

УДК 678(84+86):678,01:54

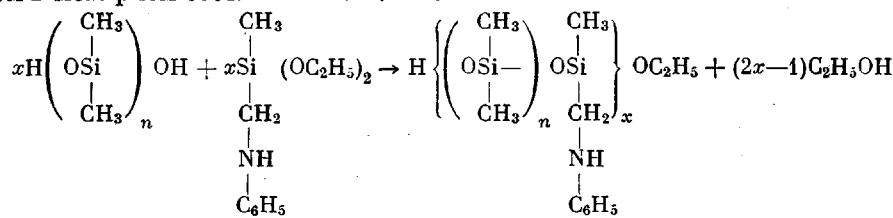
## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИДИМЕТИЛФЕНИЛАМИНОМЕТИЛСИЛОКСАНОВ И ПОЛИБОРМЕТИЛФЕНИЛАМИНОМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

*К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Т. Секей\*, Г. Гарзо*

Термическая стабильность полимеров с неорганическими цепями молекул изучалась главным образом для полидиметилсилоксанов [1—4] и разветвленных полимеров полидиметилфенилсилоксанового ряда [5—7].

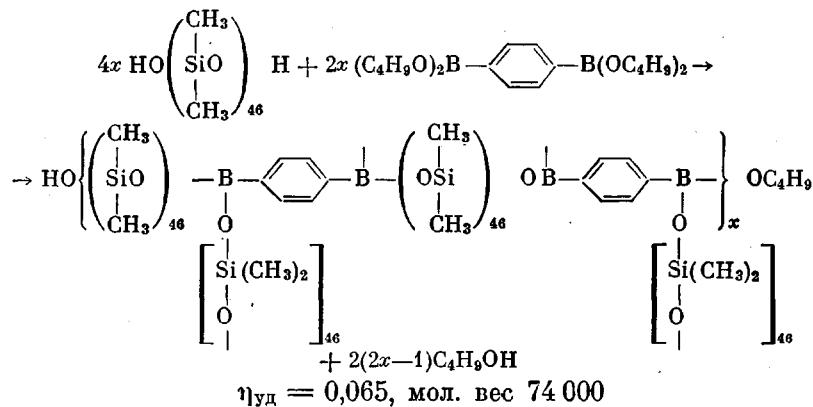
Представляло интерес выяснить влияние фениламинометилсиликсановых, борфениламиносиликсановых и борфениленовых групп, введенных в полимерную цепь молекулы, на термическую стабильность полидиметилсиликсанов.

В данной работе была изучена термическая стабильность полидиметилфениламинометилметилсилоксанов, полученных реакцией  $\alpha,\omega$ -дигидроксидиметилсилоксанов с  $n = 9$  и 560 с фениламинометилдиэтиоксисилином в молярном соотношении 1 : 1 по схеме:



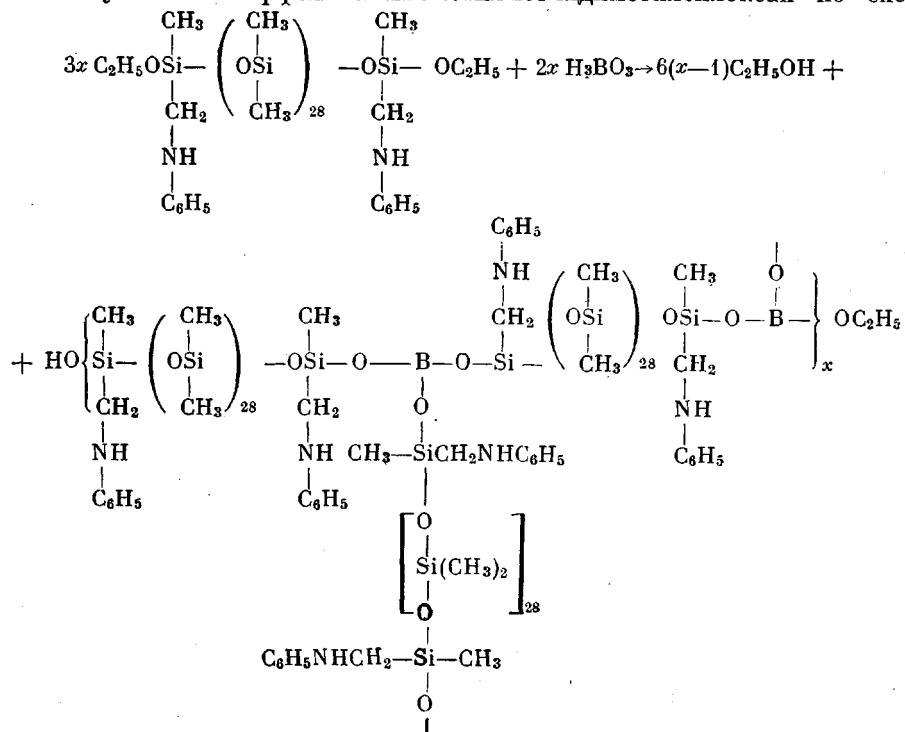
В табл. 1 приведена характеристика этих полимеров.

Полиборфенилендиметилсилоксаны были получены реакцией конденсации бор-*n*-бутилового эфира *n*-фенилендигидроксигидроборной кислоты и  $\alpha,\omega$ -дигидроксидиметилсилоксана с  $n = 46$  в соотношении 1 : 2 по следующей схеме:



\* Венгерская Академия наук, Будапештский университет.

Реакцией конденсации борной кислоты с  $\alpha,\omega$ -(диэтоксиметилфениламинометил)диметилсилоксаном с  $n = 28$  в мольном соотношении 3 : 2 был получен полиборфениламинометилметилдиметилсилоксан по схеме:



Полидиметилсилоксаны с фениламинометилметилсилоксановыми группами исследовали методом пиролитической газожидкостной хроматографии, разработанным на кафедре общей и неорганической химии Будапештского университета.

Термическую обработку полимерных образцов проводили в микрореакторе, конструкция которого была описана ранее [3].

Навески полимеров 1–3 мг нагревались непрерывно (в течение 1 мин.) в закрытой камере микрореактора при последовательно возрастающих температурах (см. табл. 2) в атмосфере азота. Газ через хроматографическую колонну пропускали при закрытом микрореакторе через боковой отвод. Током газа продукты пиролиза переносились в хроматографическую колонну каждый раз после окончания деструкции продукта при данной температуре.

Для надежного разделения и определения смеси продуктов пиролиза, кипящих в широком интервале температур, хроматографическая колонка работала в линейном температурном режиме.

Определение содержания кремния в продуктах пиролиза или, по крайней мере, информация, содержит эти продукты кремний или нет, является важным с точки зрения идентификации пиков на пирограмме. Метод, разработанный одним из авторов [9, 10], успешно решил эту проблему. Согласно этому методу, в газовой хроматографии (с двойным каналом) используются одновременно водородный и метан-водородный пламенно-ионизационные детекторы, установленные параллельно после хроматографа.

Таблица 1  
Характеристика полидиметилфениламинометилсилоксанов

n	N, %		[η]	Мол. вес
	найдено	вычислено		
9	1,65	1,68	0,51	155 000
560	—	0,03	0,48	142 000

фической колонки. Кремнийорганические соединения определяют на хроматограмме по этому методу с помощью метан-водородного детектора в форме негативных пиков. Основываясь на сравнении высоты пиков двух хроматограмм, можно также установить мольное соотношение кремний: углерод в характеризуемом кремнийорганическом соединении [10].

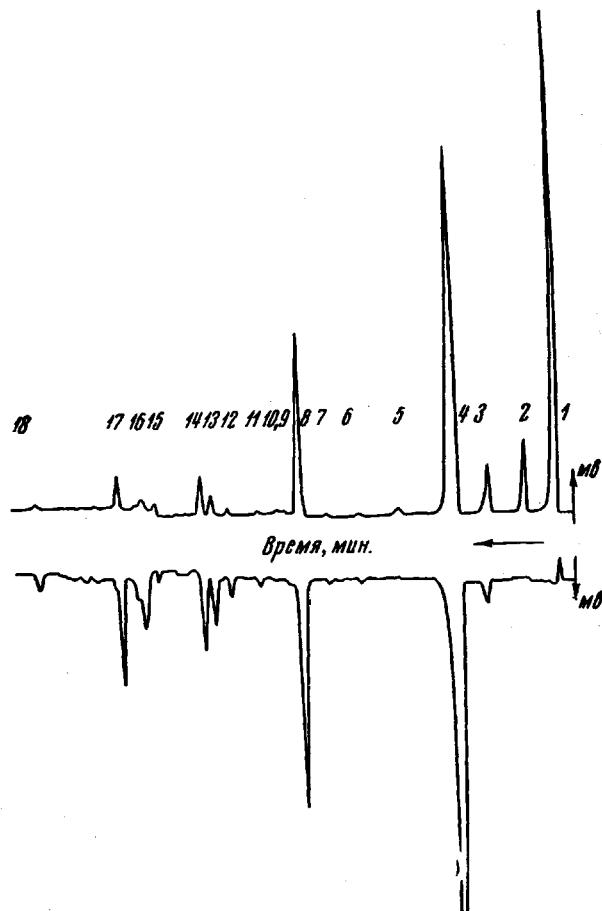
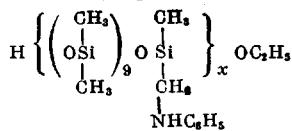


Рис. 1. Двухканальная пиrogramма полимера при 400°



Опыты по газохроматографическому пиролизу проводили на хроматографе «Carlo Erba» типа С, снабженном колонкой из нержавеющей стали  $3 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$ . В качестве носителя в колонне использовали хромосорб  $W$ , обработанный гексаметилдисилоксаном и покрытый 10% SE-30 (силиконовый каучук). Скорость продуваемого азота  $20 \text{ мл/мин}$ .

Водородно-пламенный ионизационный детектор был электродно-горелочного типа, скорость пропускания водорода составляла  $35 \text{ мл/мин}$ , скорость  $\text{O}_2$  —  $200 \text{ мл/мин}$  и напряжение на детекторе  $150 \text{ в}$ .

Рабочие параметры метан-водородного пламенного ионизационного детектора были: скорость водорода —  $26,5 \text{ мл/мин}$ , скорость кислорода —  $200 \text{ мл/мин}$ , метана —  $0,8 \text{ мл/мин}$ , напряжение на детекторе  $400 \text{ в}$ . Детектор снабжен параллельными пластинчатыми электродами.

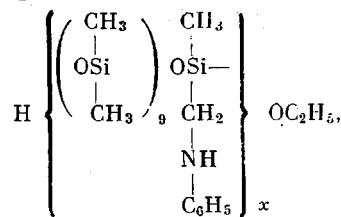
Таблица 2

Данные обработки хроматограмм для полидиметилфениламинометилсилоксанов с  $n = 9,56$ 

Формула элементарного звена полимера	Температура пиролиза, °C	Пик, №																
		1 CH <sub>4</sub>	2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3 C/Si 4,8	4 D <sub>3</sub>	5 (C)	6 (Si)	7 (Si)	8 D <sub>4</sub>	10 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH CH <sub>3</sub>	11 C/Si 1,7	12 C/Si 1,3	13 C/Si 1,8	14 D <sub>5</sub>	15 C/Si <2	17 D <sub>6</sub>	18 D <sub>7</sub>	19 D <sub>8</sub>
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
$\text{H} \left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \qquad   \\ (\text{OSi})_3\text{OSi} \\   \qquad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\   \qquad   \\ \text{NH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}_x \text{OC}_2\text{H}_5$	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	100	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	500	+++	++	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C/Si 5,2	D <sub>3</sub>	(C)	(Si)	(Si)	D <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH CH <sub>3</sub>	(Si)	(Si)	(Si)	D <sub>5</sub>	C/Si <2	D <sub>6</sub>	D <sub>7</sub>	D <sub>8</sub>
$\text{H} \left\{ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{OSi} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}_5 \text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{OSi} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}_{500} \text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}_x$	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	++	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
		++	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++

П р и м е ч а н и е: + — соответствует очень маленьким пикам на хроматограммах; ++ — пикам средней величины; +++ — большим пикам; +++++ — самым большим пикам на хроматограммах; (Si) — пикам кремнийорганических веществ; (C) — пикам органических веществ.

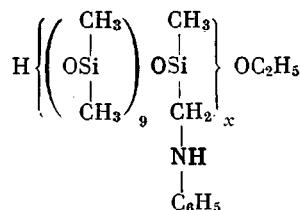
## Двухканальная пиrogramма



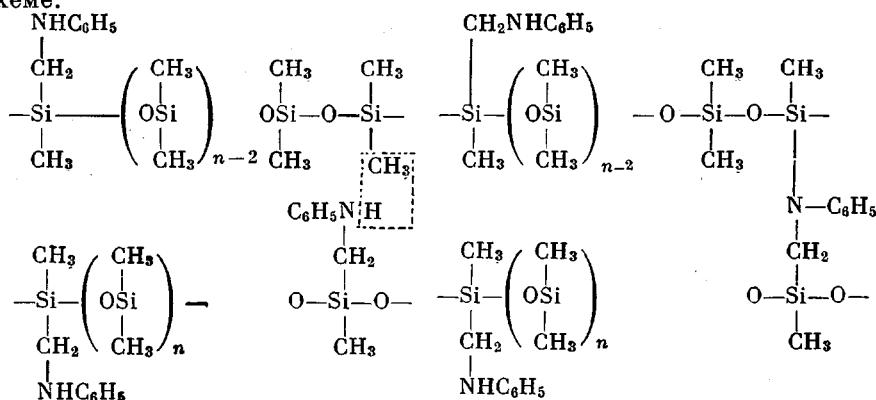
проведенная при  $400^\circ$ , приведена на рис. 1.

Номера пиков на хроматограмме соответствуют номерам пиков табл. 2.

При рассмотрении всех этих хроматограмм было найдено 19 пиков, из которых 15 соответствуют кремнийорганическим соединениям и только четыре органическим (табл. 2). Так, у полимера



уже при  $150^\circ$  происходит выделение следов этилового спирта, что связано с процессом конденсации с участием концевых групп полимера, и выделение следов метана, которое, вероятно, происходит вследствие отрыва метильных групп от атома кремния с одной стороны и атома водорода от атома азота с другой с образованием межмолекулярных поперечных связей по схеме:



Этот процесс усиливается с повышением температуры и при  $400^\circ$  имеет место интенсивное выделение метана. Удалось идентифицировать также метиламилидин, который выделяется при  $400^\circ$ . Из табл. 2 также видно, что полидиметилфениламинометилметилсилоxан с  $n = 9$  достаточно термически стоек, так как он начинает интенсивно разлагаться только выше  $350-400^\circ$ . При указанных температурах продуктами распада являются:  $D_3$  (где  $D = (CH_3)_2SiO$ ) — гексаметилциклотрисилюксан, который начинает выделяться при  $350^\circ$ ;  $D_4$  — октаметилциклотетрасилюксан — появляется только при  $400^\circ$  и при этой же температуре появляются  $D_5$ ,  $D_6$ ,  $D_7$ ,  $D_8$ . Наряду с этими соединениями удалось идентифицировать, но только по отношению С : Si другие кремнийорганические продукты, например С : Si = 1,7, С : Si = 1,3 и некоторые другие. Данные обработки хроматограмм для полидиметилфениламинометилсилоxана с  $n = 560$  показали, что при  $300^\circ$  обнаружен метан, который в этом случае выделяется при бо-

лее высоких температурах. Это, вероятно, связано с тем, что в данном полимере концентрация фениламинометильных групп очень мала и поэтому при более низких температурах его обнаружить не удалось. Аналогичная картина наблюдается и для этилового спирта, который выделяется при 250°. Интересно отметить, что выделение D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub> у этого полимера начинается при более низких температурах (250°) и уже при 300—350° этот процесс идет очень интенсивно. Образование D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub>, D<sub>7</sub>, D<sub>8</sub> связано с деструкцией главной цепи макромолекул. Как видно из экспериментальных данных, полимеры, отличающиеся расстоянием между фениламинометилметилсилоксановыми группами в цепи макромолекул, ведут себя различно. У полимера, где это расстояние определяется 560 диметилсилоксановыми группами, деполимеризация с разрывом главной цепи молекулы идет значительно легче, чем у полимера, где это расстояние равно 9 диметилсилоксановым группам.

Проведенные исследования термической деструкции показывают, что при отсутствии воздуха радикальные реакции деструкции органических групп не наблюдаются, а имеет место деструкция главным образом основных цепей молекул полимера. Процесс термической деструкции протекает как процесс, обратный полимеризации, с образованием большого количества циклических соединений, по составу близких или идентичных тем, из которых получен полимер.

При этом шестичленные циклы образуются в большем количестве, чем восьмичленные и высшие. За такой процесс деструкции главных цепей молекул, вероятно, ответственны концевые гидроксильные группы, которые обусловливают взаимодействие с главной цепью молекул с образованием циклических продуктов. Введение фениламинометилметилсилоксановых групп приводит к стабилизации цепи, как это видно из различного поведения исследованных полимеров при термической деструкции. Полимер с малым числом диметилсилоксановых звеньев между фениламинометилсилоксановыми группами деструктируется по главной цепи молекулы значительно труднее потому, что деструкцию главных цепей молекул затрудняют фениламинометильные группы. Это, вероятно, объясняется тем, что образующиеся при деполимеризации циклические соединения, включающие в себя фениламинометилсилоксановые группы, резко повышают температуры кипения продуктов распада и таким образом замедляют эту реакцию. Но, кроме того, возможно, существенную роль для стабилизации полимера играет структурирование его в результате реакции атома кремния с фениламинометильной группой, приводящее к выделению метана, спшиванию цепей молекул и стабилизации полимера.

Термогравиметрические определения были выполнены на термовесах Stanton «Massflow». Строго линейный температурный режим и постепенная скорость нагревания, необходимые в наших опытах, обеспечивались с помощью контрольной приставки Phillips PP7211 и регулятора типа 2210 и 21. Температура контролировалась термопарой Pt/Pt — Rh и высокочувствительным регистратором Kent с точностью  $\pm 1^\circ$ .

Интегральные кривые, полученные непосредственно на термовесах, были обработаны на специальной приставке, снабженной электронно-оптической системой. На рис. 2—5 эти данные представлены дифференциальными и интегральными кривыми на одной и той же температурной шкале.

Все опыты проводили в токе аргона высокой чистоты со скоростью 50 мл/мин.

Была определена термическая стабильность продукта конденсации ( $\eta_{ud} = 0,065$ , мол. вес. 74000) тетра-*n*-бутилового эфира *n*-фенилендиборной кислоты с  $\alpha,\omega$ -дигидроксидиметилсилоксанами с  $n = 46$  при скорости нагревания 1,8°/мин. На рис. 2 показано изменение веса образца полимера в процессе нагревания (кривая 1). Как видно из этого рисунка, при 340° начинается потеря веса образца, которая связана с выделением бутилового спирта за счет конденсации концевых групп полимера. Температура нача-

ла разложения  $375^\circ$ , температура максимума разложения  $460^\circ$ , температура конца разложения  $555^\circ$ . Потери веса полимера в конце нагревания составляют 86 %.

На термовесах «Stanton» исследовали также продукт конденсации борной кислоты с  $\alpha,\omega$ -(диэтоксиметилфениламинометил)диметилсилоксаном

с  $n = 46$  в мольном соотношении 2 : 3. Полимер нагревали со скоростью  $1,8^\circ/\text{мин}$ . Результаты приведены на рис. 3. Как видно из этого рисунка, при термообработке полимера

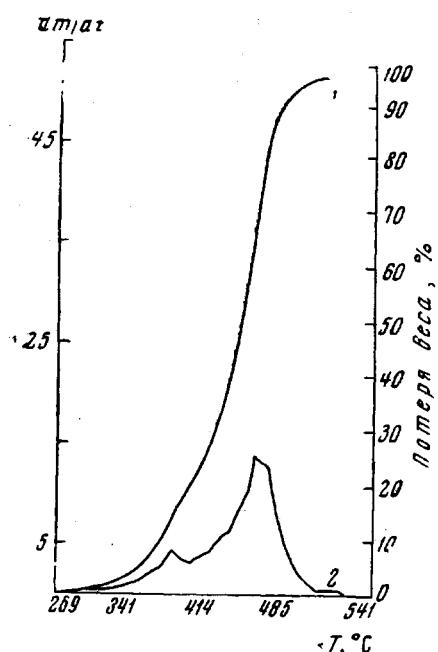


Рис. 2. Зависимость термической стабильности от температуры для продукта конденсации тетра-n-бутилового эфира с  $\alpha,\omega$ -дигидроксидиметилсилоксаном  $n = 46$

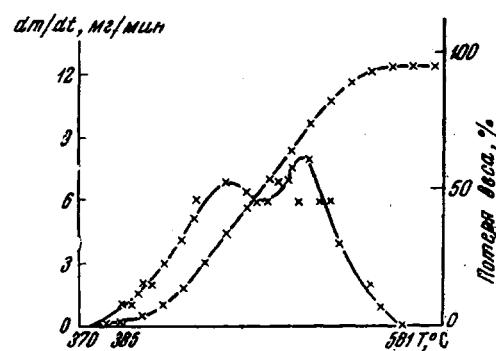


Рис. 3. Зависимость термической стабильности от температуры для продукта конденсации борной кислоты с  $\alpha,\omega$ -(диэтоксиметилфениламинометил)диметилсилоксаном  $n = 46$  (в мольном отношении 2 : 3)

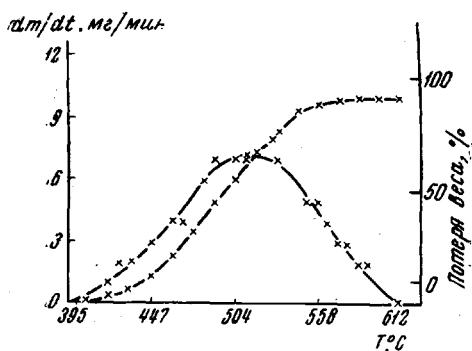


Рис. 4. Зависимость термической стабильности от температуры для продукта конденсации борной кислоты с  $\alpha,\omega$ -(диэтоксиметилфениламинометил)диметилсилоксаном  $n = 28$  (в мольном отношении 3 : 2)

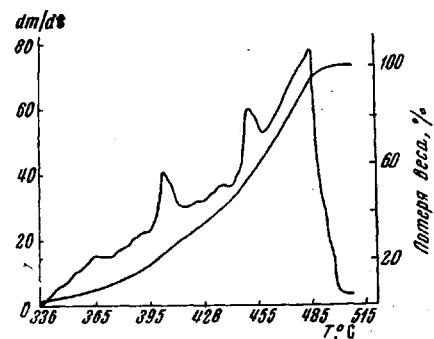
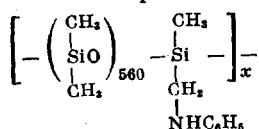
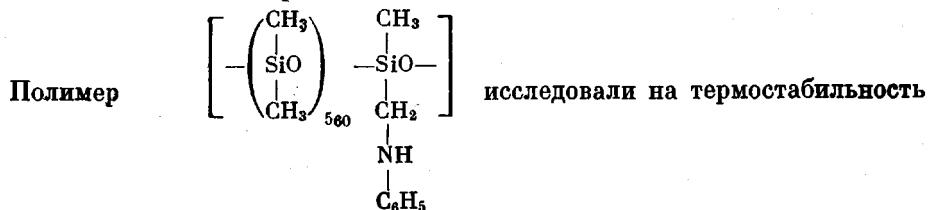


Рис. 5. Зависимость термической стабильности от температуры для полимера



было обнаружено, что температура начала разложения равна  $380^\circ$ , а температура максимума разложения: I стадия —  $460^\circ$ ; II стадия —  $515^\circ$ . Потеря веса образца при  $570$ — $580^\circ$  составляет 96 %.

Исследовалась термическая стабильность и продукта конденсации борной кислоты с  $\alpha,\omega$ -диэтоксиметилфениламинометил)диметилсилоxаном с  $n = 28$  в мольном соотношении 3 : 2. Полимер нагревали со скоростью 1,8°/мин. Как видно из рис. 4, термическое разложение полимера начинается при 400°, температура максимума разложения 515°, температура конца разложения 610°, когда потеря веса полимера составляет 90%.



на весах Stanton при нагревании со скоростью 1°/мин (рис. 5). Температура начала разложения 350°, температура максимума разложения: I стадия — 400, II стадия — 445, III стадия — 480°. Потеря веса при 510° составляет 94% (рис. 5).

### Выходы

1. Изучена термическая стабильность полиметилфениламинометилсилоxанов и показано, что в процессе нагревания полимера, наряду с деструкцией полимерных молекул, имеет место реакция структурирования полимера за счет отрыва метильных групп у Si, с одной стороны, и водорода у азота, — с другой, с образованием межмолекулярных связей.

2. Установлен состав летучих продуктов деструкции полиметилфениламинометилсилоxанов.

3. Показано, что процесс термической деструкции протекает как обратный процесс полимеризации. При этом образуются шестичленные диметилсилоxановые циклы в большем количестве, чем восьмичленные и высшие циклы.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Будапештский университет

Поступила в редакцию  
20 XII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 356, 1946.
2. D. Atkins, C. Murphy, C. Saund er, Industr. and Engng Chem., **39**, 1395, 1947.
3. R. E. Aston, R. M. Moran et al., J. Chem. Engng Data, **6**, 64, 1961.
4. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, Тр. конференции, ЦБТН, вып. 2, стр. 39, 1958.
5. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Химич. пром-сть, 1955, 329.
6. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Высокомолек. соед., **4**, 221, 1962.
7. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Высокомолек. соед., **6**, 1505, 1964.
8. G. Garzó, T. Székely, Acta Chim. Hung., **41**, 269, 1964.
9. B. Lengyel, G. Garzó, D. Eritz, F. Till, J. Chromat., **24**, 8, 1966.
10. G. Garzó, D. Fritz, Gas Chromatography 1966, ed. by A. B. Littlewood, p. 150.
11. G. Garzó, F. Till, Talanta, **10**, 583, 1963.

### THERMAL STABILITY OF POLYMETHYLPHENYLAMINOMETHYLSILOXANES AND POLYBORONMETHYLPHENYLAMINOMETHYLSILOXANES

*K. A. Andrianov, M. N. Ermakova, T. Sekei, G. Garzó*

#### Summary

At studying thermal stability of polymethylphenylaminomethylsiloxanes and polyboronmethylphenylaminomethylsiloxanes it has been shown that in parallel with degradation of the chain polymer structuration due to scission of methyl group at silicon atom from one side and hydrogen atom at nitrogen from the other occur. Thermal degradation in depolymerization mostly to six-members dimethylsiloxane rings and also to eight-members and higher rings.