

УДК 678.01:54:678.84

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА В ВАКУУМЕ

*К. А. Андрианов, В. С. Папков, Г. Л. Слонимский,
А. А. Жданов, С. Е. Якушкина*

Термодеструкция полидиметилсилоксана (ПДМС) в вакууме или в атмосфере инертного газа происходит с разрывом силоксановой связи и образованием в качестве продуктов распада низкомолекулярных циклосилоксанов, содержащих до девяти атомов кремния [1, 2]. Показано [3—5], что активными центрами деполимеризации являются концевые группы макромолекул, образующиеся при инициировании полимеризации. В зависимости от используемого инициатора полимеризации такими активными группами могут быть силианолятные группы щелочных металлов или остатки кислот. Удаление остатков инициаторов из ПДМС приводит к значительному уменьшению скорости деполимеризации [6, 7]. Механизм деполимеризации таких дезактивированных ПДМС недостаточно ясен. Существует мнение, что причиной деполимеризации является наличие в силоксановой цепи макромолекул связей Si—Si, Si—O—Me (где Me — атом металла: Al, Ba и др.), способных ионизироваться при высоких температурах [8, 9]. Ранее при исследовании процесса деполимеризации спицовых ПДМС нами было высказано предположение, что определенную роль в процессе деполимеризации могут играть гидроксильные группы [10]. Это предположение было подтверждено в дальнейшем получением термически устойчивых ПДМС, гидроксильные группы в которых были достаточно полно заменены на триметилсилоксигруппы [11].

В связи с этим представлялось интересным более подробно исследовать механизм действия гидроксильных групп в процессе деполимеризации ПДМС. Однако сильное влияние микропримесей на процесс деполимеризации требовало для решения поставленной задачи проведения дополнительных подробных исследований деполимеризации ПДМС в присутствии различных инициаторов полимеризации, так как результаты этого исследования могли позволить более тщательно следить за полнотой удаления остатков этих инициаторов из ПДМС.

Результаты этих исследований изложены в настоящей работе.

Экспериментальная часть

Все наши исследования были проведены на термогравиметрической установке УВДТ-01-3-500 [12] в вакууме $1-3 \cdot 10^{-3}$ мм. Навеска полимера во всех случаях составляла 0,75—0,95 мг, а скорость нагрева 150°/час. Краткое описание условий синтеза исследованных ПДМС приведено ниже.

Высокомолекулярные ПДМС были получены полимеризацией D_4 — октаметилциклотетрасилоксана (т. кип. 173—174°/760 мм) в присутствии различных инициаторов. Молекулярный вес полученных полимеров определяли по данным вискозиметрических измерений. Полимеризацию D_4 в присутствии 0,1 вес.% KOH (марка х.ч.) и в присутствии 0,3% NaOH (марка х.ч.) вели при 130°, а в присутствии 0,5 вес.% 98%-ной H_2SO_4 при 90°. В качестве термолабильного инициатора использовали α, ω -бис-тетраметиламмонийтетраметилдисилоксан, полученный по известной методике [13]. Полимеризацию D_4 проводили в присутствии 0,01 вес.% этого катализатора (в расчете на гидроокись тетраметиламмония) при 80°.

Для удаления инициаторов из ПДМС 5%-ный бензольный раствор полимера промывали водой. Термолабильный инициатор удаляли нагреванием ПДМС в вакууме при 180° в течение 3—4 час. Переосаждение ПДМС проводили из бензольного раствора безводным метанолом. α, ω -Диоксидиметилалоксаны (далее олигомеры) были получены гидролизом α, ω -дихлордиметилсилоксанов в присутствии бикарбоната натрия [14]. α, ω -Дихлордиметилсилоксаны и α, ω -хлортриметилсилоксидиметилсилоксаны

были синтезированы реакцией теломеризации D_3 с $(CH_3)_2SiCl_2$ и $(CH_3)_3SiCl$ [15]. Следует отметить, что полученные олигомеры были полидисперсны и что поэтому приводимое значение коэффициента полимеризации олигомеров m является среднечисловым.

Спирты ПДМС синтезировали аналогично получению спиртов полиметаллодиметилсилоксанов [14] поликонденсацией α,ω -диоксидиметилсилоксанов с $SiCl_4$ (олигомер, $m \approx 220$ (I), 32 (II), соотношение реагентов 4 : 1); с CH_3SiCl_3 (олигомер, $m = 63$ (III), соотношение реагентов 3 : 1) и $CH_3Si(OCH_3)_3$ (олигомер, $m = 15$ (IV), 75 (V), соотношение реагентов 1 : 1). В первом случае расстояние между атомами кремния, имеющими ответвления, равнялось $2m$, во втором — m .

Основные особенности исследуемых спиртов полимеров заключались в следующем: во-первых, эти полимеры вследствие полидисперсности олигомеров имели нерегулярную структуру, во-вторых, кроме определенного количества непрореагировавших гидроксильных групп они могли содержать еще группы Cl и OCH_3 .

ПДМС с триметилсилоксигруппами на концах макромолекул были получены обработкой бензольного раствора ПДМС, освобожденных от остатков инициатора (КОН или термолабильного), триметилхлорисиланом в присутствии пиридина для связывания HCl [11]. Солянокислую соль пиридина затем тщательно отмывали водой, и ПДМС переосаждали из бензольного раствора безводным метанолом. Низкомолекулярные ПДМС с триметилсилоксигруппами на концах молекул получали аналогичным способом.

Обсуждение результатов

Ниже рассмотрены результаты исследований деполимеризации ПДМС, на концах макромолекул которых находились $—OH$, $—SO_3H$, $—ONa$ и $—OK$ -группы. При определении энергии активации реакции деполимеризации ПДМС в присутствии катализаторов предполагалось, что процесс потери веса на начальном этапе деполимеризации описывается с помощью кинетического уравнения реакции нулевого порядка, поскольку в этом случае отщепление циклов должно происходить ступенчато с концов цепи. Поэтому наблюдаемые отклонения от нулевого порядка при определенной степени разложения относили к влиянию различных побочных процессов, которые могут сопровождать реакцию разрыва силоксановой связи при повышенных температурах.

Исследование деполимеризации ПДМС в присутствии щелочных инициаторов полимеризации. Нами изучался процесс деполимеризации ПДМС мол. веса $\sim 300\,000$, полученных при использовании в качестве катализатора полимеризации КОН и $NaOH$. Термогравиметрические кривые деполимеризации этих полимеров приведены на рис. 1. Исследованные ПДМС содержали после полимеризации $\sim 8\%$ низкомолекулярных циклов для удаления которых образцы полимеров предварительно термостатировали на установке в течение 3 час. при 130° в вакууме $1—3 \cdot 10^{-3}$ мм. Скорость удаления низкомолекулярных циклов после 1 часа термостатирования составляла $\sim 0,1\% /$ час. Интересно отметить, что обнаруженная величина скорости улетучивания циклов противоречит представлению о том, что $\sim 6\%$ низкомолекулярных циклов в ПДМС является равновесной их концентрацией и что соответственно отношение констант скорости деполимеризации равно $\sim 0,06$ [16]. Если бы это представление было справедливо, то скорость удаления циклов в вакууме при 130° была бы равна, согласно величине скорости полимеризации при этой температуре [16], $\sim 10\% /$ час.

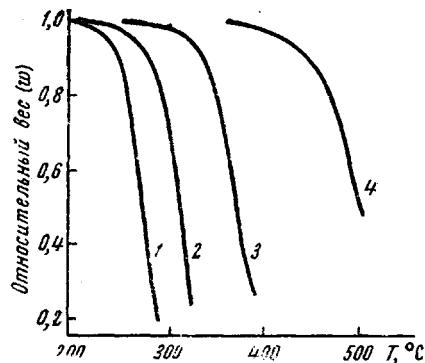


Рис. 1. Термогравиметрические кривые деполимеризации ПДМС, полученного в присутствии щелочных инициаторов:
1 — инициатор КОН, непромытый образец;
2 — инициатор $NaOH$, непромытый образец;
3 — образец 1 промыт водой однократно;
4 — образец 1 тщательно промыт водой

Вычисленные кинетические параметры реакции деполимеризации показывают, что действительная скорость деполимеризации при 130° должна быть крайне малой. Энергия активации реакции деполимеризации как реакции нулевого порядка была определена нами по наклону прямой в координатах $\lg dw / dT - 1/T$. Линейная зависимость между $\lg dw/dT$ и $1/T$ для ПДМС, полученного в присутствии KOH, соблюдалась при степени разложения 2—10%, а для ПДМС, полученного в присутствии NaOH,— 2—30%. Вычисленные значения энергии активации оказались в обоих случаях приблизительно одинаковыми и соответственно равными ~ 35 и ~ 33 ккал/моль. С помощью дополнительных опытов (определение растворимости ПДМС) было установлено, что процесс деполимеризации всегда сопровождается процессом образования поперечных связей. Эти связи могут возникать, вероятно, как вследствие взаимодействия концевой гидроксильной группы со связью Si — C с отщеплением метильного радикала, так и в результате гидролиза этой связи под действием воды, присутствующей в полимере, с образованием гидроксильной группы у атома кремния и с последующей ее конденсацией*. При этом обе эти реакции, по-видимому, могут катализироваться NaOH и KOH. Образование поперечных связей должно приводить к увеличению вязкости системы, реакции же гидролиза могут понижать активность силеноляйтной группы вследствие удаления воды, вероятно, сольватирующей эти группы**.

С тем или другим явлением, или с ними обоими, и связано, по-видимому, наблюдаемое отклонение процесса потери веса от закономерности течения реакции нулевого порядка. Интересно отметить, что значения энергии активации деполимеризации в присутствии NaOH и KOH приблизительно одинаковы, как и величины энергии полимеризации, хотя они значительно отличаются от значений последних, равных ~ 19 ккал/моль [16]. Значение предэкспоненциального множителя Z в выражении для скорости деполимеризации ПДМС, полученного в присутствии KOH, равно $4 \cdot 10^{12}$ моль·мин⁻¹, т. е. она на четыре порядка выше значения Z при полимеризации. Нами был проделан также ряд опытов, позволяющих выяснить скорость и полноту вымывания щелочных катализаторов из ПДМС.

Для этой цели использовали ПДМС, полученный в присутствии KOH. Полимер растворяли в бензole ($\sim 5\%$ -ный раствор), и раствор промывали определенным количеством воды в делительной воронке.

На рис. 1 приведены термогравиметрические кривые двух отмытых образцов ПДМС. Один образец был получен при промывке 50 мл раствора полимера 10 мл воды, а другой — при многократной дополнительной промывке раствора полимера после исчезновения щелочной реакции в промывной воде. Энергия активации деполимеризации равна для первого образца ~ 35 ккал/моль (при степени деполимеризации 1—30%) и для второго — ~ 37 ккал/моль (при степени деполимеризации с 1—25%). Величина Z в первом случае меньше на два порядка, а во втором на четыре порядка, чем величина Z при деполимеризации неотмытого ПДМС. Если предположить, что константа скорости деполимеризации пропорциональна квадратному корню из концентрации катализатора, как и константа скорости полимеризации [16], то концентрация Si — OK-групп во втором образце должна быть исчезающе мала. Можно предположить, что в этом случае решающую роль при деполимеризации должны играть другие активные центры. Этот вопрос более подробно рассмотрен ниже. В заключение необходимо остановиться на анализе разброса экспериментальных

* ПДМС с триметилсилоксигруппами на концах макромолекул не структурируются в тех же условиях (см. выше), что говорит о том, что образование поперечных связей обусловлено не окислительными процессами, возможными при используемом вакууме.

** Это предположение основано на факте ускоряющего влияния небольших добавок диметилсульфоксида на скорость полимеризации D₄ в присутствии KOH, которое можно объяснить только сольватацией этим растворителем катионов калия [17].

данных, наблюдаемого при исследовании деполимеризации ПДМС. Оказалось, что при проведении повторных опытов по деполимеризации промытых и переосажденных ПДМС термогравиметрические кривые часто не совпадают и смещены относительно друг друга на 10–15°. Интересно, что при исследовании непромытых образцов такого разброса не наблюдается. На рис. 2 приведены три термогравиметрические кривые для одного и того же ПДМС молекулярного веса 200 000, который был отмыт от катализатора KOH и переосажден из бензольного раствора метанолом. Все три кривые отличаются друг от друга, однако несмотря на это отличие, вели-

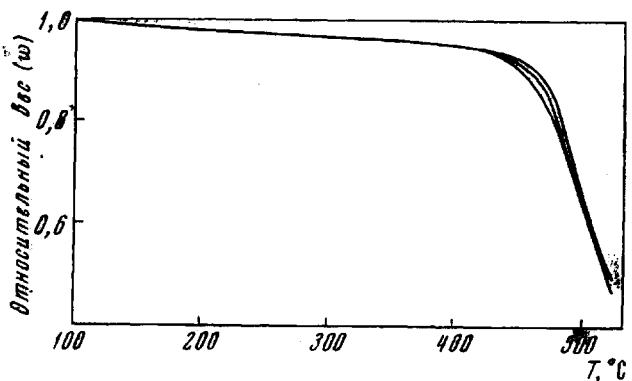


Рис. 2. Разброс экспериментальных кривых деполимеризации промытых и переосажденных ПДМС, полученных на KOH

чины энергии активации во всех трех случаях, определенные по начальному участку кривой, практически одинаковы и равны ~ 40 ккал/моль. Наблюдаемый разброс можно объяснить, по нашему мнению, гетерогенностью промытых ПДМС и использованием для исследований таких гетерогенных образцов очень малых навесок. Константы диффузии воды и метанола в ПДМС очень малы [18] и поэтому практически образцы ПДМС после промывки и переосаждения всегда содержат микровключения воды и метанола, обусловливающие мутность каучука. При высоких температурах вода и метанол, вероятно, могут оказывать определенное влияние на процесс деполимеризации. Подтверждением этого предположения может служить тот факт, что скорость химической релаксации полидиметилсилоксиловых резин, содержащих остатки щелочных катализаторов, увеличивается в присутствии паров воды [19].

Исследование деполимеризации ПДМС в присутствии кислых инициаторов. Изучался процесс деполимеризации ПДМС, полученного при использовании в качестве катализатора H_2SO_4 . Опыты проводили на образцах, аккуратно выбранных с помощью бинокулярного микроскопа из полимеризационной массы и не содержащих вкраплений H_2SO_4 . Использование именно таких образцов привело к интересным и неожиданным результатам. Оказалось, что ПДМС с сернокислыми группами на концах макромолекул деполимеризуется крайне медленно, но очень легко структурируется и теряет растворимость при повышенных температурах. Полученный нами результат противоречит установленному ранее факту быстрой деполимеризации неочищенных полидиметилалоксиловых каучуков, полученных полимеризацией циклов в присутствии H_2SO_4 [4, 20]. Это отличие можно, по нашему мнению, объяснить только тщательностью выбора исследуемого образца ПДМС в нашем случае.

На рис. 3 приведена термогравиметрическая кривая деполимеризации ПДМС молекулярного веса $\sim 200\ 000$. Исследуемый полимер терял $\sim 6\%$

веса в процессе вакуумирования установки и нагревания образца до 150°. Эта потеря веса обусловлена улетучиванием содержащихся в ПДМС низкомолекулярных циклов и поэтому этот участок термогравиметрической кривой на рисунке не приводится. Из рис. 3 видно, что в интервале 200—480° образец теряет только 3% веса. Резкое увеличение скорости деполимеризации наблюдается только выше 500°. При проведении повторных опытов все термогравиметрические кривые совпадали друг с другом. Промывка ПДМС (промывали раствор полимера в бензоле) резко меняет картину его деструкции. Во-первых, сильно возрастает потеря веса, и, во-вторых, образец после нагревания до 500° остается растворимым. В этом случае термогравиметрические кривые повторных опытов не совпадают (рис. 3). Следует отметить, что даже при очень длительной промывке бензольного раствора полимера водой освободиться от остатков катализатора практически не удается. В этом легко убедиться, сравнивая термогравиметрические кривые деполимеризации ПДМС, отмытых от KOH и H₂SO₄ (рис. 1 и 3). На рис. 3 приведена также термогравиметрическая кривая деполимеризации промышленного ПДМС молекулярного веса 350 000, полученного в присутствии H₂SO₄:

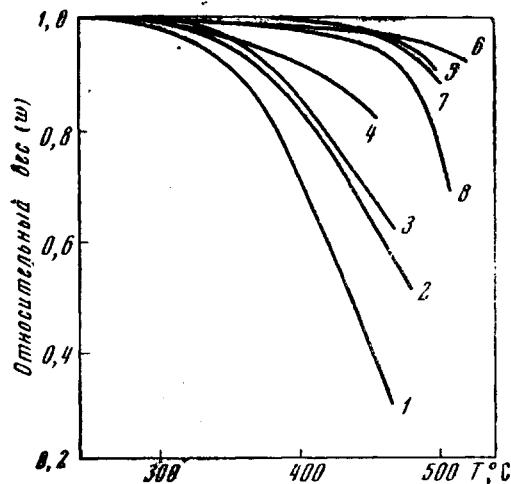


Рис. 3. Термогравиметрические кривые деполимеризации ПДМС, полученного в присутствии H₂SO₄:

1, 2 — образцы тщательно промыты водой; 3 — промышленный образец СКТ (кислый катализатор); 4 — образец промыт водой один раз; 5, 7, 8 — образцы, переосажденные метанолом без промывания водой; 6 — непромытый образец

полученного в присутствии кислого катализатора. Ход этой кривой указывает на наличие в промышленном каучуке, дезактивация которого проводится промывкой водой, остатков катализатора. Все это говорит о том, что освободиться от сернокислых катализаторов простой промывкой ПДМС водой не удается. Однако этот факт иногда игнорируется при исследовании процесса деполимеризации ПДМС, полученных в присутствии кислых катализаторов. Примером этому может служить появившаяся недавно работа [21], в которой обсуждается вопрос о влиянии гидроксильных групп на процесс деполимеризации ПДМС, но при этом совсем не учитывается влияние сернокислых групп. В то же время приведенные в работе величины скоростей деполимеризации свидетельствуют скорее о том, что деполимеризация обусловлена именно действием этих оставшихся сернокислых, а не гидроксильных групп.

Изменение картины процесса деполимеризации ПДМС после промывки его водой невозможно объяснить катализитическим влиянием воды, так как из результатов исследования процесса химической релаксации полидиметилсилоксановых резин [22], содержащих остатки сернокислых катализаторов, и процесса полимеризации циклов в присутствии H₂SO₄ [20, 23] следует, что вода, наоборот, ингибирует катализитическое действие серной кислоты. Поэтому вероятнее предположить, что низкая скорость деполимеризации непромытых образцов ПДМС обусловлена окислением при повышенных температурах сернокислыми группами метильных радикалов и соответственно исчезновением активных центров деполимеризации. При промывке полимеров эти группы должны, во-первых, сольватироваться водой и, во-вторых, омыляться. Однако этот второй процесс, как видно из приведенных выше данных, протекает очень медленно. Образование же

сольватационной оболочки вокруг сульфатной группы, вероятно, и приводит к изменению характера процесса деполимеризации промытых ПДМС. Можно предположить, что сольватная вода препятствует развитию окислительных реакций и соответственно структурированию ПДМС и что сольватированная сульфатная группа является активным центром деполимеризации при повышенных температурах. Однако не исключено, что реакции окисления все-таки в какой-то степени протекают, но что параллельно с этими реакциями происходит реакция гидролиза Si—O-связи, катализируемая сернокислой группой, и что эта последняя реакция, в свою очередь, также препятствует структурированию ПДМС. Следует, однако, обратить внимание на то, что при нагревании сольватационные оболочки могут разрушаться и ход процесса деполимеризации соответственно может изменяться.

В связи с изложенным легко представить себе, какое большое влияние на процесс деполимеризации могут оказывать микровкрапления воды в ПДМС. По-видимому, только наличием таких микровключений можно объяснить наблюдаемое отличие в ходе термогравиметрических кривых для одного и того же образца ПДМС при повторных опытах.

Формальное определение энергии активации E для различных хорошо отмытых образцов ПДМС приводит, несмотря на экспериментальный разброс, во всех случаях к величине E , равной 12–14 ккал/моль (при степени деполимеризации 2–25%). Переосаждение ПДМС (без предварительной промывки водой) из бензольного раствора метанолом оказывает приблизительно такое же действие на процесс деполимеризации, как и промывка водой. ПДМС не структурируется при нагревании до 500°, а скорость его деполимеризации возрастает. В этом случае также наблюдается значительный экспериментальный разброс (рис. 3). Значение энергии активации процесса деполимеризации в этом случае составляет ~ 40 ккал/моль. При последующей промывке переосажденных образцов водой термогравиметрические кривые смещаются в сторону более низких температур, однако значение энергии активации деполимеризации остается приблизительно тем же самым.

Причина обнаруженнего влияния метилового спирта недостаточно ясна. Возможно, метиловый спирт, так же как и вода, стабилизирует сульфатные группы, но следует принимать во внимание тот факт, что в присутствии кислых катализаторов может легко протекать реакция этерификации [24] с образованием концевых метоксигрупп.

Исследование процесса деполимеризации ПДМС с гидроксильными группами на концах полимерной цепи. Естественно предположить, что вследствие своего кислого характера OH-группы при определенных условиях могут вызывать расщепление связи Si—O. В связи с этим интересно отметить следующий факт. Согласно данным Кучеры и др. [25], связь Si—O в циклосилоксанах устойчива к гидролитическому действию воды при температурах до 350°. В обзоре Льюиса [26] приведены данные, показывающие, что ПДМС с гидроксильными группами на концах макромолекул очень медленно гидролизуется водой даже при 150° и что энергия активации гидролиза составляет ~ 23 ккал/моль. Это противоречие можно, вероятно, объяснить тем, что во втором случае на расщепление связи Si—O оказывает влияние присутствие гидроксильных групп. Любопытно отметить, что энергия активации процесса химической релаксации, косвенно характеризующей реакцию обмена цепей для ПДМС, из которого были удалены остатки катализатора и на концах макромолекул которого соответственно находились OH-группы, тоже равна ~ 23 ккал/моль [19].

Основная трудность при исследовании влияния гидроксильных групп на процесс деполимеризации заключается в устранении влияния на ход этого процесса различных катализитических примесей. Вероятно, существует две возможности сделать это. Во-первых, использовать для получе-

ния ПДМС термолабильные катализаторы, разлагающиеся при нагревании с образованием неактивных продуктов, и, во-вторых, исследовать деполимеризацию полидиметилсилоксановых олигомеров, от которых можно практически полностью отмыть щелочной катализатор (см. выше) и концентрация гидроксильных групп в которых достаточно велика, чтобы возможные остаточные примеси не играли существенной роли. Оба этих подхода были использованы в настоящей работе.

Так как исследуемые олигомеры получали гидролизом соответствующих дихлорпроизводных в присутствии бикарбоната натрия, следовало принимать во внимание потенциальную возможность наличия в них $\text{Na}-\text{O}-\text{Si}$ -групп, несмотря на тщательную промывку их водой. Однако рядом дополнительных опытов,

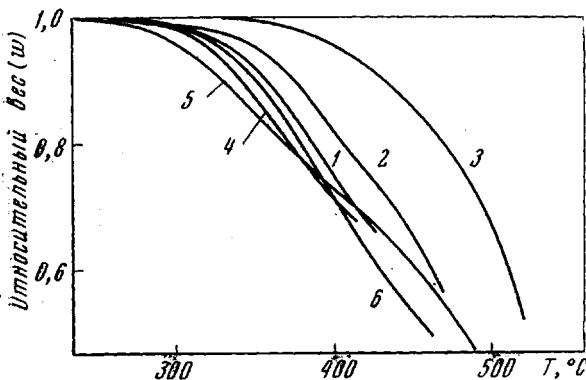
описанных ниже, было показано, что наблюдаемые закономерности процесса деполимеризации обусловлены влиянием именно гидроксильных групп.

Рис. 4. Термогравиметрические кривые деполимеризации:

1 — олигомер, $m = 63$, конденсированный в течение 30 час. при 220° в атмосфере аргона, мол. вес $\approx 30\ 000$; 2 — образец 1 после отгонки ксиолла; 3 — ПДМС, мол. вес 200 000, полученный конденсацией олигомера, $m = 63$; 4 — образец 2 после осаждения из раствора в метилатилкетоне водой; 5 — олигомер, $m = 80$; 6 — олигомер, $m = 80$, конденсированный в вакууме в течение 10 час. при 220°

На рис. 4 приведены термогравиметрические кривые деполимеризации ряда олигомеров. При построении этих кривых предполагалось, что потеря веса ниже 230° обусловлена только испарением низкомолекулярной фракции, и поэтому остаточный относительный вес олигомера рассчитывали, исходя из его веса при 230° . Легко понять, что такой подход дает возможность более правильно сравнить процессы деполимеризации олигомеров с различным содержанием низкомолекулярной фракции, хотя при этом следует заметить, что разделить четко процессы испарения и деполимеризации невозможно. Из рис. 4 видно, что деполимеризация ПДМС под действием гидроксильных групп происходит интенсивно выше 300° . Концентрация гидроксильных групп в олигомерах составляет в зависимости от их молекулярного веса от 0,04 до 2,6 мол. %. Предположение о том, что данный процесс деполимеризации обусловлен действием гидроксильных, а не возможно оставшихся силанолятных групп, подтверждается тем, что с увеличением продолжительности конденсации олигомера ($m = 80, 63$) термогравиметрические кривые смещаются в сторону более высоких температур. Это смещение вызвано именно уменьшением концентрации гидроксильных групп, а не увеличением вязкости системы (такое предположение тоже возможно), так как термогравиметрическая кривая структурированного ПДМС, полученного на основе этого же олигомера, приблизительно совпадает с термогравиметрической кривой частично конденсированного жидкого олигомера молекулярного веса 30 000 (рис. 5). Концентрация гидроксильных групп в этих двух образцах, как показывает расчет, должна быть приблизительно одинакова. Было также обнаружено, что выше 350° процесс деполимеризации сопровождается процессом образования поперечных связей, приводящего к структурированию исследуемого олигомера. Этот процесс, несомненно, связан с

2036



наличием гидроксильных групп, так как олигомеры с триметилсилоксигруппами на концах цепи, в частности промыщенная жидкость ПМС-400, не структурируются при нагревании до 520°. Чтобы удостовериться в том, что процесс структурирования не обусловлен возможным присутствием NaO-Si-групп и воды, остающейся в олигомере после промывки, был исследован процесс деполимеризации олигомера, имеющего на одном конце цепи гидроксильную, а на другом триметилсилоксигруппу. Оказалось, что при нагревании до 480° этот олигомер не структурируется, что подтверждает высказанное нами предположение о первичной роли гидроксильных групп в этом процессе.

Анализ термогравиметрических кривых показывает, что процесс деполимеризации ПДМС состоит из двух стадий. Двухстадийность этого процесса более отчетливо проявляется при исследовании деполимеризации структурированных ПДМС (рис. 5). Следует сразу отметить, что при исследовании как олигомеров, так и структурированных ПДМС экспериментального разброса на первой стадии деполимеризации не наблюдалось.

Структурирование ПДМС являются удобным объектом для исследования первой ступени деполимеризации, так как при достаточно высокой концентрации гидроксильных групп в них они практически не содержат, в отличие от олигомеров, низкомолекулярной фракции, которая легко удаляется из них экстрагированием бензолом. Кроме того, такие ПДМС позволяют проследить влияние поперечных связей на процесс деполимеризации. Для ориентированного расчета концентрации гидроксильных групп в них можно использовать модель сетки, предложенную Флори [27]. Так как согласно этой модели степень завершенности реакции при образовании структурированного полимера равна $\alpha = 1 / (f - 1)$, где f — функциональность мономера, то в случае четырехфункционального исходного олигомера в сетке должно оставаться 0,66, в случае трифункционального — 0,5 начального количества гидроксильных групп. Естественно, что концентрация гидроксильных групп в реальном полимере может значительно отличаться от теоретических значений. Чтобы дополнительно убедиться в том, что первая ступень деполимеризации действительно обусловлена присутствием гидроксильных групп в ПДМС, мы исследовали деполимеризацию тех же структурированных ПДМС, но с триметилсилоксигруппами на концах силоксановых цепей. Для получения таких образцов мы обрабатывали исходные структурированные ПДМС триметилхлорсиланом в течение 10 мин., а затем промывали их большим избытком бензола, смесью бензола и этилового спирта и вновь бензолом. Интересно отметить, что при длительном стоянии в триметилхлорсилане указанные структурированные ПДМС растворялись, вероятно, в результате деструктирующего действия образующегося HCl, который не связывался в данном случае пиридином, так как образованная соль невозможно было удалить из полимера. Этот факт деструктирующего действия HCl на силоксановую связь означает, что полностью закрыть концеп-

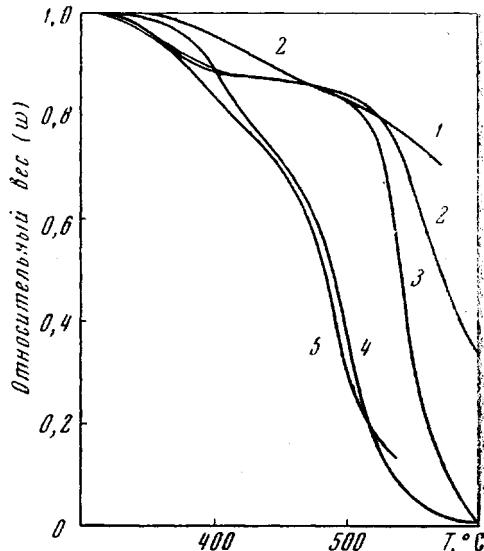


Рис. 5. Термогравиметрические кривые деполимеризации структурированных ПДМС:
1 — полимер I (обозначение в тексте); 2 — V;
3 — IV; 4 — II; 5 — III

вые OH-группы в этих ПДМС триметилсилоксигруппами таким способом невозможно и что некоторая часть цепей должна иметь на своих концах группы OH и Cl. Это предположение будет экспериментально подтверждено ниже. Однако оказалось, что такой обработки ПДМС триметилхлорсиланом достаточно для того, чтобы почти полностью подавить первую ступень деполимеризации (рис. 6). Это, в свою очередь, однозначно указывает на определенную роль гидроксильных групп в инициировании этого процесса.

Из всего сказанного следует, что механизм первой стадии термодеструкции ПДМС можно представить следующим образом. Гидроксильные группы выше 300° вызывают разрыв связи Si—O и ступенчатую деполимеризацию силоксановых цепей с концов. Однако параллель-

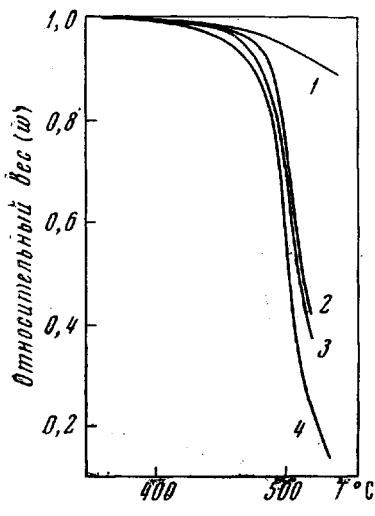


Рис. 6

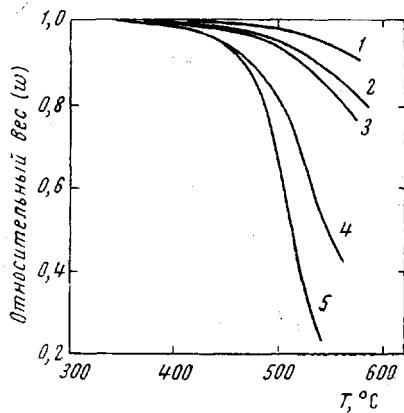


Рис. 7

Рис. 6. Термогравиметрические кривые деполимеризации структурированных ПДМС, подвергшихся обработке триметилхлорсиланом: 1 — полимер I; 2 — III; 3 — II; 4 — V

Рис. 7. Термогравиметрические кривые деполимеризации структурированных ПДМС, подвергшихся термической обработке (скорость нагрева 150°/час.):

1 — полимер I после предварительного нагревания до 400°; 2 — полимер V после предварительного нагревания до 420° и термостатирования при этой температуре в течение 15 мин.; 3 — полимер V после предварительного нагревания до 420°; 4 — полимер III после предварительного нагревания до 400° и термостатирования при этой температуре в течение 10 мин.; 5 — полимер III после предварительного нагревания до 400°

но с этой реакцией происходит реакция, приводящая к образованию попечных связей и обусловленная наличием гидроксильных групп. Такой реакцией может быть реакция разрыва Si—C-связи под действием OH-групп с отщеплением метильной группы *.

В связи с этим интересно отметить, что образование метана было действительно обнаружено при исследовании деполимеризации полиметалло-диметилсилоксановых олигомеров [28]. Эта реакция должна приводить к исчезновению гидроксильной группы и соответственно к уменьшению скорости реакции деполимеризации и стабилизации ПДМС. Действительно, на термогравиметрических кривых структурированных ПДМС, предварительно нагретых в вакууме до 400°, первая стадия деполимеризации отсутствует (рис. 7). По начальному участку термогравиметрических кривых деполимеризации олигомеров (при степени деполимеризации 2—10%) нами было определено значение энергии активации реакции деполимеризации, оказавшееся равным ~ 28 ккал/моль. При определении E предполагалось, что деполимеризация идет ступенчато с концов молекулы и что

* Когда настоящая работа была написана, появилась работа [29], в которой предлагается аналогичный механизм деполимеризации ПДМС.

изменение концентрации OH-групп вследствие конденсации и указанной выше реакции этих групп со связью Si—C крайне незначительно, т. е. что процесс потери веса описывается кинетическим уравнением реакции нулевого порядка.

Интересно отметить, что найденная величина энергии активации деполимеризации очень близка к указанным выше величинам энергии активации гидролиза связи Si—O водой и процесса химической релаксации. Этот факт может, как нам кажется, служить подтверждением высказанного выше предположения о роли гидроксильных групп в этих двух последних процессах.

В связи с обнаруженным влиянием воды на процесс деполимеризации ПДМС, содержащих различные каталитические примеси, было интересно исследовать характер действия воды и в этом случае. С этой целью нами был проделан следующий опыт. Олигомер с молекулярным весом 30 000, полученный конденсацией олигомера, с $t = 63$ при 220° был растворен в ксиоле, а затем ксиол был отогнан с целью более полного удаления воды, которая могла, по нашему мнению, оставаться в олигомере, сольватируя гидроксильные группы. Оказалось, что термогравиметрическая кривая деполимеризации этого олигомера смешена в сторону более высоких температур по сравнению с кривой исходного образца (рис. 4). Это навело нас на мысль об определенном влиянии воды на процесс деполимеризации олигомеров. Однако можно было также предположить, что обнаруженнное смещение обусловлено не удалением воды из олигомера, а уменьшением концентрации гидроксильных групп вследствие их конденсации в процессе отгонки ксиола, которая проводилась при относительно высоких температурах. Чтобы проверить последнее предположение, был проделан обратный опыт: олигомер после отгонки из него ксиола растворяли в этилметилкетоне и затем осаждали из раствора водой. Содержащийся в осажденном олигомере метилэтилкетон отгоняли в вакууме при нагревании олигомера на водяной бане.

На рис. 4 видно, что термогравиметрическая кривая деполимеризации этого олигомера резко смещается в сторону более низких температур, а это, в свою очередь, говорит в пользу первого предположения. Механизм действия воды может быть двояким: во-первых, он может заключаться в изменении активности гидроксильных групп при сольватации их водой и, во-вторых, в увеличении концентрации этих групп в олигомере в результате гидролиза водой силоксановой связи в процессе нагревания образца.

Анализ термогравиметрических кривых, приведенных на рис. 4 и 5, показывает, что выше 430° интенсивно происходит вторая стадия деполимеризации структурированных ПДМС. Интересно, что именно в этой температурной области (рис. 1 и 8) наблюдается также значительная скорость деполимеризации высокомолекулярных ПДМС, свободных от каталитических примесей и содержащих гидроксильные группы на концах макромолекул ПДМС (полученных при использовании термолабильных катализаторов или тщательно отмытых от KOH). Этот факт позволяет высказать предположение об общности механизма второй стадии процесса деполимеризации структурированных ПДМС и механизма процесса деполимеризации высокомолекулярных линейных ПДМС. Здесь необходимо подчеркнуть, что деполимеризация высокополимерных ПДМС вследствие малой концентрации OH-групп происходит в основном именно по этому механизму, а не по механизму первой стадии деполимеризации олигомеров. Несомненно, однако, что рассмотренные выше деструктивные реакции, обусловленные присутствием гидроксильных групп, протекают в определенной степени и в высокомолекулярных ПДМС, приводя, в частности, к образованию разветвленной структуры. В связи с этим следует упомянуть, что указанные линейные высокомолекулярные ПДМС в процессе деполимеризации постепенно теряют растворимость.

Для объяснения механизма этого процесса деполимеризации можно выдвинуть следующие предположения:

- деполимеризация обусловлена термическим разрывом связи Si—O;
- деполимеризация вызвана присутствием в цепи разветвляющих центров —Si— и MeSi—;
- деполимеризация связана с окислительными процессами, возможными при таких высоких температурах в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ мм;
- деполимеризация обусловлена действием на силоксановую связь оставшихся в ПДМС гидроксильных групп по механизму, отличному от механизма первой стадии деполимеризации.

Против механизмов а) и в) имеются следующие возраже-

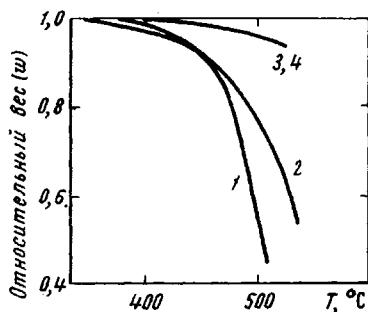


Рис. 8

Рис. 8. Термогравиметрические кривые деполимеризации ПДМС, полученных в присутствии термолабильного инициатора:

1 — контрольный образец непереосажденный; 2 — образец 1, обработанный триметилхлорсиленом; 3 — образец 1, обработанный триметилхлорсиленом в присутствии пиридина; 4 — образец 2, вторично обработанный триметилхлорсиленом в присутствии пиридина

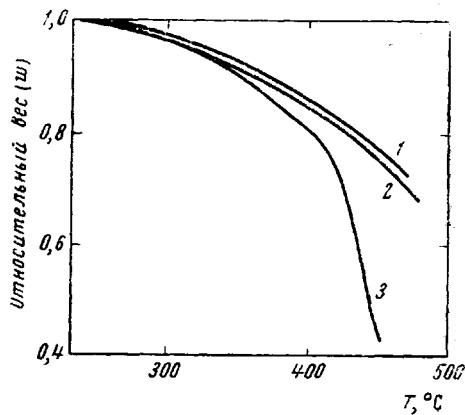


Рис. 9

Рис. 9. Термогравиметрические кривые деполимеризации олигомеров:
1 — $\text{CH}_3\text{Si} - (\text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2)_{38} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2)_3$; 2 — $\text{Si} - (\text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2)_{38} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2)_4$;
3 — $\text{Cl} - [\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O}]_{38} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

ния. Во-первых, у различных структурированных ПДМС вторая стадия деполимеризации проявляется по-разному, а у некоторых она даже едва выражена (рис. 5). Во-вторых, высокомолекулярные ПДМС, концы цепей которых тщательно закрыты триметилсилоксигруппами, имеют крайне низкую скорость деполимеризации при этих температурах (рис. 1 и 8).

Следует отметить, что примененный нами способ закрытия концов макромолекул триметилсилоксигруппами является более удачным, чем равновесная сополимеризация циклосилоксанов с гексаметилдисилоксаном, так как в последнем случае определенное количество макромолекул может иметь на своих концах активные центры деполимеризации.

Против механизма б) говорит тот факт, что у некоторых структурированных ПДМС вторая стадия деполимеризации выражена крайне слабо, а также то, что деполимеризация звездоподобных трех- и четырехфункциональных олигомеров с триметилсилоксигруппами на концах цепей протекает практически так же, как и подобных линейных олигомеров (рис. 9) (потеря веса до 240° не учитывалась).

Таким образом, наиболее вероятным является механизм г). Подтверждением его можно считать подавление деполимеризации при закрытии концов макромолекул триметилсилоксигруппами, а также уменьшение скорости деполимеризации структурированных ПДМС вследствие уменьшения концентрации гидроксильных групп при предварительной термической обработке полимера (рис. 7).

В связи с этим интересно отметить, что температурная область, в которой быстро происходит вторая стадия деполимеризации этих ПДМС, определяется величиной потери веса на первой стадии, а именно: чем эта величина меньше, тем выше находится указанная область (рис. 5). Этот факт легко объяснить с помощью предлагаемого механизма деполимеризации. Дело в том, что величина потери веса на первой стадии деполимеризации зависит от концентрации гидроксильных групп в образце, и поэтому она должна косвенно характеризовать то количество гидроксильных групп, которое остается в ПДМС к началу второй стадии деполимеризации. Концентрация же гидроксильных групп в свою очередь и определяет ту температурную область, в которой происходит интенсивный процесс деполимеризации. Определенное количество гидроксильных групп остается, вероятно, в структурированных ПДМС даже после обработки триметилхлорсиланом, так как у них отчетливо проявляется вторая стадия деполимеризации. Исследование деполимеризации высокомолекулярного ПДМС, обработанного триметилхлорсиланом без пиридина, подтверждает высказанное предположение. Этот ПДМС энергично деполимеризуется в том же температурном интервале, что и подобным образом обработанные структурированные ПДМС, однако после повторной обработки триметилхлорсиланом в присутствии пиридина (при блокировании деструктирующего действия HCl) этот полимер ведет себя так же, как и ПДМС с закрытыми концами (рис. 8). Кроме того, при объяснении механизма деполимеризации структурированных ПДМС, обработанных $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, нужно иметь в виду, что на концах некоторых цепей вследствие деструктирующего влияния HCl, как это указывалось выше, может находиться атом хлора, который может вызывать деполимеризацию ПДМС. Этот последний вывод следует из анализа термогравиметрической кривой деструкции олигомера с атомом хлора на одном конце цепи (рис. 9).

Хотя из сказанного ясно, что на процесс второй стадии деполимеризации оказывают влияние гидроксильные группы, представить истинный механизм этого процесса довольно трудно. Несомненно только, что этот процесс очень сложен. Он, вероятно, сопровождается рядом побочных реакций и зависит от структуры ПДМС (степени структурирования). По крайней мере, определить величину энергии активации этого процесса по начальному участку кривой потери веса не удалось, поскольку оказалось, что она не только не является постоянной для различных ПДМС, но и зависит от предыстории каждого образца.

Выводы

- Исследован процесс деполимеризации полидиметилсилоксанов с OH, ONa, OK, SO₃H-группами на концах макромолекул.
- Показано, что деполимеризация полидиметилсилоксана в вакууме до температур ниже 550° обусловлена не термической диссоциацией связи Si—O, а ее расщеплением под действием активных центров —OH, ONa, OK и SO₃H-групп.
- Обнаружено, что механизм деполимеризации под действием OH-группы выше и ниже 430° различен. Выше 350° разрыв силоксановой связи под действием OH-группы сопровождается реакцией расщепления связи Si—C.
- Высказано предположение, что на процесс деполимеризации может оказывать влияние вода, сольватируя активные центры деполимеризации.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
27 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

- W. Patnode, D. F. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
- M. J. Hunter, J. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Flechter, J. Amer. Chem. Soc., 68, 667, 1946.

3. М. Күсега, J. Lanikova, J. Polymer Sci., 54, 375, 1961.
4. М. Күсега, J. Lanikova, M. Jelinek, J. Polymer Sci., 53, 301, 1961.
5. М. Күсега, J. Lanikova, J. Polymer Sci., 59, 79, 1962.
6. Т. Г. Дегтева, В. Н. Губер, А. А. Кузьминский, Каучук и резина, 1965, № 5, 1.
7. В. Л. Давыдова, З. С. Лебедева, А. В. Карлин, Каучук и резина, 1965, № 8, 6.
8. C. W. Lewis, J. Polymer Sci., 33, 153, 1958.
9. C. W. Lewis, J. Polymer Sci., 37, 425, 1959.
10. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, Г. Л. Слонимский, В. С. Папков, Кремнийорганические соединения, Труды совещания НИИТЭХМ, 1967, вып. 4, стр. 33.
11. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. С. Папков, С. Е. Якушкина, Авт. свид. 228949, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 32.
12. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
13. К. Kawazumi, H. Matayama, K. Hashi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 66, 628, 1963.
14. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 138, 361, 1961.
15. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Б. Г. Завин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1456.
16. W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
17. G. D. Cooper, J. R. Elliot, J. Polymer Sci., 4, A-1, 604, 1966.
18. J. A. Barrie, J. Polymer Sci., 4, A-1, 3084, 1966.
19. R. C. Osthoff, A. M. Bueche, W. T. Grubb, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4659, 1954.
20. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. М. Крюковская, В. А. Кирichenко, В. И. Чурмаева, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, ЦБТИ, Ленинград, 1958, вып. 2, стр. 57.
21. М. А. Верхотин, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 89, 847, 1967.
22. D. H. Johnson, J. R. McLenghlin, A. V. Tobolsky, J. Phys. Chem., 58, 1073, 1954.
23. Э. В. Коган, А. Г. Иванова, В. О. Рейхсфельд, Н. И. Смирнов, В. Н. Грубер, Высокомолек. соед., 5, 1183, 1963.
24. T. W. Grubb, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3408, 1954.
25. М. Күсега, J. Lanikova, M. Jelinek, K. Vesely, J. Polymer Sci., 53, 311, 1961.
26. F. M. Lewis, Rubber Chem. and Techn., 35, 1222, 1962.
27. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, N. Y., 1953.
28. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, С. Р. Рафиков, В. В. Роде, Высокомолек. соед., 8, 1226, 1966.
29. Ю. А. Александрова, Т. С. Никитина, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 1078, 1968.

THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF POLYDIMETHYLSILOXANE DEPOLYMERIZATION IN VACUUM

*K. A. Andrianov, V. S. Papkov, G. L. Slonimskii,
A. A. Zhdanov, S. E. Yakushkina*

Summary

Thermal vacuum depolymerization of polydimethylsiloxane (PDMS) with $-SO_3H$, $-ONa$, $-OK$ and $-OH$ end groups has been studied with thermogravimetric method at temperatures to $550^\circ C$. Depolymerization of PDMS proceeds not due to thermal dissociation of siloxane bonds but due to action of the end groups. Mechanisms of depolymerization of PDMS with $-OH$ end groups below and above $430^\circ C$ are probably different. Above $350^\circ C$ OH-group also causes rapture of Si—C bond and scission of methyl groups.