

3. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, **134**, 134, 1960.
 4. R. Partridge, J. Polymer Sci., A3, 2807, 1965.
 5. L. H. Willbourn, Trans. Faraday Soc., **54**, 717, 1958.
 6. J. Onzawa, J. Wada, J. Appl. Phys. Japan, **3**, 436, 1964.
 7. A. Woodward, J. Sauer, Physics and Chemistry of the Organic Solid State, **2**, 673, 1965.
 8. H. A. Flocke, Kolloid-Z., **180**, 118, 1961.
 9. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Механика полимеров, 1969, 36.
 10. J. Wada, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 1226, 1961.
 11. A. Odajima, J. Chem. Phys., **23**, 1959, 1955.
 12. K. Schmieder, K. Wolf, Kolloid-Z., **134**, 149, 1953.
 13. K. Huff, F. Muller, Kolloid-Z., **153**, 5, 1957.
-

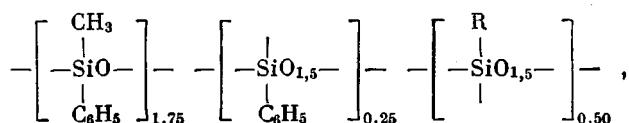
УДК 541.64:678.84

О ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ С СИЛОКСАНОВЫМИ И УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

*B. B. Северный, C. P. Нанушьян, M. B. Фромберг,
A. С. Черничкина, T. С. Бебчук, Г. И. Пашинцева,
К. А. Андрианов*

Ранее нами была изучена термическая стабильность полиорганосилоксанов, структурированных углерод-углеродными мостиками, и показано, что полисилоксаны, структурированные в результате полимеризации винильных групп исходных олигомеров, имеют повышенную термическую стабильность.

Целью данной работы явилось изучение термостабильности и характера термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов, содержащих винильные группы; для сравнения были использованы полисилоксаны, содержащие вместо винильных этильные группы. В работе применяли близкие по составу олигомеры: олигометилфенилванилсилоксан (I) и олигометилфенилэтилсилоксан (II), полученные путем совместного гидролиза соответствующих органохлорсиланов в кислой среде. Соотношения исходных органохлорсиланов при согидролизе составляли (мол. %): для олигомера I — $C_6H_5(CH_3)SiCl_2 : C_6H_5SiCl_3 : CH_2 = CHSiCl_3 = 70 : 10 : 20$; для олигомера II — $C_6H_5(CH_3)SiCl_2 : C_6H_5SiCl_3 : C_2H_5SiCl_3 = 70 : 10 : 20$. Брутто-формула элементарного звена олигомеров приведена ниже:



где $R - CH=CH_2$ (I) и C_2H_5 (II).

Термическую стабильность отверженных образцов олигомеров I и II изучали методом динамической термогравиметрии (рис. 1) и в процессе длительного изотермического старения при 350° (рис. 2). С целью обеспечения одинаковых условий деструкции при изотермическом старении в оба образца обоих олигомеров было введено одинаковое количество инициатора (перекись дикумила) и старение равных навесок производилось в блоках одинакового размера.

Как видно из рис. 1 и 2, полимер на основе олигомера I имеет более высокую термическую стабильность в сравнении с полимером на основе

олигомера II. Хотя оба полимера начинают разлагаться при одной и той же температуре, деструкция I происходит с меньшей скоростью. Так, 20%-ная потеря веса у олигомера II наблюдается при температуре 450°, а у олигомера I — при 500°.

С целью выяснения характера деструкции этих полимеров были сняты кривые газовыделения в вакууме (рис. 3) и проведен масс-спектромет-

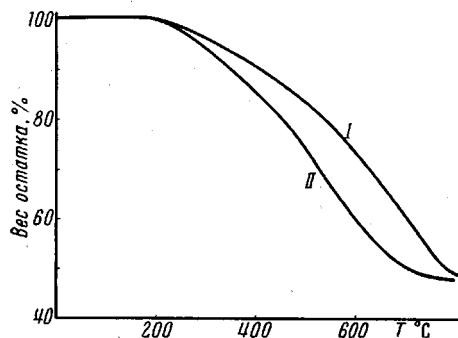


Рис. 1. Кривые ТГА полимеров I и II (скорость подъема температуры 5 град/мин, нагревание на воздухе)

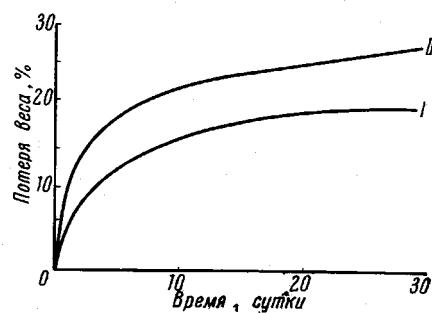


Рис. 2. Потеря веса полимерами I и II в процессе изотермического нагревания на воздухе при 350°

рический анализ летучих продуктов, образовавшихся в процессе нагревания отверженных образцов олигомеров в вакууме при 300 и 350°. Были также сопоставлены данные элементарного анализа образцов олигомеров в исходном состоянии и полимеров на их основе после 10 суток старения при 350°. Как видно из рис. 3, газовыделение образцов полимеров на основе олигомера I существенно меньше, чем образцов полимеров на основе олигомера II.

Масс-спектрометрический анализ продуктов газовыделения в вакууме показал, что при 300 и 350° в спектре летучих продуктов отверженных образцов олигомера I находится в основном бензол, а также небольшие количества метана, этана и толуола. Важно отметить, что никаких фрагментов с массовыми числами более 90 в масс-спектрах полимера, полученного из олигомера I, не было обнаружено. В масс-спектрах образцов полимера, полученного из олигомера II, установлено наличие летучих продуктов с массовыми числами 290—300, по-видимому, представляющих собой кремнийсодержащие фрагменты исходного олигомера.

Образцы полимеров на основе олигомеров I и II, кроме того, были введены непосредственно в камеру масс-спектрометра. И в этом случае результаты анализа продуктов газовыделения полностью совпадали с вышеупомянутыми результатами.

Результаты элементарного анализа образцов обоих олигомеров и полимеров на их основе, а также данные по потерям в весе в процессе изотермического старения приведены в таблице. На основании данных таблицы был проведен расчет абсолютных потерь кремния в полимерах на основе олигомеров I и II: для полимера на основе олигомера I потеря кремния

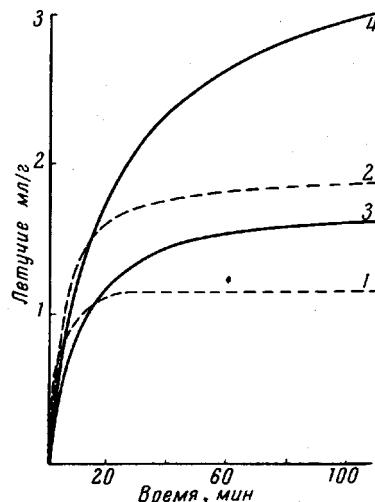


Рис. 3. Кривые газовыделения в вакууме полимеров на основе олигомеров I и II. Разрежение $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ мм. 1, 2 — I, 3, 4 — II. Температура: 1, 3 — 300, 2, 4 — 350°

составляет 5,4%, а для полимера на основе олигомера II — 17,2%. Эти результаты показывают, что замена этильной группы на винильную обеспечивает большую степень структурирования полимера за счет образования углерод-углеродных мостиков, соединяющих главные цепи молекул. Это приводит к повышению термостабильности полимера по сравнению с по-

Потери в весе и данные элементарного анализа олигомеров I и II и полимеров на их основе

Наименование образца	Найдено, %			C/Si	Потеря в весе, %	
	C	H	Si		общая	кремния
Олигомер I Полимер на основе олигомера I пос- ле 10 суток старения при 350°	56,49 48,57	5,51 4,94	22,20 24,62	2,54 1,98	— 15	— 5,4
Олигомер II Полимер на основе олигомера II после 10 суток старения при 350°	56,21 51,97	5,57 5,40	22,22 23,73	2,52 2,19	— 22	— 17,2

лиорганосилоксаном, содержащим этильную группу у атома кремния вместо винильной. Поэтому в ходе изотермического старения винилсодержащего полимера в результате его структурирования подавляются процессы, связанные с деструкцией главных силоксановых цепей и образованием летучих кремнийсодержащих продуктов.

Экспериментальная часть

Получение олигомеров, термогравиметрические исследования и изотермическое старение проводили по известным методикам [1, 2].

Измерение газовыделения в вакууме ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ мм) проводили в кварцевом реакционном сосуде. Навеска исследуемого образца составляла $\sim 0,5$ г. Летучие продукты деструкции отбирали в специальные ловушки, которые затем подсоединяли к системе напуска масс-спектрометра типа МИ-1305. Величина ионизирующего напряжения 50 эв, ток эмиссии 1,5 а.

Для отверждения олигомеров готовили образцы весом ~ 5 г, содержащие перекись дикумила в количестве 1 вес.%. Отверждение образцов проводили по режиму: 125° — 4 часа, 150° — 1 час, 200° — 4 часа и 220° — 17 часов.

Выводы

1. Изучена термическая стабильность полимеров на основе олигометилфенилэтил- и олигометилфенилвинилсилоксанов при помощи динамического термогравиметрического анализа и в процессе длительного изотермического старения. Установлена более высокая термическая стабильность полимеров, структурированных углерод-углеродными мостиками.

2. Исследованы состав летучих продуктов термической деструкции полимеров в вакууме при 300 и 350° и изменение элементарного состава в процессе старения при 350°. Показано, что деструкция полимеров на основе олиговинилсилоксанов, в отличие от олигоэтилсилоксанов, протекает практически без разрыва силоксановых связей и образования низкомолекулярных летучих кремнийсодержащих продуктов.

Электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
8 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

- К. А. Андрианов, Д. Я. Жинкин, А. Г. Кузнецова, Ж. общ. химии, 29, 1504, 1959.
- К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Т. С. Бебчук, Г. Е. Голубков, Г. И. Пашинцева, Высокомолек. соед., А9, 2025, 1967.