

УДК 541.64:536:4

О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ
ПОЛИОКСИАРИЛЕНСИЛАНОВ

Э. Д. Арсеньева, Н. В. Аулова, М. Б. Фромберг,
Н. П. Гашникова, А. Г. Гроздов

Ранее было сообщено о синтезе полиоксиариленсиланов поликонденсацией алкил(арил)дифеноксисиланов и ароматических диолов [1].

В данной работе приведены результаты исследования гидролитической и термической стабильности линейных полиоксиариленсиланов.

О гидролитической устойчивости связи Si—O—C (арил) имеются противоречивые данные. Так, в [2] сделано предположение, что полимеры подобного типа, в особенности отверженные, должны быть достаточно гидролитически стойкими. В работе [3] сделано обратное предположение.

Известно также, что полиоксиариленсиланы устойчивы до температуры 350° [4], однако подробные сведения об их термической стабильности отсутствуют.

Представляло интерес в связи с этим исследовать гидролитическую и термическую устойчивость полиоксиариленсиланов в зависимости от природы ароматического диола и заместителей у атома кремния.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были выбраны полиоксиариленсиланы, полученные взаимодействием алкил(арил)дифеноксисиланов с ароматическими диолами. В качестве алкил(арил)дифеноксисиланов использованы диметилдифеноксисилан (ДМФС), метилфенилдифеноксисилан (МФФС) и дифенилдифеноксисилан (ДФФС), в качестве ароматических диолов — 4,4'-диоксидифенилпропан (ДФП) и 4,4'-диоксидифенилсульфон (ДФС). Свойства полимеров приведены в табл. 1.

Образцы полимеров подвергали воздействию воды при комнатной температуре в течение 15 суток. В процессе гидролиза снимали ИК-спектры, определяли удельную вязкость 1%-ного раствора полимеров в диметилформамиде при 20°, исследовали изменение элементарного состава и веса образцов.

Исследование термоокислительной деструкции проводили термогравиметрическим методом на весах типа АТВ-2, принципиальное устройство которых описано в работе [5]. В большинстве случаев кинетические кривые деструкции снимали в изотермическом режиме. Однако иногда применяли ступенчатый режим. В этом случае деструкцию образца проводили при определенной температуре в течение 1 часа, затем температуру поднимали до нового уровня и снова проводили деструкцию в изотермическом режиме в течение 1 часа. Скорость подъема температуры составляла 20 град/мин, т. е. нагревание печи с образцом на 50° (шаг, применяемый при ступенчатом режиме) происходило за 2,5 мин. Таким образом, можно считать, что во всей области деструкции проводили в изотермическом режиме. Кинетические кривые деструкции снимали до потери веса образцов не выше 20%. Для анализа применяли порошкообразный полимер с размером частиц 0,2—0,1 м.м.

Обсуждение результатов

Как показали исследования, полиоксиариленсиланы на основе ДФП достаточно устойчивы к воздействию воды при комнатной температуре.

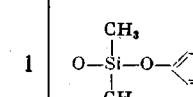
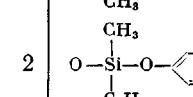
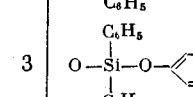
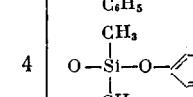
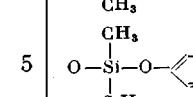
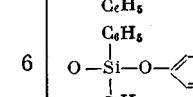
Наибольшей гидролитической устойчивостью обладает полимер З табл. 1 на основе ДФФС и ДФП. Вес образца полимера не изменяется по-

ле пребывания в воде в течение 15 суток. Удельная вязкость 1%-ного раствора в диметилформамиде остается также неизменной. На рис. 1, а показаны ИК-спектры этого полимера. В спектре исходного полимера наблюдаются полосы, характерные для связи Si—O—C-арил (945 cm^{-1}); ИК-спектр полимера после воздействия воды в течение 15 суток не отличался от спектра исходного полимера: интенсивность полосы 945 cm^{-1} не изменяется.

При использовании для реакции вместо ДФФС органодифеноксисилинов с метильными заместителями у атома кремния гидролитическая устойчивость полимеров несколько уменьшается. Так, например, удельная вяз-

Таблица 1

Состав и некоторые свойства полимеров на основе диалкил(арил)диленоксисилианов и ароматических диолов

Полимер. №	Формула элементарного звена	Элементарный состав, % *				Т. размягч., °С	η_{UD} в ДМФ	$M \cdot 10^{-3}$ (мето- лом свето- рассения)
		С	Н	Si	S			
1		73,02 72,00	7,29 7,05	9,13 9,82	— —	54—55	0,060	22—25
2		77,00 76,30	6,57 6,35	8,38 8,10	— —	180—190	0,045	17
3		77,75 79,20	5,77 5,89	7,03 6,85	— —	180—190	0,050	20
4		54,76 54,99	5,21 4,57	8,32 9,15	9,82 10,45	82—85	0,040	17—18
5		62,14 62,00	4,04 4,35	7,66 7,61	8,64 8,70	105—110	0,070	41
6		65,23 67,00	4,05 4,20	6,73 6,51	8,31 7,45	137—143	0,050	30

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

кость 1%-ного раствора в диметилформамиде образцов полимера 2, полученного взаимодействием МФФС и ДФП, после пребывания в воде в течение 15 суток уменьшается с 0,045 до 0,030, но вес образцов практически не меняется. В ИК-спектре полимера на основе МФФС (рис. 1, б), выдержанного в воде в течение 15 суток, наблюдается некоторое уменьшение интенсивности полосы 945 cm^{-1} (Si—O—C-арил) по сравнению со спектром исходного полимера.

Полимер 1 табл. 1 на основе ДМФС при воздействии воды в течение 15 суток теряет в весе до 9%, при этом удельная вязкость его 1%-ного раствора в диметилформамиде изменяется с 0,05 до 0,02. ИК-спектр этого полимера, выдержанного в воде в течение 15 суток, значительно отличается от исходного (рис. 1, в): возрастают поглощение в области 3400, 1225 и 1350 cm^{-1} (ОН-группы), уменьшается интенсивность полосы 940 cm^{-1} (Si—O—C-арил). Следовательно, образец полимера гидролизуется по свя-

зям Si—O—C-арил с образованием фенольных гидроксильных групп и групп Si—OH (880 cm^{-1}). Поглощение в области 1030 — 1100 cm^{-1} показывает, что процесс гидролиза сопровождается образованием продуктов, содержащих силоксановые звенья.

Таким образом, наибольшей устойчивостью к действию воды обладает полимер 3 на основе ДФП и ДФФС. Это можно объяснить тем, что фенильные радикалы у атома кремния создают пространственные затруднения при атаке связи Si—O—C-арил гидроксилом воды.

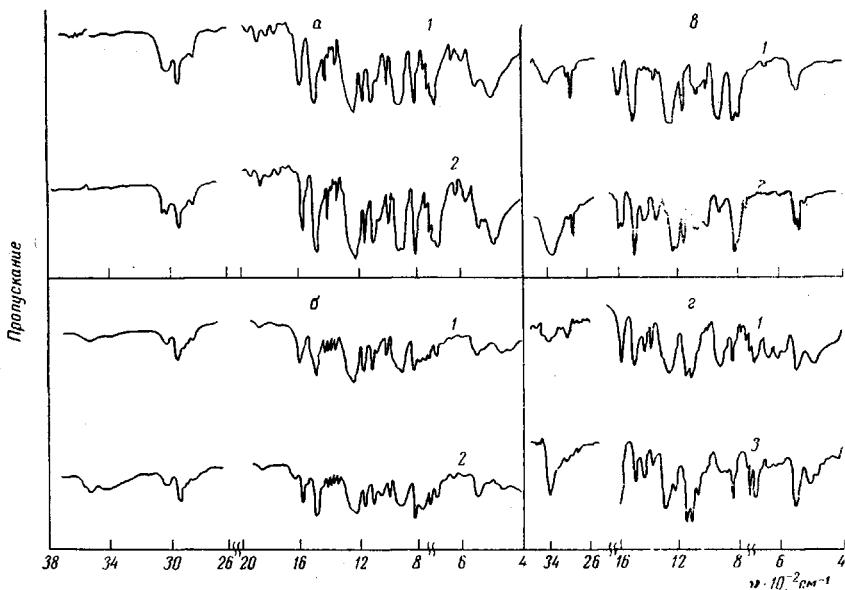


Рис. 1. ИК-спектры исходных полимеров (1) и после выдержки их в воде при комнатной температуре в течение 15 суток (2): α — полимер 3 (табл. 1), δ — 2, ϵ — 1, ε — 6

При использовании в качестве ароматического диола ДФС стойкость полимеров к воде значительно понижается. Если полимер 3 на основе ДФФС и ДФП не изменяется при выдерживании в воде, то полимер 6 на основе ДФФС и ДФС теряет до 10% своего веса за 15 суток пребывания в воде. При этом удельная вязкость его 1%-ного раствора в диметилформамиде уменьшается от 0.04 до 0.02. ИК-спектр образца полимера, выдержанного в воде в течение 15 час. (рис. 1, ε), значительно отличается от исходного: уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 925 cm^{-1} (Si—O—C-арил). Одновременно возрастает поглощение в областях, характерных для различных типов колебаний гидроксильных групп (3400 и 880 cm^{-1}), появляется слабое поглощение 1030 — 1050 cm^{-1} (Si—O—Si).

Увеличение выдержки до 15 суток приводит к тому, что образец полимера теряет до 30% своего веса, так как процесс гидролиза идет глубоко вплоть до образования ДФС, что приводит к изменению элементарного состава (табл. 2).

Полимеры на основе МФФС или ДМФС и ДФС еще более гидролитически нестойки.

Такое различие в гидролитической устойчивости полимеров на основе ДФП и ДФС, по-видимому, можно объяснить тем, что сульфогруппа ДФС усиливает поляризацию связи Si—O—C-арил в большей степени, чем изо-пропилиденовая группа ДФП, облегчая нуклеофильную атаку этой связи гидроксилом воды.

Изучение термостабильности синтезированных полиоксиариленсиланов

представляет значительный интерес в связи с тем, что их основная цепь содержит как связи С—С-арил, типичные для обычных органических карбоновых арилалифатических полимеров, так и связи Si—O—, типичные для полиорганосилоксанов. О термостабильности группировки Si—O—C-арил известно сравнительно мало [4]. Устойчивость связей в этой группировке, по-видимому, во многом определяется природой ароматического диола и заместителей у атома кремния.

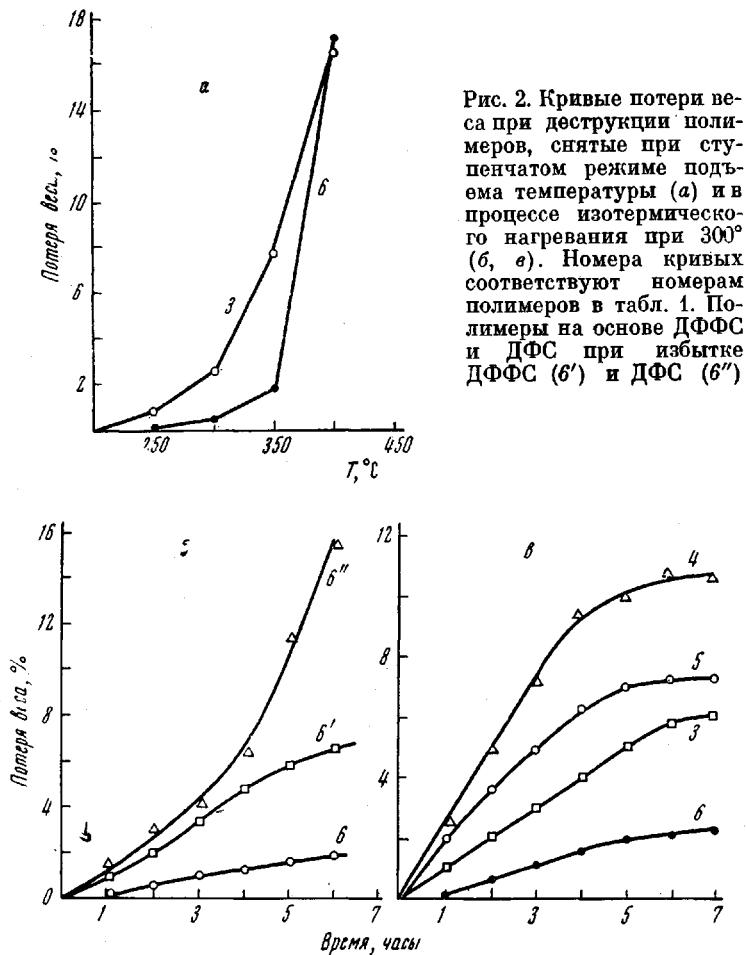


Рис. 2. Кривые потери веса при деструкции полимеров, снятые при ступенчатом режиме подъема температуры (а) и в процессе изотермического нагревания при 300° (б, в). Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1. Полимеры на основе ДФФС и ДФС при избытке ДФФС (б') и ДФС (б'')

При исследовании термоокислительной деструкции полимеров на основе ДФФС, ДФП и ДФС в ступенчатом режиме нагрева было найдено, что при температурах до 350° большей термостабильностью на воздухе обладает полимер на основе ДФС (рис. 2, а). Однако при более высокой температуре скорость деструкции этого полимера растет быстрее, чем скорость деструкции полимера на основе ДФП.

Величины энергии активации, найденные из зависимости скоростей потери веса от обратных температур, равны 10 и 19,6 ккал/моль для полимеров на основе ДФП и ДФС соответственно.

При хроматографическом исследовании продуктов деструкции полимера 3, полученного взаимодействием ДФФС и ДФП, было найдено на ранней стадии деструкции большое содержание фенола, а при более глубоком разложении — исходного диола и бензола. Свободный фенол, по-видимому, образуется при деструкции концевых феноксигрупп, в то время как ароматический диол является продуктом распада основной цепи молекулы. При-

существие бензола, по-видимому, связано с отрывом фенильных радикалов от атома кремния. Как видно из рис. 2, скорость деструкции выше для полимера, имеющего концевые фенольные группы. Такую закономерность можно объяснить катаитическим влиянием на деструкцию полимера концевых фенольных групп.

Таблица 2

Изменение элементарного состава полиоксиариленсиланов
после воздействия воды при 20° в течение 15 суток

Полимер, №	Найдено, %			
	C	H	Si	S
1	73,02/73,16	7,29/7,05	9,13/8,03	—
2	77,00/76,90	6,57/6,45	8,38/8,06	—
3	77,75/76,56	5,77/6,56	7,03/6,88	—
4	54,76/52,03	5,21/4,27	8,32/6,27	9,82/10,00
5	62,14/57,22	4,04/4,13	7,66/5,65	8,64/9,61
6	65,23/63,29	4,05/5,29	6,73/6,10	8,31/9,04

* В числителе до гидролиза, в знаменателе — после выдержки в воде.

Образующиеся фенольные группы катализируют распад связи Si—O—C-арил до образования исходного диола, который, в свою очередь, также катализирует процесс деструкции.

Наиболее подвержены разложению полимеры на основе ДФП; они имеют большую глубину деструкции, чем соответствующие полимеры на основе ДФС. Картина в данном случае противоположна той, которая наблюдается при гидролитической деструкции полиоксиариленсиланов.

Влияние заместителей у атома кремния на термическую устойчивость полиоксиариленсиланов, как показали исследования, аналогично влиянию их на гидролитическую стабильность полимеров.

Наибольшей термической стабильностью обладают полимеры на основе ДФФС. Его потери веса за 7 час. при 300° составляют 2 %. При замене фенильного радикала у атома кремния на метильный потери веса полимеров увеличиваются и для полимера на основе МФФС составляют 7, а для полимеров на основе ДМФС — 10 % (рис. 2, 8).

Выходы

1. Изучена гидролитическая и термическая стабильность полиоксиариленсиланов, полученных из алкил(арил)дифеноксисиланов и ароматических диолов.

2. Установлено, что гидролитическая и термическая устойчивость полиоксиариленсиланов зависит от природы ароматического диола и заместителей у атома кремния. Наибольшей гидролитической устойчивостью обладает полимер на основе дифенилдифеноксисилана и дифенилолпропана. Наибольшую устойчивость с термоокислительной деструкции имеет полимер на основе дифенилдифеноксисилана и 4,4'-диоксидифенилсульфона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Д. Арсеньева, Н. В. Аулова, М. Б. Фромберг, Высокомолек. соед.,
Б13, 337, 1971.
 2. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Т. С. Бакшеева, И. А. Поликанин,
М. М. Левицкий, Пласт. массы, 1964, № 5, 23.
 3. G. C. Marshall, Industr. Res., 8, 35, 1966.
 4. W. R. Dunnivant, J. Polymer Sci., 5, A-1, 707, 1967.
 5. Л. Н. Гальперин, Передовой научно-технический и производственный опыт,
серия 29, вып. 5, ГОСИНТИ, 1964.
-

ON THE HYDROLYTIC AND THERMAL STABILITY OF POLYOXYARYLENE SILANES

*E. D. Arsen'eva, N. V. Aulova, M. B. Fromberg,
N. P. Gashnikova, A. G. Grozdov*

Summary

The results are presented of an investigation of hydrolytic and thermal stability of polyoxyarylenesilanes obtained from dialkyl(aryl)diphenoxysilanes and aromatic diols. Dialkyl(aryl)diphenoxysilanes are represented by diphenyldiphenoxysilane, methylphenyldiphenoxysilane and dimethyldiphenoxysilane, while aromatic diols-by 4,4'-dihydroxydiphenylpropane and 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone. It is demonstrated that the hydrolytic and thermal stability of synthesized polymers depends on the nature of aromatic diols and substituents at the silicon atom. The polymer based on diphenyldiphenoxysilane and 4,4'-dihydroxydiphenylpropane has the greatest hydrolytic stability and the polymer based on diphenyldiphenoxysilane and 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone-the greatest stability against thermal-oxidative degradation.
