloxanes with units containing heteroatom are comparatively low molecular compounds due to easy hydrolysis of heterobonds.

---