

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 8

УДК 541.64:536.4:678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИОРГАНОКАРБОСИЛОКСАНОВ СЕТЧАТОГО СТРОЕНИЯ

*К. А. Андрианов, Г. И. Пашинцева, С. Р. Нануцьян,
В. В. Северный*

Методами динамического и изотермического термогравиметрического анализа, а также масс-спектрометрии исследована термическая устойчивость в вакууме и на воздухе полиорганокарбосилоксанов различного состава, в том числе содержащих метиленовые, этиленовые или пропиленовые мостики между атомами кремния.

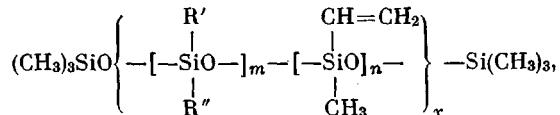
Изучен состав продуктов термической деструкции полимеров, рассчитаны энергии активации процесса термоокислительной деструкции полимеров.

Установлено, что термическая стабильность полимеров исследованного типа в вакууме выше, чем на воздухе. Показано, что сшивание полиорганосилоксанных цепей углеводородными цепями и мостиковыми связями повышает термическую устойчивость полимеров и препятствует протеканию процессов, связанных с разрывом силоксанных связей и образованием низкомолекулярных кремнийсодержащих продуктов.

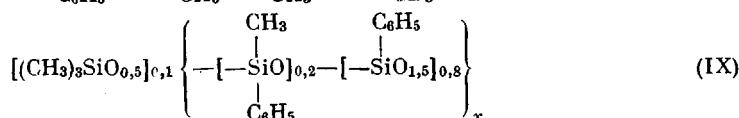
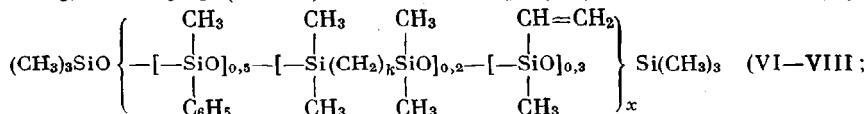
В сообщениях [1–3] были описаны процессы отверждения и термической деструкции некоторых полимеров на основе винилолигосилоксанов (ВОС) различного строения. При этом было установлено, что деструкция таких полимеров протекает с незначительным разрывом силоксанных связей и образованием низкомолекулярных летучих кремнийсодержащих продуктов.

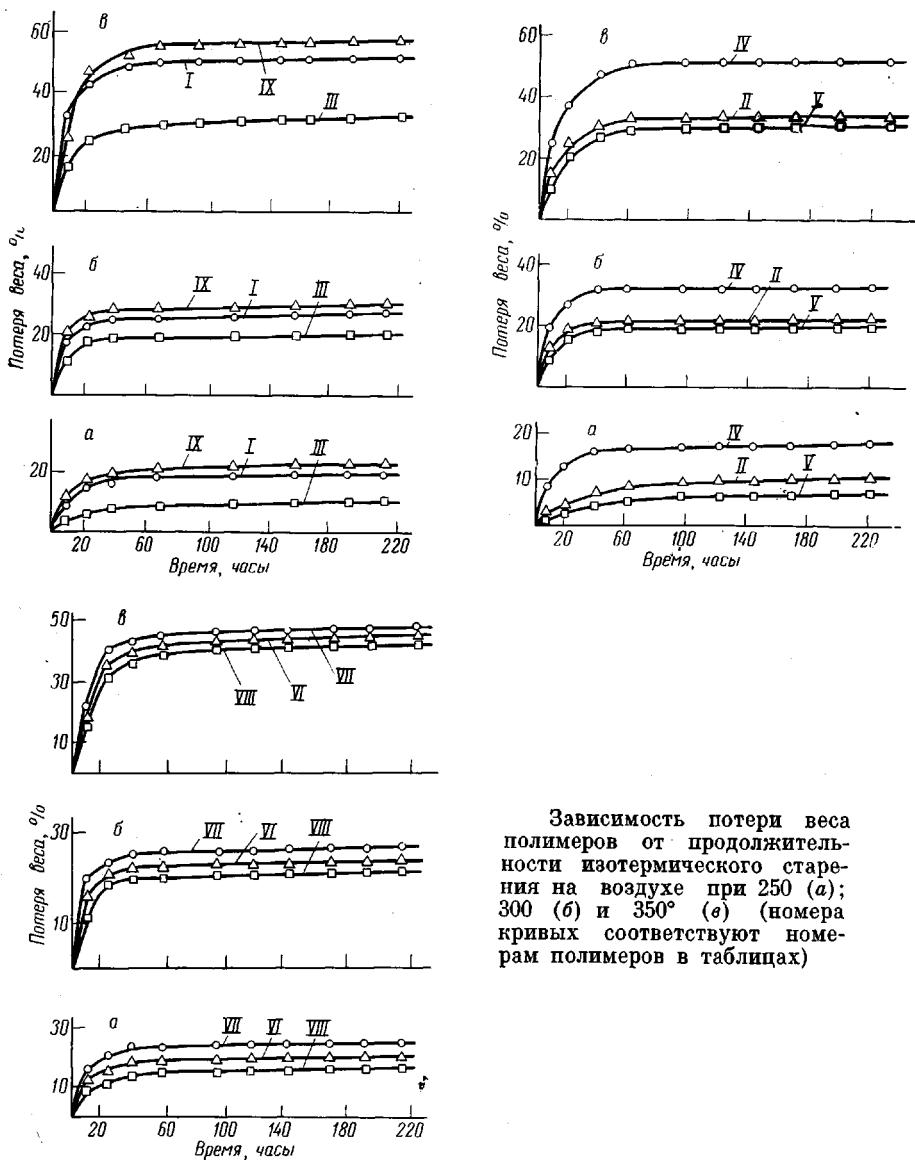
Настоящая работа предпринята с целью систематического изучения термической и термоокислительной стабильности полиорганокарбосилоксанов с различным обрамлением силоксановой цепи и различным содержанием винилсилоксанных звеньев, а также содержащих силалкановые звенья в основной цепи, в сравнении с полимерами, макромолекулы которых образованы только силоксанными звеньями.

Для исследования использовали полимеры на основе ВОС, имеющих следующие брутто-формулы элементарных звеньев:



где $R' = CH_3$; $R'' = C_6H_5$ (I–III); $R' = R'' = CH_3$ (IV); $R' = R'' = C_6H_5$ (V);





Зависимость потери веса полимеров от продолжительности изотермического старения на воздухе при 250 (а); 300 (б) и 350° (в) (номера кривых соответствуют номенклатурой полимеров в таблицах)

Соответствующие значения коэффициентов m , n , k и x , а также результаты анализа олигомеров I – IX приведены в табл. 1.

Термоокислительную стабильность полимеров изучали с помощью методов динамического ТГА* и длительного изотермического старения при 250, 300 и 350°.

Анализ кривых рисунка и данных табл. 1 позволяет сделать ряд выводов о термоокислительной устойчивости исследованных полимеров. В ряду ВОС, содержащих соответственно 30, 40 или 50 мол. % винилсилоксановых звеньев, наибольшей термоокислительной стабильностью обладает полимер III **, наименьшей — полимер I. Всем трем названным выше полимерам уступает по термической устойчивости полимер IX, полученный на основе олигомера, не имеющего в своем составе винилсилоксановых звеньев.

* Кривые ТГА получены Т. С. Бебчук.

** Здесь и далее обозначение номера полимера употребляется взамен слов «полимер, полученный отверждением соответствующего ВОС».

Таблица 1

Некоторые свойства олигомерных и полимерных силоксанов

Обозначение олигомера	Числовые значения коэффициентов				Функциональность мономерной смеси *	Свойства олигомеров		Результаты ТГА полимеров			
	m	n	k	x		мол. вес (эбулиостатически)	вязкость при 20°, спазы	продолжительность желатинизации **, мин.	температура начала процесса деструкции, °C	температура 20%-ной потери веса, °C	энергия активации процесса деструкции, ккал./моль
I	0,7	0,3	—	8,2	2,6	1030	225	10,25	180	465	16,5
II	0,6	0,4	—	9,0	2,8	1090	200	7,33	300	510	22,4
III	0,5	0,5	—	9,7	3,0	1120	168	3,16	350	580	24,6
IV	0,6	0,4	—	16,2	2,8	1360	112	2,10	260	425	14,7
V	0,6	0,4	—	7,6	2,8	1190	221	9,66	325	500	21,2
VI	—	—	1,0	10,8	2,6	1280	176	9,45	300	460	14,2
VII	—	—	2,0	11,4	2,6	1480	184	9,30	275	440	16,8
VIII	—	—	3,0	9,3	2,6	1236	191	8,85	325	485	24,0
IX	—	—	—	8,3	2,8	1078	1070	—	275	375	16,4

* Функциональность рассчитана с учетом функциональности метилвинилдихлорсилана, равной 4,0.

** Продолжительность желатинизации определяли на полимеризационной плитке при 150°, для олигомеров, содержащих 1 вес.% перекиси дикумила.

В ряду полимеров II, IV, V, полученных на основе ВОС с одним и тем же содержанием метилвинилсилоксанных звеньев и одинаковым содержанием различных звеньев (соответственно метилфенил-, диметил- или дифенилсилоксанных), наиболее устойчивым до 400–450° является полимер V, наименее – полимер IV.

Из рассмотрения брутто-формул элементарных звеньев олигомеров VI – VIII видно, что эти ВОС представляют собой, с одной стороны, аналоги I, у которого часть метилфенилсилоксанных звеньев заменена на тетраметилдисилалкановые, с другой стороны, аналоги полимера III, у которого на указанные выше звенья заменена часть метилвинилсилоксигрупп.

Эти три полимера имеют сходный характер термоокислительной деструкции (наиболее устойчивым является VIII с силтриметиленовыми звеньями в основной цепи) и занимают промежуточное положение между полимерами I и III, т. е. по термической устойчивости полимеры VI – VIII несколько уступают содержащему такое же количество метилфенилсилоксанных звеньев, но более сопротивляемому полимеру III и, наоборот, не уступают (в случае VIII даже несколько превосходят) полимеру I, содержащему одинаковое количество метилвинилсилоксанных звеньев.

Термическую стабильность полимеров I – IX изучали с помощью изотермического старения в вакууме и масс-спектрометрического анализа.

Масс-спектрометрический анализ продуктов термической деструкции проводили после выдержки образцов полимеров при 300, 350 и 400° в течение 16 час. (при каждой температуре) и остаточном давлении $2 \cdot 10^{-2}$ мм.

Термическая деструкция исследованного типа полимеров протекала по двум направлениям: 1) деструкция, вызванная отрывом органических радикалов от атомов кремния и 2) деструкция, связанная с перестройкой и разрушением молекулярных цепей. Данные масс-спектрометрического анализа продуктов деструкции полимеров I–IX приведены в табл. 2. Для оценки доли участия тех или иных компонентов, в общих весовых потерях была проведена количественная градуировка масс-спектрометра по бензо-

Таблица 2

Результаты масс-спектрометрического анализа продуктов термической деструкции полимеров

T, °C	Продукт деструкции	Количество продуктов деструкции, % от веса полимера								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
300	Метан	0,18	0,21	0,25		0,07	0,20	0,25	0,23	
	Бензол	8,20	6,62	4,25		6,11	4,25	4,10	4,17	
	Кремнийорганические соединения	0,25	0,23	0,25		0,24	2,65	3,55	1,46	
	Всего при 300°	8,63	7,06	4,75		6,42	7,10	7,90	5,86	
350	Метан	0,35	0,47	0,51	1,55	0,26	0,70	0,80	0,85	0,12
	Бензол	11,40	7,98	5,60	—	7,72	5,10	5,10	5,06	4,58
	Другие углеводороды	—	—	—	1,31	—	1,01	1,15	1,09	0,13
	Кремнийорганические соединения	0,49	0,37	0,26	6,99	0,36	2,91	4,24	1,73	18,79
	Всего при 350°	12,24	8,82	6,37	9,85	8,34	9,72	11,39	8,73	23,62
400	Метан	2,20	2,28	2,45	7,67	0,33	3,94	3,70	3,06	0,46
	Бензол	22,70	13,56	8,60	—	18,85	9,97	10,05	10,04	7,04
	Другие углеводороды	6,45	5,46	4,56	6,94	3,06	5,94	5,59	5,48	1,93
	Кремнийорганические соединения	1,86	1,76	1,60	15,49	1,61	4,95	7,94	1,87	24,68
	Всего при 400°	33,21	23,06	17,20	30,10	23,85	24,80	27,28	20,45	34,11

лу, метану, а также по основным циклическим продуктам, выделяющимся из полимеров в процессе термической деструкции.

Как и при термоокислительной, в процессе термической деструкции устойчивость полимеров при одном и том же содержании спивающих винильных групп сильно зависит от типа радикалов, обрамляющих силоксановую цепь (полимеры II, IV и V).

Термическая деструкция содержащего диметилсилоксановые звенья полимера IV протекает главным образом с образованием циклических кремнийорганических соединений, причем при температурах ниже 300° в основном образуется октаметилциклотетрасилоксан, а в интервале температур 300–400° – гексаметилциклогексилсилоксан. Суммарное количество циклических продуктов возрастает с 12,3% (к общему числу диметилсилоксизвеньев в полимере) при 300, до 18,4% – при 400°. Кроме циклических продуктов в масс-спектрах обнаружены также в небольших количествах низкомолекулярные линейные диметилсилоксаны, гексаметилдисилоксан и триметилгидроксисилан, образование которых связано, по-видимому, с отрывом от полимерной цепи при температуре деструкции концевых триметилсилильных групп.

Отрыв метильных радикалов, сопровождающийся захватом водорода от соседних органических радикалов [4], заметно протекает лишь при 400°. Доля метильных радикалов, прореагировавших при этой температуре, составляет 12,5% от их общего количества в полимере.

По масс-спектрам продуктов деструкции при 300–400° идентифицированы также в небольших количествах (1–1,5% при 300° и 2–2,5% при 400°) такие циклические продукты, как 2,2,5,5-тетраметил-1-окса-2,5-дициклогептантан (Ц-I) и 1,1,3,3,6,6-гексаметил-2,6-диокса-1,3,6-трициклогептантан (Ц-II).

Следует отметить, что на примере полимера IV ярко видно термостабилизирующее влияние винильных спивок. Так, исследованная для сравнения полидиметилсилоксановая жидкость примерно одинакового молекулярного веса в указанных выше условиях при 350–400° практически цело разлагалась на смесь гексаметилциклогексилсилоксана, октаметилциклотетрасилоксана, гексаметилдисилоксана, а также других низкомолекулярных соединений.

Термическая деструкция содержащего метилфенилсилоксановые звенья полимера II протекает в основном с отрывом фенильных радикалов от атомов кремния, захватом водорода от соседних органических радикалов и выделением свободного бензола. Количество последнего возрастает с 6,2% (от общего количества фенильных радикалов) при 300° до 28% при 400°. При этой температуре начинается также отрыв метильных радикалов, поэтому по масс-спектрам идентифицированы метан, а также толуол и ксиол, являющиеся продуктами рекомбинации метильных и фенильных радикалов. Кроме перечисленных соединений по масс-спектрам продуктов деструкции полимера II обнаружены в небольших количествах циклические диметил- и метилфенилсилоксаны, гексаметилдисилоксан и в микрокаличествах Ц-I и Ц-II. Но в общем разрыв основной силоксановой цепи с последующим замыканием в циклы в случае полимера II протекает менее интенсивно, чем в случае IV.

Термическая деструкция полимера V, содержащего дифенилсилоксановые звенья, протекает главным образом с отрывом фенильных радикалов. Однако количество выделившегося бензола при 300–350° меньше, чем в случае полимера II, что обусловлено, вероятно, стерическими факторами, более плотной упаковкой и меньшей подвижностью молекулярных цепей полимера V [5].

Таким образом, при переходе от полимера IV к II и далее к полимеру V подавляются процессы термической деструкции, связанные с разрушением силоксановых цепей и выделением кремнийсодержащих продуктов и возрастает вероятность протекания процессов, связанных с отрывом органических радикалов, обрамляющих силоксановые цепи.

Влияние количества этиленовых спивок на термическую стабильность хорошо прослеживается в ряду полимеров I–III. Как видно из табл. 2, менее спитый полимер I, содержащий 30 мол.% метилвинилсилоксановых звеньев в составе исходного олигомера, имеет более высокие общие потери веса в сравнении с более спитым полимером II и особенно полимером III (50 мол.% метилвинилсилоксановых звеньев).

Продукты деструкции всех этих полимеров состоят, как видно из табл. 2, в основном из бензола и небольших количеств метана и кремнийсодержащих соединений. Последние состоят из гексаметилдисилоксана, триметилтиофенилциклотрисилоксана и циклов Ц-I и Ц-II. При 400° появляются также толуол и ксиол и в микроколичествах этан и этилен. Последние четыре соединения в табл. 2 объединены в группу «другие углеводороды».

Полимер IX, имеющий высокую функциональность исходной мономерной смеси (2,8) и макромолекулы, образованные только связями Si—O—Si, теряет в весе не только больше, чем обладающий одинаковой с ним функциональностью полимер II, но и больше, чем полимер I с функциональностью мономерной смеси 2,6. Это, вероятно, связано с тем, что связи C—C более эффективно структурируют полимер в сравнении со связями Si—O—Si, при формировании которых значительная доля функциональности исходных реагентов расходуется на циклообразование. Обращает на себя внимание тот факт, что при приблизительно одинаковых общих потерях веса у полимеров I и IX при 400° (33,21 и 34,11% соответственно), большую часть потерь веса последнего составляют кремнийсодержащие продукты (24,68%), в то время как на долю бензола приходится 7,04%. У полимера I, наоборот, доля бензола составляет 22,7%, а кремнийорганические соединения только 1,86%.

Влияние этиленовых мостиков между атомами кремния на термическую устойчивость легко проследить на примере полимеров VI–VIII.

Помимо радикальной деструкции, которая носит тот же характер, что и для описанных выше, в случае этих полимеров происходит более или менее интенсивное разрушение основной цепи с последующей циклизацией отрывающихся осколков. Вплоть до 400° это разрушение протекает в ос-

новном по Si—O—Si-, а не по Si—(CH₂)_k—Si-связям. В масс-спектрах продуктов термической деструкции полимеров VI—VIII наблюдается набор циклических продуктов, состоящих из звеньев, характерных для структуры каждого полимера. В случае полимера VI такими циклами являются: 2,2,4,4,6,6-гексаметил-2,4,6-трисилациклогексан (Ц-III); 2,2,4,4,6,6-гексаметил-1-окса-2,4,6-трисилациклогексан (Ц-IV); 2,2,4,4,6,6-гексаметил-1,3-диокса-2,4,6-трисилациклогексан (Ц-V); гексаметилциклотрисилоксан (Ц-VI) и в микроколичествах соединения Ц-I и Ц-II.

В продуктах деструкции полимера VII содержатся главным образом циклические соединения Ц-I, Ц-II, 1,1,4,4-тетраметил-1,4-дисилациклогексан (Ц-VIII), а при температуре 400° к ним добавляется также Ц-VI.

Кремнийсодержащие продукты деструкции полимера VIII состоят в основном из 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-2,6-дисилациклогексана (Ц-VII) и небольших количеств Ц-I, Ц-II и Ц-VI (при 400°).

В табл. 3 приведены схемы фрагментации под действием электронного удара циклов, наиболее характерных для соответствующих типов полимеров. С ростом температуры доля силметиленовых (этиленовых, пропиленовых) звеньев в циклах уменьшается и увеличивается доля силоксановых звеньев. При 400° в масс-спектрах наблюдаются преимущественно силоксановые циклы.

Углеводородный состав продуктов деструкции полимеров VI—VIII и качественно и количественно примерно соответствует составу продуктов деструкции полимера III.

Из рассмотренных трех полимеров, судя по масс-спектрометрическим данным, наибольшей термической устойчивостью, как и в случае термоокислительной деструкции, обладает полимер VIII. В порядке убывания термической стабильности эти полимеры располагаются в ряд: VIII > VI > VII.

Следует отметить, что образование циклических продуктов типа Ц-I и Ц-II при термической деструкции полимеров I—VIII обусловлено, по-видимому, наличием винильных групп, связанных с атомами кремния, и является следствием сложных перегруппировок, происходящих с участием этих групп при высоких температурах. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что образование подобных циклов не зарегистрировано в не содержащем винильных связей полимере IX, а также в исследованной для сравнения указанной выше полидиметилсиликсановой жидкости.

Представляло определенный интерес произвести оценку термической и термоокислительной стабильности рассмотренных полимеров путем сравнения общих потерь веса и доли кремния в последних. С этой целью образцы полимеров были подвергнуты термическому (в вакууме) и термоокислительному (на воздухе) старению в течение 12 суток при 300°. Из рассмотрения данных табл. 4 можно сделать вывод, что термическая устойчивость полимеров I—VIII в вакууме выше, чем на воздухе, причем как по общим потерям веса, так и по потерям кремния. Исключение составляет только полимер IV, у которого потери кремния в вакууме и на воздухе примерно одинаковы.

Полимер IX, в отличие от рассмотренных выше, имеет примерно одинаковую термическую устойчивость как в вакууме, так и на воздухе, однако, если в последнем случае потери кремния сравнительно невелики (10%), то в вакууме они достигают 23,6%. В порядке убывания термической стабильности в вакууме, если судить по общим потерям веса, все исследованные полимеры располагаются в ряд: III > VIII > V > II > VI > VII > I > IV > IX; при термическом старении на воздухе аналогичный ряд будет выглядеть несколько иначе: III > V > II > VIII > VI > VII > I > IX > IV.

Как видно из рассмотрения этих рядов, наибольшей термической устойчивостью обладают более спиртовые полимеры, содержащие метилфенил-

Таблица 3

Циклические продукты деструкции полимеров и схемы их фрагментации под действием электронного удара

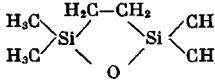
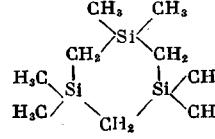
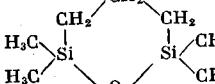
Цикл, №	Строение цикла	Схема распада однозарядных ионов
II-I	 $(CH_3)_4Si_2O(CH_2)_2^+$ 160 (6)	$\xrightarrow{CH_3} C_3H_9Si_2O(CH_2)_2^+ \quad 145 (100)$ $\xrightarrow{C_2H_4} C_4H_{12}Si_2O^+ \quad 132 (3)$ $\xrightarrow{CH_2} C_3H_{11}Si_2O^+ \quad 131 (7)$ $\xrightarrow{C_2H_4} C_3H_9Si_2O^+ \quad 117 (85)$ $\xrightarrow{CH_2} C_2H_7Si_2O^+ \quad 103 (15)$ $\xrightarrow{SiO} C_3H_8Si^+ \quad 73 (25)$ $\xrightarrow{CH_3} C_2H_6Si^+ \quad 59 (13)$
II-III	 $(CH_3)_6Si_3(CH_2)_3^+$ 216 (0,1)	$\xrightarrow{CH_3} C_4H_{11}Si_3(CH_2)_3^+ \quad 185 (12)$ $\xrightarrow{C_2H_4} C_2H_7Si_3(CH_2)_3^+ \quad 157 (3)$ $\xrightarrow{CH_2} C_4H_{13}Si_3(CH_2)_3^+ \quad 187 (4)$ $\xrightarrow{CH_4} C_3H_9Si_3(CH_2)_3^+ \quad 171 (5,5)$ $\xrightarrow{C_2H_6} C_3H_9Si_2(CH_2)_2^+ \quad 129 (3)$ $\xrightarrow{SiCH_3} C_3H_9Si_2(CH_2)_2^+ \quad 129 (3)$
II-VII	 $(CH_3)_4Si_2O(CH_2)_3^+$ 174 (5)	$\xrightarrow{C_2H_4} C_4H_{11}Si_2O^+ \quad 131 (60)$ $\xrightarrow{CH_3} C_3H_9Si_2O(CH_2)_3^+ \quad 159 (100)$ $\xrightarrow{CH_2} C_3H_9Si_2O^+ \quad 117 (20)$ $\xrightarrow{CH_4} C_2H_7Si_2O^+ \quad 103 (12)$ $\xrightarrow{C_2H_3} C_4H_{13}Si_2O^+ \quad 133 (25)$ $\xrightarrow{CH_2} C_3H_{11}Si_2O^+ \quad 119 (15)$ $\xrightarrow{CH_2} C_2H_9Si_2O^+ \quad 105 (7)$

Таблица 4

Элементный состав и потери веса полимеров

Полимер	Найдено в исходном полимере, %			Продукт после термообработки в вакууме						Продукт после термообработки на воздухе					
				найдено, %			потеря веса, %	потеря кремния, %	найдено, %			потеря веса, %	потеря кремния, %		
	C	Si	C/Si	C	Si	C/Si			C	Si	C/Si				
I	56,98	23,21	2,46	53,87	24,03	2,24	12,3	9,0	45,64	28,41	1,63	28,3	12,1		
II	55,09	24,60	2,24	52,06	25,44	2,01	10,1	6,9	45,43	29,27	1,54	24,1	9,8		
III	53,37	25,64	2,08	50,70	26,41	1,92	7,0	3,9	44,19	30,41	1,45	21,9	7,4		
IV	36,66	35,29	1,04	35,42	33,41	1,06	12,5	17,0	24,52	44,89	0,55	34,2	16,1		
V	64,98	18,66	3,48	62,89	19,18	3,29	9,7	7,0	59,21	21,62	2,72	22,4	9,6		
VI	52,36	27,58	1,90	50,77	27,91	1,83	10,8	9,8	40,19	33,83	1,19	27,2	10,9		
VII	53,13	27,01	1,97	51,35	27,38	1,88	11,9	10,7	40,48	33,19	1,26	28,1	11,5		
VIII	53,77	26,42	2,03	51,96	26,19	1,98	8,1	8,7	42,35	31,79	1,33	25,4	10,2		
IX	56,73	21,99	2,58	49,11	23,76	2,07	29,0	23,6	38,76	28,70	1,35	31,4	10,0		

Таблица 5

Исходные мономеры и некоторые свойства ВОС

Олиго- мер	Состав мономерной смеси *, мол. %								Бромное число, %		Содержа- ние ОН-группы, %
	МФ	МВ	M ₂	Φ ₂	Φ ₁	М	Э	П	вычи- слено	найдено	
I	70	30	—	—	—	—	—	—	38,31	38,76	0,24
II	60	40	—	—	—	—	—	—	53,21	53,54	0,18
III	50	50	—	—	—	—	—	—	69,40	59,38	0,16
IV	—	40	60	—	—	—	—	—	76,51	76,58	0,11
V	—	40	—	60	—	—	—	—	40,58	40,86	0,28
VI	50	30	—	—	—	20	—	—	37,70	37,74	0,14
VII	50	30	—	—	—	—	20	—	36,92	37,01	0,19
VIII	50	30	—	—	—	—	—	20	36,11	36,08	0,17
IX	20	—	—	—	80	—	—	—	—	—	0,34

* МВ — метилвинилдихлорсилан, МФ — метилфенилдихлорсилан, M₂ — диметилдихлорсилан, Φ₂ — дифенилдихлорсилан, Φ₁ — фенилтрихлорсилан, М — бис-(дихлорметилсилил)метан, Э — бис-(дихлорметилсилил)этан, П — бис-(дихлорметилсилил)пропан.

силоксановые (II, III) или дифенилсилоксановые (V) звенья, а также полимер VIII с силотриметиленовыми звеньями. Наименьшую термическую стабильность имеют полимер IV с диметилсилоксановыми звеньями и полимер IX, не содержащий винилсилоксановых звеньев.

Таким образом, спшивание силоксановых цепей углерод-углеродными связями способствует увеличению термической стабильности полимеров и подавлению процессов, связанных с деструкцией силоксановых цепей и выделением кремнийсодержащих продуктов.

Экспериментальная часть

Синтез исходных олигомеров. ВОС I—IX получали по методике [1] путем гидролитической сополиконденсации соответствующих органохлорсиланов при 60—70° в кислой среде, с последующей каталитической перегруппировкой продуктов согидролиза при 80—90° в течение 8—10 час. в присутствии в качестве катализатора 0,5 вес. ч. KOH (10%-ный раствор в этаноле) и вакуумной отгонкой растворителя и низкокипящих продуктов до 150°. Загрузка органохлорсиланов на гидролиз во всех случаях составляла 300, толуола — 300 и воды — 600 г. Для блокировки остаточных гидроксильных групп во все мономерные смеси добавляли триметилхлорсилан в количестве 5 мол.%; соотношения остальных органохлорсиланов и некоторые свойства полученных ВОС приведены в табл. 5; кроме того, часть свойств ВОС приведена в табл. 1 и 4.

Синтез и исследования полимеров. Для исследований использовали образцы полимеров, полученных отверждением навесок соответствующих ВОС, содержащих в качестве инициатора полимеризации перекись дикумила (1 вес. ч.), по ступенчатому режиму: 125° — 4 часа, 150° — 1 час и 200° — 4 часа. Полученные образцы измельчали и просеивали.

Термогравиметрические исследования и изотермическое старение образцов на воздухе проводили по методикам [1, 2, 6].

Масс-спектрометрический анализ осуществляли на приборе МИ-1305 с термостатированной системой напуска при условиях, обеспечивающих молекулярное падение образца в ионный источник. Величина ионизирующего напряжения 70 эв, ток эмиссии 1,5 а, температура источника и системы напуска 250°.

Изотермическое старение образцов в вакууме осуществляли в стеклянных ампулах, запаянных при разряжении порядка 2·10⁻² мм. Навеска образцов составляла 1 ± 0,0001 г. Измерения проводили на трех параллельных образцах. После старения при соответствующей температуре ампулы подпайивали к системе напуска масс-спектрометра и нагревали до температуры опыта.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
9 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Северный, С. Р. Нанушьян, М. Б. Фромберг, А. С. Черничкина, Т. С. Бебчук, Л. Н. Волкова, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2244.
2. В. В. Северный, С. Р. Нанушьян, М. Б. Фромберг, А. С. Черничкина, Т. С. Бебчук, Г. И. Пашинцева, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., Б12, 512, 1970.
3. С. Р. Нанушьян, Электротехнич. пром-сть, 1969, вып. 339, 4.
4. G. P. Schulman, J. Polymer Sci., B3, 2113, 1965.
5. T. H. Thomas, T. C. Kendrick, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1823, 1970.
6. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Т. С. Бебчук, Г. Е. Голубков, Г. И. Пашинцева, Высокомолек. соед., А9, 2025, 1967.