

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

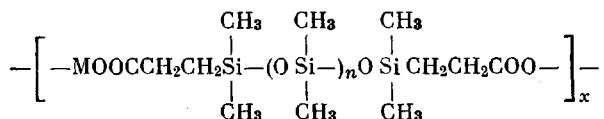
№ 11

УДК 541.64 : 541.1'13 : 536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИДИМЕТИЛКАРБОКСИЛАТМЕТАЛЛОСИЛОКСАНОВ*Т. Секей, М. Блажо, К. А. Андрианов,
А. А. Жданов, Э. А. Кащутина*

Известно [1, 2], что введение атомов некоторых металлов в силоксновую цепь оказывает влияние на свойства полимеров, в частности на их термостойкость.

Представлялось интересным выяснить, как ведут себя полидиметилкарбоксилатметаллоисилоксаны (ПКМС) общей формулы (M — металл)



в условиях термической деструкции, т. е. какое влияние оказывает введение металла на термостойкость силоксановой цепи.

Известно, что соли органических кислот, содержащие атомы двухвалентных металлов, разлагаются при 400—500° (в зависимости от харак-

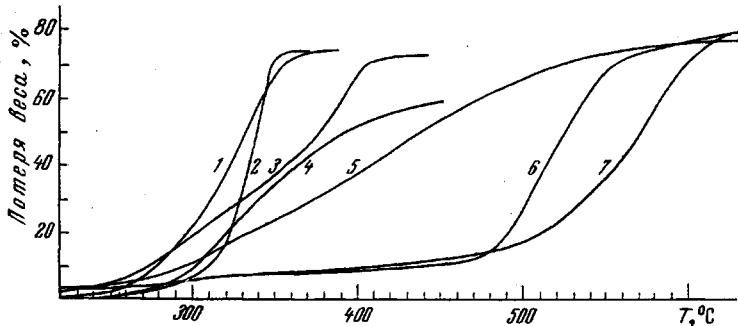


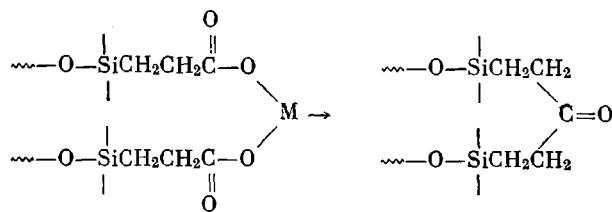
Рис. 1. Кривые ТГА: 1 — СКТВ с концевыми OH-группами; ПКМС Cd (2), Zn (3—5), Co (6) и Fe (7); значения n: 2, 4, 6, 7 — 130, 3 — 50, 5 — 245

тера металла) с образованием соответствующих кетонов [3—7]. При этом увеличение степени ковалентности связи M—O понижает энергию активации реакции образования кетона [4].

Нами исследована термическая деструкция ПКМС, содержащих кадмий, цинк, кобальт и железо. Из сравнения кривых термогравиметрического анализа (рис. 1) этих ПКМС видно, что наименьшей термической стабильностью обладают полимеры, в цепь которых включен металл с наибольшей основностью.

Таким образом, разложение исследованных полимеров протекает в порядке, обратном разложению металлических солей карбоновых кислот.

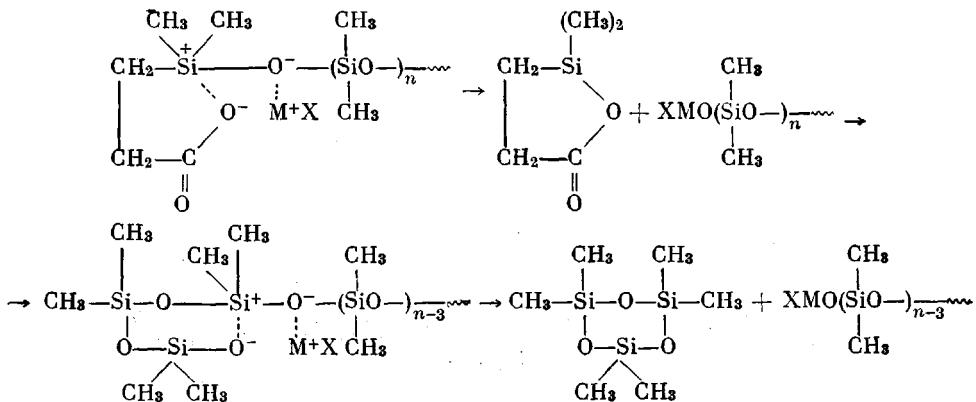
Это обстоятельство можно объяснить, предположив, что при разложении исследованных полимеров процесс образования кетона не играет решающей роли, поскольку образование кетона приводит не к разрыву цепи, а к образованию кетогруппы в полимерной цепи



Известно, что термическая деструкция полидиметилсилоксанов (ПДМС) протекает с образованием низкомолекулярных циклических продуктов [8, 9], причем, как было показано в [10, 11], этот процесс зависит от наличия в ПДМС концевых гидроксильных групп и загрязнений кислотного или основного типа, способствующих разрыву связи Si—O и вызывающих процесс деполимеризации.

При изучении процессов термической деструкции полиалюмо- и титанооргансилоксанов [11, 12], было установлено, что влияние гетероатомов на деполимеризацию силоксановой цепи обусловлено не возникновением в цепи новой связи M—O с иной энергией термической диссоциации, чем силоксановая связь, и не образованием низкомолекулярных структур, а тем влиянием, которое оказывает атом металла на катализитическое расщепление связи Si—O. Так, силоксановые цепи, которые содержат атомы металлов, способствующие катализитической деполимеризации, менее стабильны, чем те полимеры, в которых атомы металлов препятствуют деполимеризации или замедляют ее.

В процессе деструкции синтезированных нами полимеров необходимо учитывать возможное влияние вводимых в цепь металлов как катализаторов процесса деполимеризации. Увеличение основности металла ускоряет процесс термической деструкции синтезированных полимеров в противоположность процессу образования кетона. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что распад полимера по связям M—O играет второстепенную роль, а происходит в основном за счет влияния концевых групп, которые в некоторых случаях могут играть роль катализаторов процесса



Как видно из уравнения, реакция протекает с образованием на первом этапе 1,1-диметил-1-сила-2-окса-3-цикlopентанона, а затем циклических силоксанов. При этом, если основной характер включенного в цепь металла выражен достаточно ярко, он будет катализировать процесс деполимеризации полимера. Это предположение подтверждается при рассмотрении хроматограмм продуктов термического распада ПМКС при 300 и 650°, содержащих кадмий и цинк, с одинаковым числом силоксановых звеньев между атомами металла (рис. 2). При термораспаде полидиметилкарбоксилаткадмийсилоксанов образуется значительно больше ДМЦС, чем в

случае цинксодержащего полимера. Кроме того, результаты термогравиметрического анализа (рис. 1) показывают, что термический распад кадмийсодержащих полимеров протекает нацело при значительно более низ-

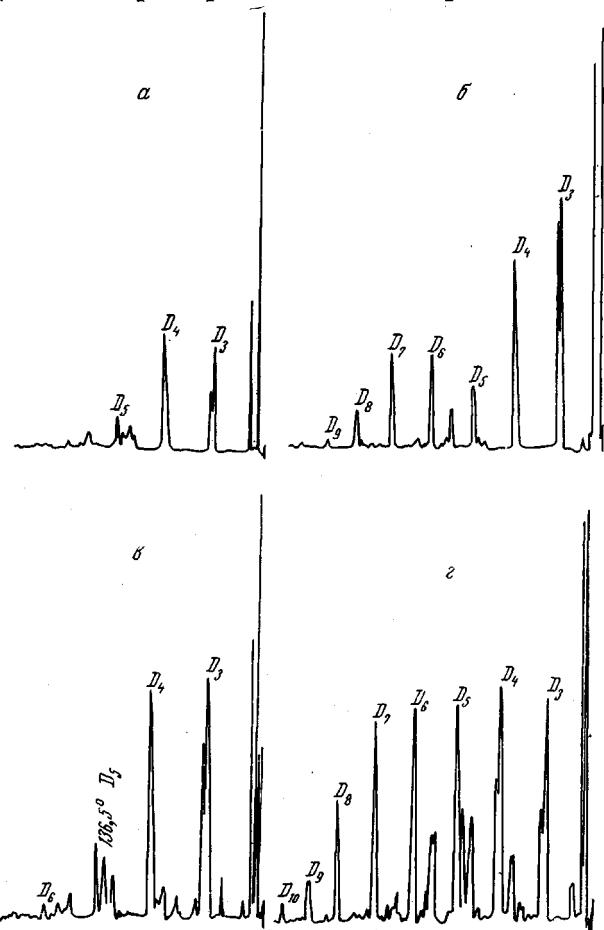


Рис. 2. Хроматограммы продуктов пиролиза ПКМС при 300° (a, б) и 650° (в, г): Zn (a, в) и Cd (б, г)

ких температурах, чем цинксодержащего полимера с тем же значением коэффициента полимеризации n .

Хроматографическое исследование продуктов термораспада ПМКС, содержащих различные металлы с разными значениями коэффициента полимеризации n , показало, что процесс протекает с образованием ДМЦС, как

Таблица 1
Продукты термодеструкции ПКМС

M	\bar{n}	T. разл., $^{\circ}\text{C}$	Продукты распада				
			D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇
Zn	130	400	100	21	3	—	—
Co	130	450	100	23	5	—	—
Fe	130	450	100	24	5	—	—
Cd	130	450	100	45	20	18	18
СКТВ	—	450	100	40	20	30	20
Cd	130	250	100	40	14	—	18

Таблица 2
Продукты термораспада
полидиметилкарбоксилат-
цинксилоксанов

\bar{n}	T. разл., $^{\circ}\text{C}$	Продукты распада		
		D ₃	D ₄	D ₅
20	350	100	29	7
50	400	100	31	6
70	400	100	26	7
130	400	100	22	9
215	450	100	21	3
СКТВ	350	100	37	17

и при термораспаде ПДМС. Однако необходимо отметить, что хроматограммы ПМКС содержат пик, отсутствующий в хроматограммах продуктов пиролиза ПДМС. Образующиеся же при термораспаде ПМКС пики состоят в основном из гексаметилциклотрисилоксана (D_3), октаметилциклотетрасилоксана (D_4) и декаметилциклоцентасилоксана (D_5) (рис. 3),

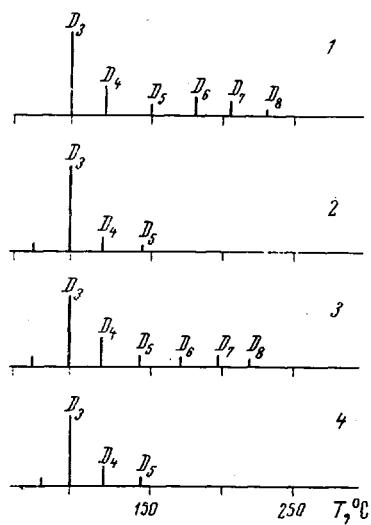


Рис. 3. Схематическое изображение хроматограмм продуктов пиролиза при 450° : 1 — СКТВ с концевыми ОН-группами; 2—4 — ПМКС с $n = 130$; $M = \text{Zn}$ (2), Cd (3) и Co (4). Ось абсцисс — температура выхода циклов

распада полидиметилкарбоксилатмедьсилоксана с $n \approx 20$ был обнаружен пик, соответствующий 1,1-диметил-1-сила-2-окса-3-циклоцентанону (рис. 4). Исходя из полученных данных, мы полагаем, что термический распад синтезированных полимеров связан в основном с деполимеризаци-

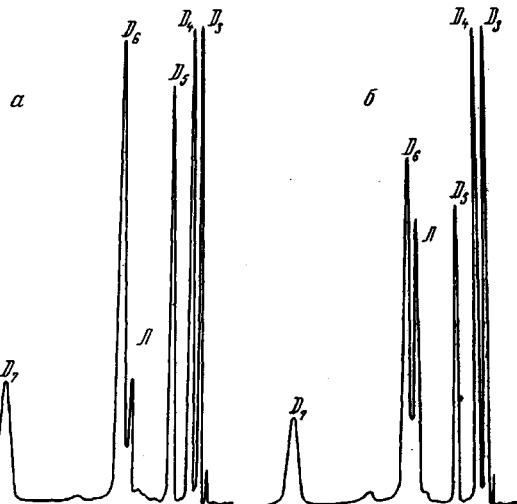


Рис. 4. Хроматограммы продуктов пиролиза полидиметилкарбоксилатмедьсилоксана с $n \approx 20$: а — продукты пиролиза, б — продукты пиролиза + лактон (Л)

за исключением продуктов пиролиза кадмийсодержащих полимеров, которые как по количеству, так и по составу соответствуют продуктам термораспада ПДМС (рис. 3, табл. 1 и 2).

В табл. 1 и 2 приведены данные по относительному количеству D_3 , D_4 и D_5 , образующихся при пиролизе ПМКС, содержащих различные металлы, с одинаковым коэффициентом полимеризации, и полимеров с одним и тем же атомом металла в цепи, но с различными значениями n (количество выделяющегося D_3 везде принято за 100).

В табл. 3 приведены отношения D_3 и D_4 , образующихся в процессе термораспада ПМКС с атомами различных металлов в цепи и с одинаковым значением коэффициента полимеризации. Эти отношения получены из данных газовой хроматографии и масс-спектрометрического анализа продуктов пиролиза исследуемых полимеров. Если термораспад протекает так, как показано выше, в продуктах пиролиза должен находиться кремнийсодержащий лактон. И действительно, при хроматографическом исследовании продуктов термического распада синтезированных полимеров связанных в основном с деполимеризаци-

ей главных цепей молекул и протекает по механизму, аналогичному механизму каталитического распада ПДМС, причем в зависимости от включенного в цепь металла меняется термостабильность полимера.

Термическую деструкцию ПМКС с хроматографированием продуктов пиролиза проводили в микрореакторе, описанном ранее [13]. Продукты разложения анализировали с точностью до 5% на хроматографе, работающем в линейном температурном режиме со скоростью 5 град/мин от 60 до 250°, с капиллярной колонкой длиной 50 м, обработанной «аппезоном-Л»; детектор пламенно-ионизационный. Пиро-

Таблица 3

Отношение D_3/D_4 в продуктах термораспада различных ПКМС

Метод определения D_3/D_4	Полимеры, содержащие металл				
	СКТВ с концевыми CH-группами	Cd	Co	Fe	Zn
Газовая хроматография	2,7	2,2	4,3	4,2	4,8
Масс-спектральный анализ	2,5	2,9	—	4,8	5,0

лиз проводили следующим образом: навеску полимера (~ 2 мг) нагревали в микрореакторе при определенной начальной температуре в токе аргона до прекращения газохроматографического сигнала. Затем температуру повышали до нужного предела и опять нагревали полимер до прекращения газохроматографического сигнала, получали новую пирограмму и т. д. Таким образом было получено несколько пирограмм одного и того же образца при различных температурах.

Хроматографирование продуктов термического распада полидиметилкарбоксилатметдисилоксана с $n \sim 20$ проводили на колонке длиной 3 м и диаметром 3 мм. Твердый носитель — целин-545, жидккая фаза — 20% СНТФТ-50. Газ-носитель — гелий высокой чистоты. Расход газа 45 мл/мин, детектор — катарометр, температура 150°.

Синтез исследованных ПКМС описан в [14].

Выходы

1. Изучена термическая деструкция полидиметилкарбоксилатметаллоцилоксанов и показано влияние природы металла на особенности процесса разложения полимеров.

2. Предложен механизм термической деструкции полидиметилкарбоксилатметаллоцилоксанов и показано, что металл может играть роль катализатора в процессе деполимеризации изученных соединений. При этом на первом этапе деполимеризации образуется 1,1-диметил-1-сила-2-окса-3-цикlopентанон, а на следующем этапе — диметилцикlosилоксаны с различным числом атомов кремния в цикле.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Лаборатория неорганической химии
Венгерской АН

Поступила в редакцию
3 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, И. Ф. Манучарова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 420.
2. К. А. Андрианов, Т. С. Бебчук, Э. З. Аснович, Г. Е. Голубков, Изв. АН СССР, неорганич. матер., 1967, 1842.
3. А. М. Рубинштейн, В. И. Якерсон, Ж. общ. химии, 30, 2789, 1960.
4. А. М. Рубинштейн, В. И. Якерсон, Ж. общ. химии, 30, 3154, 1960.
5. А. М. Рубинштейн, В. И. Якерсон, Докл. АН СССР, 121, 664, 1958.
6. В. И. Якерсон, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, 2, 172, 1961.
7. В. И. Якерсон, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1003.
8. C. W. Lewis, J. Polymer Sci., 33, 153, 1958.

9. C. W. Lewis, J. Polymer Sci., **37**, 425, 1959.
 10. К. А. Андрианов, В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., **A11**, 2030, 1969.
 11. В. С. Папков, Диссертация, 1968.
 12. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, Г. Л. Слонимский, В. С. Папков, Кремнийорганические соединения. Тр. совещания, НИИГЭХим, Москва, 1966, вып. 4, стр. 33.
 13. B. Lengyel, Kémiai Kozlemények, **30**, 271, 1968.
 14. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кашутина, В. Ю. Левин, Е. А. Болкова, Высокомолек. соед., **A12**, 2690, 1970.
-

THERMAL DEGRADATION OF POLY(DIMETHYL CARBOXYLATE METALLOSILOXANES)

*T. Sekei, M. Blazho, K. A. Andrianov,
A. A. Zhdanov, E. A. Kashutina*

Summary

The thermal degradation of poly(dimethyl carboxylate metallosiloxanes) (PCMS) containing Zn, Co, Cd and Fe atoms has been studied and the effect of the metal nature on the peculiarities of polymers decomposition has been demonstrated. It is shown that metal can act as catalyst in depolymerization of the compounds studied. A mechanism of thermal degradation of PCMS has been suggested, according to which at the first stage of depolymerization 1, 1-dimethyl-1-sila-2-oxa-3-cyclopentanone is formed and then dimethylcyclosiloxanes with different number of silicon atoms in the ring.
