

Выводы

Исследованы плотность, кинетика ацеталирования поливинилового спирта и набухание его пленок. Обнаружено, что плотность поливинилового спирта d , степень набухания его пленок α и скорость ацеталирования v в зависимости от вида растворителя, применяемого при синтезе поливинилацетата, изменяются в следующем порядке:

$$d_{MA} \leq d_{MA-M} < d_{\alpha A} < d_M$$

$$\alpha_M < \alpha_{\alpha A} < \alpha_{MA-M} < \alpha_{MA}$$

$$v_M < v_{\alpha A} < v_{MA-M} \leq v_M$$

Полученные результаты объясняются, по-видимому, существованием короткоцепной разветвленности макромолекул ПВА, наиболее сильно проявляющейся у образцов, синтезированных в метилацетате.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
27 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Roedel, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6110, 1953.
2. K. Casey, C. T. Ilston, M. K. Phibbs, J. Polymer Sci., **B2**, 1053, 1964.
3. J. C. Woodbury, P. Ehrlich, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1580, 1963.
4. H. N. Friedlander, H. E. Harris, J. G. Pritchard, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 649, 1966.
5. И. Сакурада, Химия и технология полимеров, 1964, № 10, 80.
6. В. М. Островская, В. Л. Тризин, С. С. Мнацаканов, М. Э. Розенберг, Высокомолек. соед., **B10**, 685, 1968.
7. Матсумото, Маэда, Кобунси Кагаку, **12**, 156, 1955.
8. М. Окадо, Т. Норо, Котаку Косё, **13**, 723, 1962.
9. Матсумото, Имай, Кобунси Кагаку, **14**, 151, 1957.

УДК 541.64 : 536.4

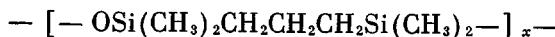
ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛПРОПИЛЕНСИЛОКСАНА

*К. А. Андрианов, Г. Гарзо, Т. Секей,
М. Блажо, Л. М. Волкова, Н. В. Делазари,
И. Тамаш*

Гетероцепные полимеры при термической деструкции весьма чувствительны к присутствию ионных примесей. Например, полидиметилсилоксаны (ПДМС) [1] и поликарбосилоксаны [2, 3] в присутствии катализитических количеств щелочи деструктируют с образованием циклических

продуктов при относительно невысоких температурах. В то же время чистые ПДМС, и особенно с блокированными концами, более устойчивы к деструкции. [4]. Поэтому весьма важным фактором при оценке термической стабильности является чистота продукта. На термическую стабильность гетероцепных полимеров также большое влияние оказывают боковые группы. Так, фенильные группы, обрамляющие силоксановую цепь, обладают экранирующим эффектом и положительно сказываются на термической стабильности [1].

В данной работе рассмотрена термическая деструкция при 300—600° гетероцепного полимера, содержащего в основной цепи молекулы наряду с кремнием и кислородом также пропиленовые группировки



Для исследования были взяты три образца.

Образец Д-1 получен полимеризацией 2, 2, 6, 6-тетраметил-1-окса-2, 6-дисилициклогексана (ДСЦГ) в присутствии 0,4 вес. % H_2SO_4 при комнатной температуре. Полимер был тщательно отмыт от H_2SO_4 и переосажден; $[\eta]$ 0,4; мол. вес $\sim 10\,000$.

Образец Д-2 получен полимеризацией ДСЦГ при 120° в присутствии 0,7 вес. % KOH и тщательно отмыт от щелочи, $[\eta]$ 0,16; мол. вес ~ 3000 [5].

Образец Д-3 получен полимеризацией ДСЦГ при 120° с 0,7 вес. % KOH с последующей обработкой полученного полимера гексаметилдисилазаном, $[\eta]$ 0,14; мол. вес ~ 2700 .

Термическую деструкцию полимеров проводили в микрореакторе, описанном в [6]. Продукты разложения анализировали на хроматографе с капиллярной колонкой длиной 50 м, обработанной «апиезоном-L» или «скваланом»; хроматограф работал в линейном температурном режиме со скоростью повышения температуры 3,5 град/мин; детектор — пламенно-ионизационный.

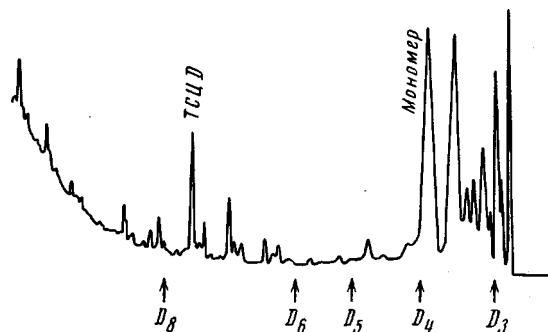


Рис. 1. Хроматограмма продуктов деструкции Д-2 при 500°

Перед пиролизом исследуемые полимеры полностью освобождали от легколетучих. На рис. 1 представлена пиролитическая хроматограмма продуктов разложения Д-2 при 500°, снятая на апиезоне-L. Наряду с легколетучими продуктами деструкции и с полимером имеется небольшое количество тяжелолетучих, среди которых находится димер ДСЦГ — октаметил-1, 7-диокса-2, 6, 8, 12-тетрасилицикло-додекан (ТСЦД). Такое предположение было сделано на том основании, что у этого соединения индекс удерживания лежит вблизи индекса удерживания для D_8 : $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_8$, в то время как у ДСЦГ — вблизи D_4 : $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4$.

Однако апиезон-L в качестве разделяющей жидкости для легколетучих продуктов деструкции оказался малопригодным. Поэтому для их разделения применяли сквалан.

В таблице представлена серия упрощенных пирограмм (линии вместо пиков), снятых на колонке со скваланом. Таблица снабжена двумя шкалами: T_y — значения температур удерживания, характеризующие пики при температурно-программированном разделении (вместо времени, объема

удерживания и т. д.); на второй шкале представлены характеристические температуры удерживания некоторых нормальных парафинов и, кроме того, некоторых заведомо известных веществ, образование которых возможно было предположить при термической деструкции.

Как видно из данных таблицы, терморазложение Д-1 при 300° едва измеримо, а при 400° — значительно ускоряется. Разложение Д-2 и Д-3 наблюдается уже при 300°, т. е. при более низкой, чем для Д-1 температуре. Главным продуктом пиролиза у всех образцов до 400° является ДСЦГ. Но максимальное относительное количество ДСЦГ наблюдается в пирограмме образца Д-2. Свыше 500° состав продуктов пиролиза всех трех образцов одинаков и резко отличается от состава продуктов, образующихся при более низких температурах. Однако ДСЦГ является главным компонентом пиролизата при всех исследованных температурах, но его относительное количество резко уменьшается при температурах выше 400° (на пирограммах даны приблизительные концентрации ДСЦГ).

В продуктах термодеструкции содержатся низшие углеводороды (пик T_y 53°); при хроматографировании на колонке, заполненной «Рогарак-Р», было показано, что этому пику соответствуют три углеводорода, а именно: метан, этилен и пропан или пропилен. В продуктах деструкции отсутствуют циклосилоксаны (D_3 , D_4) и тетраметилдисилазилобутан (ДСЦБ).

Продукты разложения с $T_y = 60, 71, 79$ и 86° являются кремнийорганическими соединениями. Это было показано методом газовой хроматографии с двойным каналом, разработанным в [7]. На таких хроматограммах кремнийорганические соединения проявляются с помощью метан-водородного детектора, работающего в одном из каналов, в форме негативных пиков (рис. 2). Пику $T_y = 62^\circ$ соответствует или гексаметилдисилок-

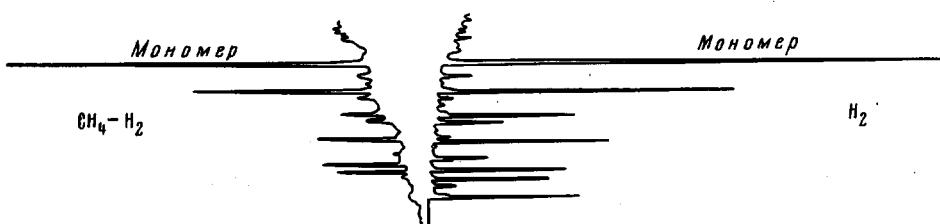


Рис. 2. Двухканальная хроматограмма продуктов деструкции Д-2 при 600°

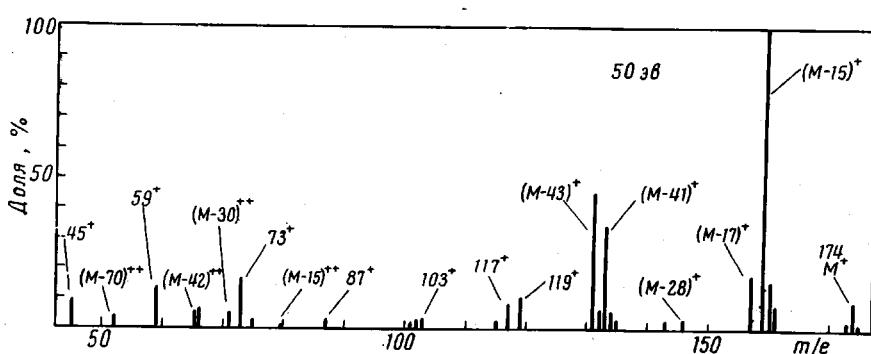
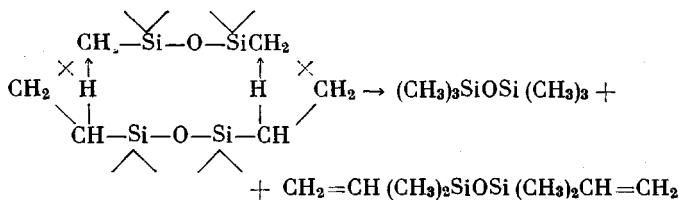


Рис. 3. Масс-спектр ДСЦГ, снятый на приборе МХ-1303. Температура баллона напуска 100°, температура ионизационной камеры 200°

сан (M_2), или диметилсилациклогексан ($(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2$ (МСЦБ), имеющие одинаковый индекс удерживания. Мы считаем, что этому пику вероятнее всего соответствует M_2 , образование которого можно предположить при разложении ТСЦД по аналогии с терморазложением линейных парафинов [8] следующим образом:



Тогда продукт с $T_y = 79^\circ$ можно было бы считать дивинилтетраметилдисилоксаном.

Напротив, для образования МСЦБ необходим одновременный разрыв Si — O и Si — C-связей в полимерной цепи при 500—600°, что мы считаем менее вероятным. (Правда, при термической перегруппировке при 700° 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-2,6-диокса-1,3,5,7-тетрасилациклооктана наблюдали одновременный разрыв внутрициклических Si — C и Si — O-связей [9].) Кроме того, было показано, что при температурах выше 400° МСЦБ разлагается на этилен и ДСЦБ [10]; последний, как было установлено, отсутствует в продуктах деструкции.

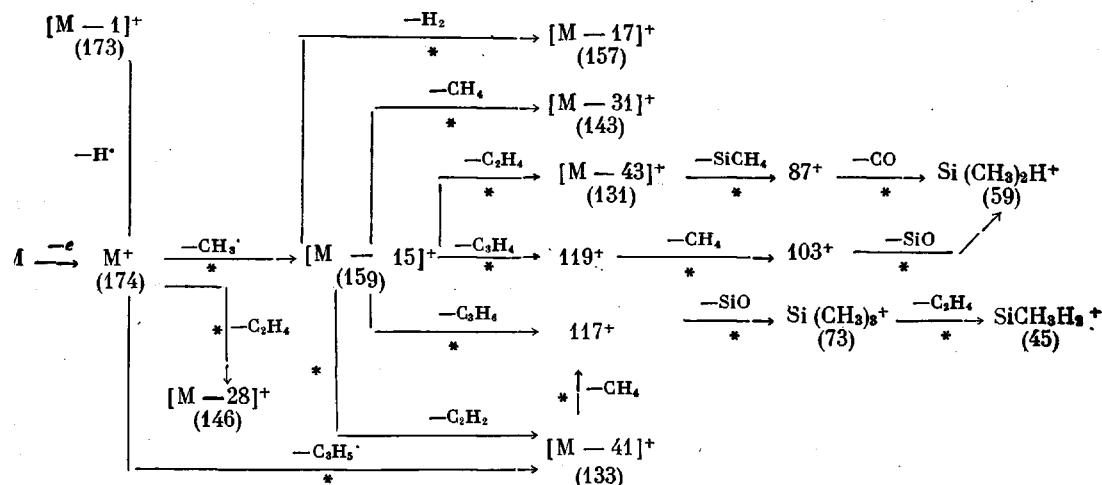
T_y этапон- ного ве- щества, °C	T_y , °C	Образец и температура пиролиза, °C											
		D-3 600	D-2 600	D-1 600	D-3 500	D-2 500	D-1 500	D-3 400	D-2 400	D-1 400	D-3 300	D-2 300	D-1 300
C_1, C_2, C_3	-2 -4 -6 -8 -10												
C_6	-12 -14 -16 -18 -20												
МСЦБ	-20 -22 -24 -26 -28 -30												
M_2	-32 -34 -36 -38 -40 -42												
C_7	-48 -50 -52 -54 -56 -58 -60												
ДСЦБ	-62 -64 -66 -68 -70 -72 -74 -76 -78 -80 -82 -84 -86 -88 -90 -92 -94 -96 -98												
I_3C_8	-98 -100 -102 -104 -106 -108 -110 -112 -114 -116 -118 -120 -122 -124 -126 -128 -130 -132 -134 -136 -138 -140 -142 -144 -146 -148 -150 -152 -154 -156 -158 -160 -162 -164 -166 -168 -170 -172 -174 -176 -178 -180 -182 -184 -186 -188 -190 -192 -194 -196 -198 -200 -202 -204 -206 -208 -210 -212 -214 -216 -218 -220 -222 -224 -226 -228 -230 -232 -234 -236 -238 -240 -242 -244 -246 -248 -250 -252 -254 -256 -258 -260 -262 -264 -266 -268 -270 -272 -274 -276 -278 -280 -282 -284 -286 -288 -290 -292 -294 -296 -298 -300 -302 -304 -306 -308 -310 -312 -314 -316 -318 -320 -322 -324 -326 -328 -330 -332 -334 -336 -338 -340 -342 -344 -346 -348 -350 -352 -354 -356 -358 -360 -362 -364 -366 -368 -370 -372 -374 -376 -378 -380 -382 -384 -386 -388 -390 -392 -394 -396 -398 -400 -402 -404 -406 -408 -410 -412 -414 -416 -418 -420 -422 -424 -426 -428 -430 -432 -434 -436 -438 -440 -442 -444 -446 -448 -450 -452 -454 -456 -458 -460 -462 -464 -466 -468 -470 -472 -474 -476 -478 -480 -482 -484 -486 -488 -490 -492 -494 -496 -498 -500 -502 -504 -506 -508 -510 -512 -514 -516 -518 -520 -522 -524 -526 -528 -530 -532 -534 -536 -538 -540 -542 -544 -546 -548 -550 -552 -554 -556 -558 -560 -562 -564 -566 -568 -570 -572 -574 -576 -578 -580 -582 -584 -586 -588 -590 -592 -594 -596 -598 -600 -602 -604 -606 -608 -610 -612 -614 -616 -618 -620 -622 -624 -626 -628 -630 -632 -634 -636 -638 -640 -642 -644 -646 -648 -650 -652 -654 -656 -658 -660 -662 -664 -666 -668 -670 -672 -674 -676 -678 -680 -682 -684 -686 -688 -690 -692 -694 -696 -698 -700 -702 -704 -706 -708 -710 -712 -714 -716 -718 -720 -722 -724 -726 -728 -730 -732 -734 -736 -738 -740 -742 -744 -746 -748 -750 -752 -754 -756 -758 -760 -762 -764 -766 -768 -770 -772 -774 -776 -778 -780 -782 -784 -786 -788 -790 -792 -794 -796 -798 -800 -802 -804 -806 -808 -810 -812 -814 -816 -818 -820 -822 -824 -826 -828 -830 -832 -834 -836 -838 -840 -842 -844 -846 -848 -850 -852 -854 -856 -858 -860 -862 -864 -866 -868 -870 -872 -874 -876 -878 -880 -882 -884 -886 -888 -890 -892 -894 -896 -898 -900 -902 -904 -906 -908 -910 -912 -914 -916 -918 -920 -922 -924 -926 -928 -930 -932 -934 -936 -938 -940 -942 -944 -946 -948 -950 -952 -954 -956 -958 -960 -962 -964 -966 -968 -970 -972 -974 -976 -978 -980 -982 -984 -986 -988 -990 -992 -994 -996 -998 -1000												
ДСЦГ, %	-6 -4 -2 0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100	~20	~25	~25	~35	~40	~30	~80	~99	~90	~75	~90	~6

На основании полученных нами данных можно предположить, что термодеструкция полидиметилсилпропиленсилоксана состоит из двух стадий. При более низкой температуре, вероятно, за счет концевых групп происходит только расщепление Si — O-связи и образование ДСЦГ и ТСЦД. Причем, вероятность образования ТСЦД значительно большая, чем найденная по концентрации его в пирограмме; но так как стабильность его меньше стабильности ДСЦГ, то он проявляется в виде своих продуктов разложения.

При более высоких температурах параллельно наблюдается разложение ДСЦГ и ТСЦД, причем расщепление Si — O-связи в ДСЦГ будет наблюдаться, вероятно, только тогда, когда все CH₂-группы будут удалены. По-видимому, это предположение подтверждает отсутствие ДСЦБ и МСЦБ в продуктах терморазложения.

Для проверки изложенных выше предположений было проведено разложение ДСЦГ в масс-спектрометре. Из результатов масс-электрометрического исследования ДСЦГ можно сделать вывод в пользу этого предположения (масс-спектр представлен на рис. 3; схема распада под действием электронного удара приведена ниже; в схеме представлены только одно зарядные ионы; * — найденные метастабильные пики, отвечающие данному процессу).

Схема распада и количество ионов — фрагментов разного типа — точно так же, как у гексаметилдисилоксана [11], доказывают высокую относительную прочность и устойчивость скелета — Si — O — Si в молекуле. (Число ионов, содержащих скелет — Si — O — Si —, доходит до 85% всех ионов в спектре.)



Из схемы хорошо видно, что фрагментация в масс-спектрометре связана прежде всего с разрывом связей C — C, Si — C и C — H. Разрыв связей в скелете — Si — O — Si — происходит только после отщепления группы пропилена и вообще связан с перегруппировкой H или CH₃.

Так как полученные раньше результаты [12, 13] отчетливо показывают аналогию реакции термодеструкции и диссоциации под действием электронного удара в масс-спектрометре, можно предположить такую аналогию и в этом случае.

Выводы

- Исследована термическая деструкция полидиметилсилпропиленсилоксана при 300—600° и показано, что при 300—400° главным образом происходит расщепление Si — O-связи с образованием 2,2,6,6-тетраметил-

1-окса-2,6-дисиалциклогексана (ДСЦГ) или его димера (ТСЦД). Свыше 500° наблюдается разложение ДСЦГ и ТСЦД с разрывом Si—C-связей.

2. Получен масс-спектр и составлена схема распада ДСЦГ.

Институт элементоорганических соединений

АН СССР

Лаборатория неорганической химии

Венгерской АН

Поступила в редакцию

29 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 462.
2. W. A. Piccoli, G. G. Haberland, R. L. Merker, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1883, 1960.
3. Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1329.
4. К. А. Андрианов, В. С. Папков, А. А. Жданов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., **A11**, 2030, 1969.
5. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Л. М. Волкова, Ц. Я. Росинская, Н. А. Алявидин, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1269.
6. B. Lengyel, Kémiai Kozlemenek, **30**, 271, 1968.
7. D. Fritz, G. Garzo, T. Szekely, F. Till, Acta Chim. Hung., **45**, 301, 1965.
8. B. Kolb, G. Kemmerer, K. H. Kaiser, E. W. Cieplinski, L. S. Ette, J. Analyt. Chem., **209**, 302, 1965.
9. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Т. Х. Исламов, М. В. Шишкина, В. М. Вдовин, Докл. АН СССР, **175**, 136, 1967.
10. L. E. Guselnikov, M. C. Flowers, Chem. Commun., **7**, 864, 1967.
11. J. Tamas, K. Ujsraszy, T. Srekeley, G. Bujtas, Acta Chim. Hung., **62**, 335, 1969.
12. J. Tamas, K. Ujszaszy, Acta Chim. Hung., **56**, 125, 1968.
13. W. Simon, Chromatographia, **1**, 458, 1969.

УДК 541.64 : 542.952/954 : 547.245

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛ(ФЕНИЛ)ЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОВ В ПРОЦЕССЕ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

*К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин,
Б. С. Свищунов, С. Е. Якушкина*

В литературе описаны различные способы разделения некоторых кремниорганических мономеров методом зонной плавки [1—3]. В частности, указывается, что этим методом удается получить октаметилциклотетрасилюксан 99,99% чистоты и выше [3].

Нами обнаружено, что в процессе разделения смеси изомеров *цис*- и *транс*-1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилюксана методом зонной плавки происходит частичная полимеризация этого мономера.

Процесс разделения осуществляли в установке, представленной на рисунке. Через холодильник циркулировал охлажденный до -20 — -15° хлороформ; минимальная температура в холодной зоне (зоне кристаллизации) составляла -5 — -10° . Напряжение на клеммах нагревателей