

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 2

УДК 678.01:54:678.84

ХАРАКТЕР ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИФЕНИЛБУТОКСИСИЛОКСАНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР.

*А. И. Сиднев, Ф. Н. Вишневский, А. Ф. Моисеев,
И. А. Зубков, А. Н. Приведников*

Полиоргanoалкоxисилоксаны являются полимерами замещенных эфиров орто-кремниевой кислоты. Изменением соотношения алкоxигрупп и кремния (OR/Si), а также характера радикала у атома кремния и в алкоxильной группе представляется возможным получать полиоргanoалкоxисилоксаны в любом агрегатном состоянии — от маловязких до твердых смол с разнообразными физико-механическими свойствами.

Способность алкоxигрупп полиоргanoалкоxисилоксанов к реакциям переэтерификации с участием соединений, содержащих свободные гидроксильные группы:



используется при получении кремнийорганических олигомеров и полимеров с пространственно объемными углеводородными группами или радикалами, содержащими полярные функциональные группы, а также при получении блок и привитых сополимеров [1—3].

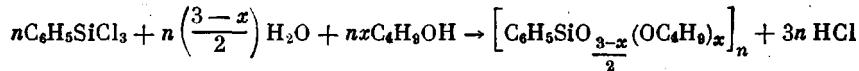
Указанные реакции переэтерификации, особенно в случае синтеза модифицированных органических смол (алкидных, эпоксидных и т. п.), проводят при повышенных температурах (до 250—270°). Вместе с тем следует отметить, что термическая и термоокислительная деструкция указанного класса полимеров изучена крайне недостаточно [4—6].

Было показано [5—6], что при 200—300° имеет место реакция конденсации в результате взаимодействия алкоxильных групп полифенилэтоксисилоксанов с образованием полимера с пространственной структурой. Авторы высказали предположение, что между атомами кремния отдельных молекул образуются кислородные мостики за счет кислорода этоксигрупп, т. е. реакция протекает без участия кислорода воздуха. Однако результаты рассмотренных работ не дают исчерывающего ответа о механизме термоокислительной деструкции указанного ряда полимеров, тем более, что в работах совершенно не изучено влияние изменения отношения OR/Si на термоокислительную устойчивость полиоргanoалкоxисилоксанов.

Целью настоящей работы было исследование термоокислительной деструкции ряда полифенилбутоксисилоксанов (ПФБС), имеющих различное содержание бутоксигрупп у атома кремния.

Методика эксперимента

Полифенилбутоксисилоксаны были получены в результате одновременного гидролиза и этерификации фенилтрихлорсилина по схеме:



Полимеры (ПФБС) представляли собой смесь полимергомологов. Основные свойства ПФБС, изученных в настоящей работе, приведены в табл. 1.

Методы исследования полимеров. Термогравиметрический анализ продуктов проводили на автоматической весоизмерительной установке, сконструиро-

Таблица 1

Состав и свойства полифенилбутоксисилоксанов

Полимер	Формула структурной единицы ПФБС	Результаты анализа, %				Отношение $\frac{\text{OC}_4\text{H}_9}{[\text{Si}]}$		Мол. вес	Вязкость, $c\text{st}^*$	Характеристика продукта			
		Si		OC_4H_9		[Si]							
		вычисле- но	найдено	вычисле- но	найдено	вычисле- но	найде- но						
ПФБС-1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{0,65}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,7}$	11,70	11,85	51,90	49,6	1,70	1,63	540	1,9	Прозрачная, бесцветная низковязкая подвижная жидкость			
ПФБС-2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{0,825}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,35}$	12,85	12,90	45,30	45,0	1,35	1,33	710	2,1	Прозрачная, бесцветная низковязкая жидкость			
ПФБС-3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,0}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{1,0}$	14,40	14,60	37,60	34,8	1,00	0,95	1030	2,6	Прозрачная, бесцветная вязкая жидкость			
ПФБС-4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,20}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{0,6}$	16,65	16,88	25,95	24,5	0,60	0,56	1760	4,0	Прозрачная, бесцветная низковязкая жидкость			
ПФБС-5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,35}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{0,30}$	18,90	19,00	14,75	14,5	0,30	0,295	2600	8,1	Прозрачная, бесцветная твердая смола			

* Вязкость 50%-ного раствора в толуоле при 20°.

ваний на основе торзионных весов ВТ-200. Скорость разогрева печи составляла 13 град/мин. Криевые дифференциального термического анализа получены на дериватографе МОМ. Скорость разогрева печи составляла 9 град/мин.

Продукты деструкции подвергали ИК-спектральному и элементарному анализу. Молекулярный вес определяли криоскопически.

Результаты и обсуждение

Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) представлены на рис. 1 и 2. Как видно из интегральных кривых ТГА, убыль в весе ПФБС в процессе деструкции закономерно возрастает по мере увеличения содержания бутоксигрупп у атома кремния. Распад полимеров в присутствии кислорода воздуха становится заметным при 200° и его скорость быстро возрастает с повышением температуры деструкции. Следует отметить, что скорость деструкции возрастает по мере повышения температуры не экспоненциально, как это имеет место в большинстве случаев ТГА полимеров. Характер изменения скорости убыли веса ряда полимеров по данным ТГА напоминает характер кривых убыли в весе при ТГА полифенилэтилоксанов [6]. Из дифференциальных кривых убыли в весе, представленных на рис. 2, видно, что процесс деструкции ПФБС в области температур до 800° характеризуется тремя температурными областями.

Первая температурная область, в которой наблюдается характерный подъем скорости убыли веса с последующим резким спадом, расположена

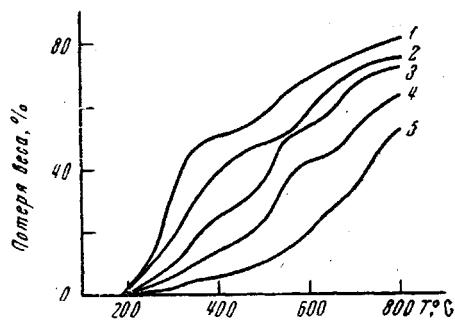


Рис. 1. Кривые ТГА полифенилбутоксилоксанов:

1 — ПФБС-1, 2 — ПФБС-2, 3 — ПФБС-3,
4 — ПФБС-4, 5 — ПФБС-5

Таблица 2

Общая потеря веса (%) полифенилбутоксилоксанов
в различных областях температуры в процессе
термогравиметрического анализа

Полимер	Область температур, °C				Остаток
	20—400	400—600	600—800		
ПФБС-1	51,2	16,9	14,0		18,0
ПФБС-2	38,9	20,1	16,5		24,5
ПФБС-3	25,0	28,5	19,0		27,5
ПФБС-4	14,0	28,5	21,5		36,0
ПФБС-5	5,2	14,8	32,5		46,5

Исходные продукты в присутствии воздуха

ПФБС-1	51,2	16,9	14,0	18,0
ПФБС-2	38,9	20,1	16,5	24,5
ПФБС-3	25,0	28,5	19,0	27,5
ПФБС-4	14,0	28,5	21,5	36,0
ПФБС-5	5,2	14,8	32,5	46,5

Фракционированные продукты в присутствии воздуха

ПФБС-1	19,2	19,8	30,5	30,5
ПФБС-5	3,5	15,1	35,4	45,0

Фракционированный продукт в присутствии азота

ПФБС-5	0,7	14,9	7,7	76,7
--------	-----	------	-----	------

в диапазоне температур от 200 до 400—450°. Интересно отметить, что скорость распада в этой области температур достигает максимального значения для полимера, содержащего наибольшее число бутоксигрупп у атома

кремния (ПФБС-1). Максимальная скорость распада в этой области температур закономерно уменьшается по мере уменьшения содержания бутоксигрупп и увеличения числа силоксигрупп в полимере. В соответствии с этим уменьшается общая убыль веса полимеров (табл. 2).

Кривые ДТА (рис. 3) характеризуют рассмотренную стадию процесса деструкции как экзотермическую с максимумом около $310-330^\circ$. Величина экзоэффекта возрастает при увеличении содержания бутоксигрупп в полимере. Как видно из рисунка, положение максимума экзоэффекта строго соответствует максимуму скорости распада.

Анализ ИК-спектров исходных и деструктированных полимеров (рис. 5) показал, что после завершения первой стадии деструкции в полимере резко уменьшилось содержание бутоксигрупп, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения в области 2962 и 2872 cm^{-1} , обусловленных валентными колебаниями C—H в алкильном звене бутоксигрупп. Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, обусловленных деформационными колебаниями CH_3 - и CH_2 -групп (1380 и 1450 cm^{-1}) [7]. Первая стадия деструкции завершается накоплением гидроксильных групп (полоса в области $3230-3400\text{ cm}^{-1}$).

Таким образом, на первой стадии деструкции ПФБС имеет место интенсивное окисление и отрыв бутоксигрупп с образованием гидроксильных групп у атома кремния. Процесс сопровождается выделением тепла, что характерно для реакций окисления. Энергия активации рассмотренной стадии, рассчитанная по методу точки перегиба на кривой ТГА [8], оказалась равной $12\,000 \pm 500$ кал/моль, что близко к значениям энергии активации термоокислительной деструкции поликаксидов, имеющих вторичные атомы водорода в углеродной цепи в β -положении по отношению к атому кислорода [9]. Как следует из полученных результатов, глубина развития реакции окисления возрастает при увеличении содержания бутоксигрупп в полимере.

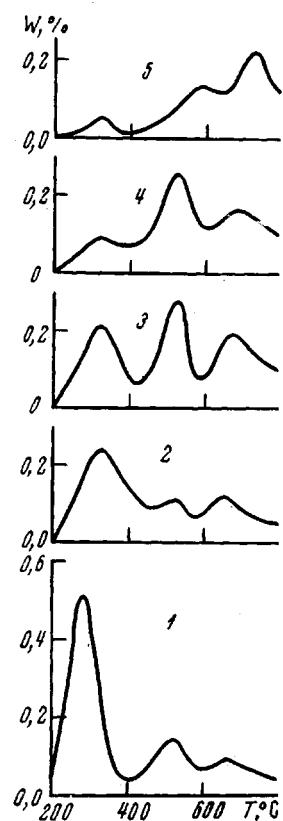


Рис. 2. Дифференциальные кривые ТГА. Обозначения те же, что и на рис. 1. w — Скорость убыли веса

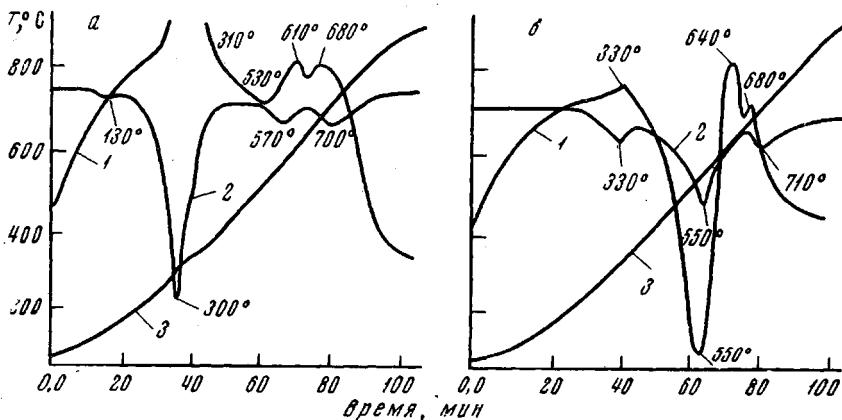


Рис. 3. Кривые дифференциального-термического анализа (1); дифференциальные кривые термогравиметрического анализа (2); изменения температуры (3) полифенилбутоксисилоксанов: а — ПФБС-4; б — ПФБС-3

Вторая характерная стадия распада ПФБС имеет место в области температур 400–600° (рис. 2). Из сопоставления кривых ТГА, полученных в результате деструкции ПФБС на воздухе и в азоте (рис. 4), следует, что скорость распада на этой стадии реакции слабо зависит от содержания кислорода в системе, поскольку убыли в весе и общая доля убыли в весе (табл. 2) в указанной области температур почти не меняются. Этот факт, кроме того, подтверждается наличием эндотермического эффекта на кривой ДТА с максимумом 530–550° (рис. 3), тогда как окислительные процессы характеризуются экзотермическим эффектом.

Данные анализа ИК-спектров полимеров, подвергнутого деструкции до 600°, т. е. до завершения второй стадии процесса, свидетельствуют об исчезновении гидроксильных групп в полимере (рис. 5), тогда как характеристические полосы поглощения, обусловленные наличием фенильных групп (1130, 1430 и 1580 см^{-1}), остаются. Представляется вероятным, что в рассмотренной стадии деструкции имеет место термическая конденсация гидроксильных групп у атома кремния с образованием новых силоксановых связей, обуславливающая структурирование полимера. Жидкие смелообразные полимеры в результате структурирования переходят в твердые, слегка окрашенные продукты.

Вместе с тем следует отметить, что по завершении второй стадии реакции обнаружены летучие кремнийорганические продукты распада, что можно объяснить наличием реакции переэтерификации силоксановых связей:

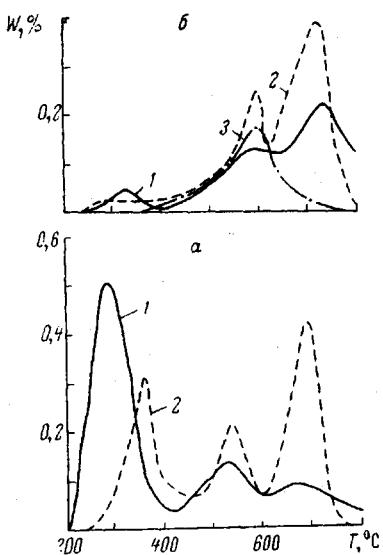
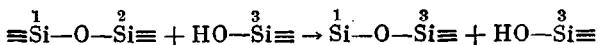


Рис. 4. Дифференциальные кривые ТГА полифенилбутоксилоксанов: *a* — на воздухе, *b* — в азоте; 1 — ПФБС-1, 2 — ПФБС-3, 3 — ПФБС-5

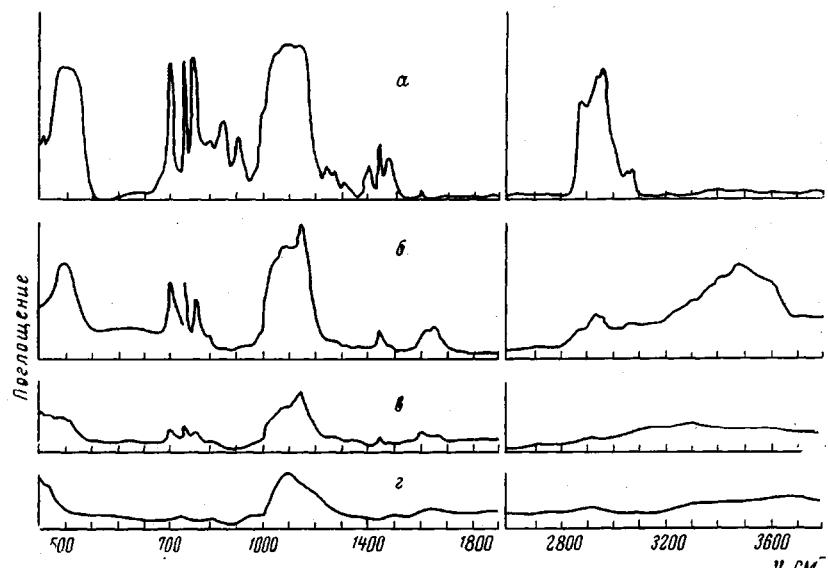


Рис. 5. ИК-спектры полифенилбутоксилоксана (ПФБС-1): *a* — исходный полимер, *б* — прогретый до 400°, *в* — прогретый до 600°, *г* — прогретый до 900°

Последняя реакция может привести к образованию низкомолекулярных летучих фрагментов с силоксановыми связями. Указанный экспериментальный факт был отмечен и ранее [10, 11].

Наконец, в области температур 600—900° наблюдается третья стадия деструкции ПФБС. Реакция характеризуется закономерным ростом скорости деструкции от полимера, содержащего наименьшее число фенильных групп, к полимеру, содержащему наибольшее число фенильных групп. Закономерно и возрастание остатка деструктированного полимера (табл. 2), что соответствует содержанию элементарного кремния. В указанной стадии деструкции полимер сначала окрашивается в темно-коричневый цвет, а затем переходит в белый кристаллический порошок. Указанной стадии реакции соответствуют два экзотермических пика на кривой ДТА с максимумами 610—640 и 680° (рис. 3), что, вероятно, связано с окислением фенильных групп у атома кремния, а затем с переходом сплошь структурированной силоксановой системы в двуокись кремния. В ИК-спектрах полимера, деструктированного до 900°, исчезают все полосы поглощения, характерные для фенильных групп (рис. 5), и спектр становится аналогичным спектру двуокиси кремния.

Выводы

1. В процессе термоокислительной деструкции полифенилбутоксисилоксанов, имеющих различное отношение $\text{OC}_4\text{H}_9/\text{Si}$, при нагревании с постоянной скоростью имеют место три основных процесса: окисление и распад бутоксигрупп с образованием гидроксильных групп у атомов кремния; термическая конденсация гидроксильных групп с образованием новых силоксановых связей, что обусловливает структурирование полимера; окисление фенильных групп.

2. Скорость протекания каждого из указанных процессов определяется температурой, вследствие чего при непрерывном нагревании полифенилбутоксисилоксанов имеет место четко выраженный стадийный характер деструкции.

3. Степень развития каждой из указанных стадий зависит от соотношения $\text{OC}_4\text{H}_9/\text{Si}$.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 Г 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, А. Г. Прелкова, Н. Н. Соколов, Высокомолек. соед., 2, 521, 1960.
2. О. К. Лукевич, Л. А. Май, Кремнийорганические соединения, Труды конференции, Изд-во НИИТЭХим, 1966, вып. 1, стр. 55.
3. Пат. США, 3015637, 1962; РЖХим., 11442П, 1963.
4. R. K. Heg, Industr. and Engng Chem., 39, 1384, 1947.
5. Т. Н. Миллер, У. А. Цилен, А. Я. Вайд, Кремнийорганические соединения, Труды конференции, Изд-во НИИТЭХим, 1966, вып. 4, стр. 9.
6. У. А. Цилен, Т. Н. Миллер, А. Я. Вайд, там же, стр. 13.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 82.
8. R. M. Fuoss, I. O. Salyer, H. S. Wilson, J. Polymer Sci., A2, 3147, 1964.
9. Р. С. Гоглев, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., А9, 2083, 1967.
10. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Т. С. Бебчук, Г. И. Пашинцева, Г. Е. Голубков, Высокомолек. соед., А9, 2025, 1967.
11. А. И. Ваггу, W. H. Daugt, I. I. Domicone, L. W. Gilsey, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4248, 1955.

CHARACTER OF DEGRADATION OF POLYPHENYLBUTOXISILOXANES
OF DIFFERENT STRUCTURATION DEGREE
IN WIDE TEMPERATURE RANGE

*A. I. Sidnev, F. N. Vishnevskii, A. F. Moiseev,
I. A. Zubkov, A. N. Pravednikov*

Summary

Thermooxidative degradation of polyphenylbutoxysilanes with different content of butoxigroups at silicon atom has been studied. In course of the degradation under the conditions of heating with a constant rate three main processes take place: 1) oxidation and degradation of butoxigroups to rising of hydroxyl groups at silicon atom; 2) thermal condensation of the hydroxyl groups resulting in new siloxane bonds causing the polymer structuration; 3) oxidation of phenyl groups. The relative role of each process is determined by the temperature, thus at continuous heating distinct step-wise character of degradation is revealed depending on the ratio C_6H_9O/Si .