Том (А) XV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1973 № 4

УДК 541.64 : 536.4

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСПИРОДИМЕТИЛТИТАНОСИЛОКСАНОВ

К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, Л. И. Кутейникова, И. В. Журавлева

Ранее [1] описана реакция получения полиспиродиметилтитаносилоксанов. Поведение данных полимеров при термоокислительной деструкции представляло интерес в связи с необычной структурой их макромолекул. Следовало ожидать, что наряду с термоокислительной деструкцией обрамляющих цепь органических групп неорганические спироциклические фрагменты молекул должны подвергаться перестройке при действии высоких температур. Перестройка спироциклических фрагментов молекул полимера должна приводить к образованию полимеров с сетчатой структурой молекул.

Таблица 1

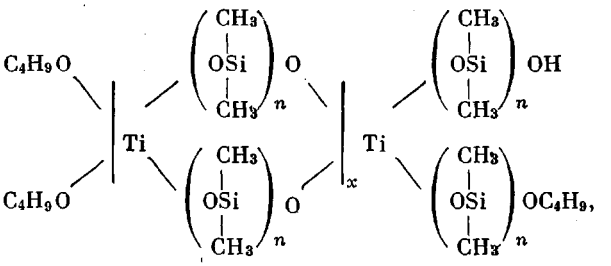
Характеристики соединений, подвергнутых термоокислительной деструкции

Соединение, №	Средний состав продуктов конденсации		Элементный анализ *, %	
	n в исходном α,ω'-диоксиполидиметилсилоксане	x средняя степень поликонденсации	Ti	Si
I	2	4	10,6; 10,97 / 11,5	26,63; 27,05 / 26,8
II	3	4	9,63 / 8,5	29,29; 29,8 / 29,8
III	4	4	6,95; 7,0 / 6,72	31,92; 31,07 / 31,4

Соединение, №	Элементный анализ *, %		Мол. вес		OH, %		OC_4H_9, %	
	C	H	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	30,32; 30,31 / 29,95	7,14; 7,10 / 7,11	2000	2084	1,06	0,82	8,78	7,0
II	30,55; 30,41 / 30,6	7,25; 7,05 / 7,38	2800	2864	0,58	0,61	6,48	5,18
III	30,54; 30,87 / 30,95	7,60; 7,60 / 7,52	3150	3664	0,69	0,48	5,15	4,1

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Для исследования были взяты полимеры, имеющие следующее строение:



где $n = 2, 3, 4$. Характеристики взятых полимеров приведены в табл. 1.

Термогравиметрические исследования показали, что существенной разницы потери в весе с увеличением размера спироциклического фрагмента не наблюдается, что можно видеть из рис. 1 и табл. 2.

Поскольку отсутствует существенное различие в характере кривых деструкции изучаемых нами соединений, в дальнейшем мы будем рассматривать данные на примере кривых соединения I.

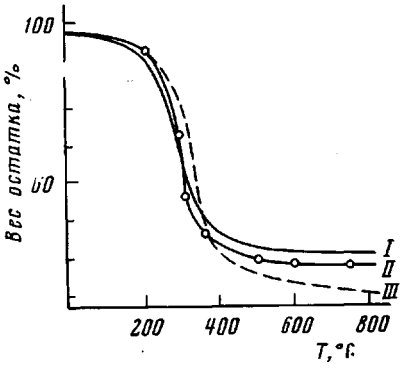


Рис. 1. Изменение веса образцов соединений I, II, III при термоокислительной деструкции

Интересно отметить, что на термограмме (рис. 2) наблюдается эндотермический эффект с максимумом в области 280°. Появление этого максимума вызвано, очевидно, процессами деструкции, протекающими в обрамляющих цепь органических группах. При повышении температуры наблюдаются экзотермические эффекты с максимумами при 400 и 700°, характеризующие термоокисление, вызванное изменением в структуре спироциклических фрагментов. Это хорошо видно из ИК-спектров, приведенных на рис. 3.

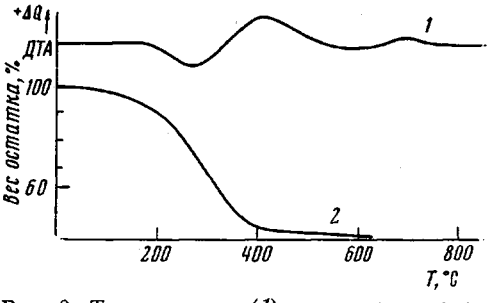


Рис. 2. Термограмма (*1*) и термогравиметрическая кривая (*2*) соединения I

Анализ ИК-спектров исходных и деструктированных соединений показывает, что в области эндотермического эффекта до 300° ИК-спектры деструктированного полимера аналогичны ИК-спектру исходного соединения. На рис. 3 представлены спектры исходного соединения и соединений, прогретых до 270 и 300°. На рисунке видны полосы пропускания в области 810 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний связи Si—$(CH_3)_2$, 980 $см^{-1}$ для связи Ti—O—Si, 1030 $см^{-1}$ и 1100 $см^{-1}$ для связи Si—O—Si, 1265 $см^{-1}$ для Si—CH_3, 1380, 1410 и 1465 $см^{-1}$ для деформационных колебаний групп CH_3 и CH_2 в бутоксигруппе, 2880, 2920, 2970 $см^{-1}$ для валентных колебаний C—H в алкильном звене бутоксигруппы. Отсюда следует, что при переходе от исходного полимера к соединению, подвергнутому термообработке до 300°, наблюдается уменьшение интенсивности полос пропускания в областях 1380, 1410, 2880, 2970 $см^{-1}$, что свидетельствует об изменении содержания бутокси-

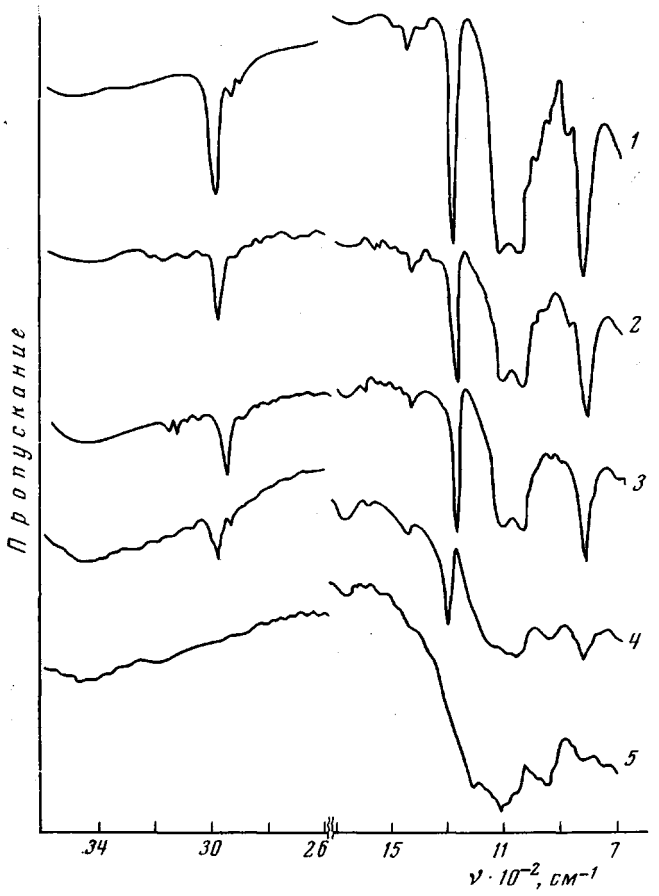


Рис. 3. ИК-спектры исходного (*1*) и прогретых до 270 (*2*); 300 (*3*), 400 (*4*) и 700° (*5*) образцов соединения I

групп, т. е. можно сказать, что несмотря на значительное уменьшение веса при 280° (табл. 2), структура полимера заметно не изменяется.

В области температур, характерных для экзотермического эффекта (для полимера I при 400°, для полимера II — 390°, для полимера III — 400°), наряду с продолжающимся уменьшением (рис. 3) интенсивности полос пропускания в области 1380 и 1460 $см^{-1}$ и в области 2880 и 2970 $см^{-1}$ наблюдается более интенсивная полоса пропускания, характерная для гидроксильных групп в области 3200—3400 $см^{-1}$. Следовательно, на этой стадии деструкции имеет место окисление и отрыв бутоксигрупп с образованием гидроксильных групп у атома кремния.

Кроме того, следует отметить, что в области экзотермических эффектов (рис. 3) происходит резкое изменение полос пропускания, типичных для спироциклических фрагментов, т. е. в ИК-спектрах имеются полосы с дву-

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа

Соединение, №	Потеря в весе (%) при температурах (°С)			
	200	270—280	400	700
I	4,7	24,7	61,6	64,0
II	4,7	21,2	49,0	62,3
III	5,7	17,6	53,5	69,4

мя максимумами в области 1100 и 1030 $см^{-1}$, характерные для асимметричного колебания связи Si—O—Si, которые сохраняются до 300°, при 400° исчезают. Это указывает на перестройку спироциклических фрагментов в молекуле полимера. При этом потери в весе полимеров резко замедляются и для полимера I почти не изменяются до 700°; несколько большие потери в весе наблюдаются для полимеров II и III.

Сравнительные исследования кинетических закономерностей термоокислительной деструкции полимеров I и III при 300, 350, 400° показали (рис. 4), что полимеры при прогреве в течение 1 часа на воздухе претерпевают наиболее интенсивное разложение в первые 15—20 мин. нагрева. Изменения констант скорости суммарного процесса распада полимеров (с ростом температуры) в координатах Аррениуса описываются прямыми линиями. Вычисленные на основании кинетических данных значения эффективных энергий активации (22—27 *ккал/моль*) показывают, что при этих температурах гомолитический разрыв основных связей полимера не является определяющим процессом, что подтверждается также данными ИК-спектроскопии.

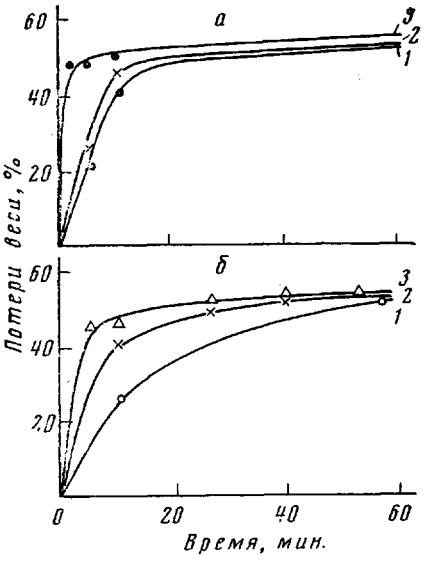


Рис. 4. Кинетика термоокисления соединений I (*а*) и III (*б*) на воздухе при 300 (*1*), 350 (*2*) и 400° (*3*)

Экспериментальная часть

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе фирмы МОМ в динамических условиях при скорости нагревания 4,5 *град/мин* на воздухе. Навески образцов не превышали 50 *мг*.

В изотермических условиях образцы исследовали также на воздухе, на весах непрерывного взвешивания, конструкция которых была описана ранее [2]. Навески образцов составляли 50 *мг*. Исследования проводили при 300—400°.

Выводы

Исследована термоокислительная деструкция полиспиродиметилтитаносилоксанов. Установлено, что до 300° структура соединений заметно не меняется, тогда как при 400° и выше происходит перестройка спироциклических фрагментов в молекулах полимеров.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 16 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, Б. Д. Лаврухин, Л. И. Кутейникова, Высокомолек. соед., А14, 2450, 1972.
2. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, Заводск. лаб., 30, 1518, 1964.

THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLY(SPIRODIMETHYLTITANOSILOXANES)

K. A. Andrianov, N. A. Kurasheva, L. I. Kuteinikova, I. V. Zhuravleva

Summary

The investigation of the thermal-oxidative degradation of poly(spirodimethyltitanosiloxanes) has shown that at 300° the structure of these compounds does not change markedly, whereas at 400° and above the spirocyclic fragments in polymer molecules undergo rearrangement.