

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

*A. L. Коварский, С. М. Межиковский, Р. М. Асеева,
A. M. Вассерман, A. A. Берлин*

При термоокислительном старении полиоргансилоксанов (ПОС) доминируют три типа реакций: окисление углеводородных радикалов, деполимеризация и структурирование [1–8].

Эти реакции находятся в сложной взаимосвязи. Окисление, например, приводит к образованию дополнительных центров, инициирующих деполимеризацию, и увеличивает тем самым скорость образования летучих продуктов [3]. Деполимеризация, так же как и окисление, сопровождается структурированием, что в свою очередь вызывает понижение скорости весовых потерь [1, 6].

Представляло интерес исследовать с помощью метода парамагнитного зонда (ПМЗ) [9] поведение ПОС-эластомеров при нагревании на воздухе в широком интервале температур (25–600°) и рассмотреть влияние высокодисперсного кремнеземного наполнителя на старение полимеров.

Объекты и методика эксперимента

Объектами исследования служили метилвинилсилоксановые каучуки с гидроксильными (СКТВ) и триметилсилильными (СКТВ-Б) концевыми группами. В качестве наполнителя использовали белую сажу У-333. Подробно объекты охарактеризованы в [4, 10, 11].

Термограммы и кривые ТГА снимали на дериватографе при нагревании на воздухе или в атмосфере инертного газа. Скорость подъема температуры во всех опытах — 3 + 0,1 град/мин. Эталонный материал для ДТА — Al_2O_3 .

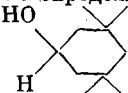
Молекулярный вес ПОС определяли вискозиметрически в толуоле.

Таблица 1

Изменение состава СКТВ при нагревании

Нагревание до температуры, °C	Найдено, %			Si : C	Нагревание до температуры, °C	Найдено, %			Si : C	
	C	H	Si			C	H	Si		
Исходный	32,5	8,5	37,9	0,496		430	23,5	6,7	38,4	0,694
	32,7	9,6	37,9	0,495		450	19,2	5,6	39,5	0,877
	30,6	6,2	38,5	0,536		600	0,8	1,6	42,4	23
	29,6	7,6	38,4	0,554						

Исследование изменения молекулярной подвижности полимеров при старении осуществляли методом ПМЗ [9], основанным на изучении частот вращения ν стабильного радикала-зонда, которые определяются подвижностью матрицы. В качестве

зонда использовали радикал  . Частоту вращения зонда определяли аналогично [9]; ошибка в определении ν составляла 10%.

Нагревание образцов прерывали при температурах, адекватных точкам перегиба на кривой ДТА (рис. 1). Образцы быстро охлаждали, в них вводили стабильный радикал-зонд и определяли ν .

Результаты и их обсуждение

При анализе дериватограмм ПОС-эластомера было установлено [4], что в условиях неизотермического режима нагревания на воздухе активное взаимодействие кислорода с СКТВ начинается при $\sim 300^\circ$. Этой же температуре соответствует начало интенсивной потери в весе. Как видно из рис. 1, кривая ДТА, которая до 300° характеризуется монотонным возрастанием эндотермического эффекта, при дальнейшем повышении температуры резко переходит в область экзотермии. Можно полагать, что экзотермический пик в области $300-340^\circ$ обусловлен окислением органических радикалов и последующим структурированием макромолекул, так как при нагревании СКТВ в инертной атмосфере данный пик не обнаружен.

Об интенсивном окислении СКТВ при температуре выше 300° свидетельствуют также результаты элементного анализа нелетучего полимерного остатка (табл. 1).

Результаты, полученные при оценке средневязкостного молекулярного веса и частот вращения зонда в исходном и предварительно прогретых до определенной температуры образцах СКТВ (табл. 2), свидетельствуют о том, что в низкотемпературной области в линейном полидиметилвинилсилоксане происходят существенные трансформации. Действительно, у образцов, нагревание которых прерывали до температуры начала разложения $T_{\text{н.р.}}$ 250 и 300° , наблюдается увеличение молекулярной подвижности по сравнению с исходной, тогда как ν зонда в образце, нагретом до 330° , уменьшается. При этом молекулярный вес образцов,

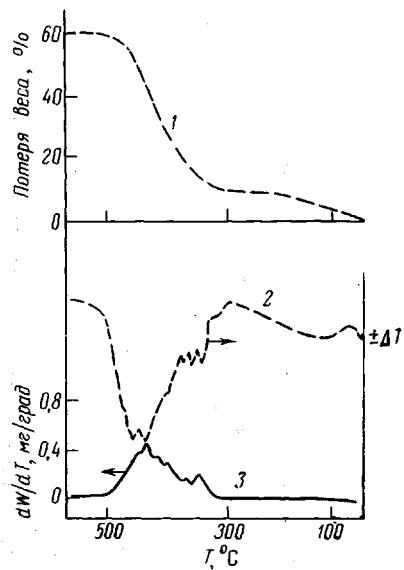


Рис. 1. Кривые ТГА (1), ДТА (2) и ДТГ (3) СКТВ при скорости нагревания на воздухе 3 град/мин

Изменение ν и M_v образцов ПОС при нагревании
(Температура записи спектров 25° ; исходные образцы: СКТВ — $\nu = 6,4 \cdot 10^9$,
 $M_v = 5,25 \cdot 10^6$; СКТВ-Б — $\nu = 5,9 \cdot 10^9$, $M_v = 4,46 \cdot 10^{-5}$)

ПОС	$\nu \cdot 10^{-9}$ (сек $^{-1}$) при нагревании до температур, $^\circ\text{C}$			$M_v \cdot 10^{-6}$ при температурах, $^\circ\text{C}$			Потеря веса (%) при температурах, $^\circ\text{C}$		
	250	300	330	250	300	330	250	300	330
СКТВ	13	9,5	1,5 *	4,57	4,07	и. р **	5	6,5	8
СКТВ-Б	13	11	2,0 *	—	—	и. р	2	3	3,5

* При 325° . ** и. р. — не растворяется.

прогретых до 250 и 300° , также меньше исходного. Образец, прогретый до 330° , частично потерял растворимость; он покрыт жесткой, но еще не хрупкой пленкой.

Поведение ПОС-эластомеров при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере различно. ПОС после нагревания до 300° в атмосфере кислорода сохраняют растворимость, тогда как при нагревании в атмосфере инертного газа СКТВ и СКТВ-Б становятся частично нерастворимыми, и наблюдается уменьшение ν .

Структурирование полидиметилвинилсилоксанов в инертной атмосфере в низкотемпературной области протекает, по-видимому, с участием двойных связей винильных групп, так как образец СКТ в аналогичных условиях испытания остается растворимым. Все эти факты дают основание считать, что именно кислород принимает участие в образовании центров, способствующих разрыву цепи и деполимеризации.

Введение 50 вес. % кремнеземного наполнителя не меняет качественный характер наблюдаемой картины. Для исходного наполненного каучука

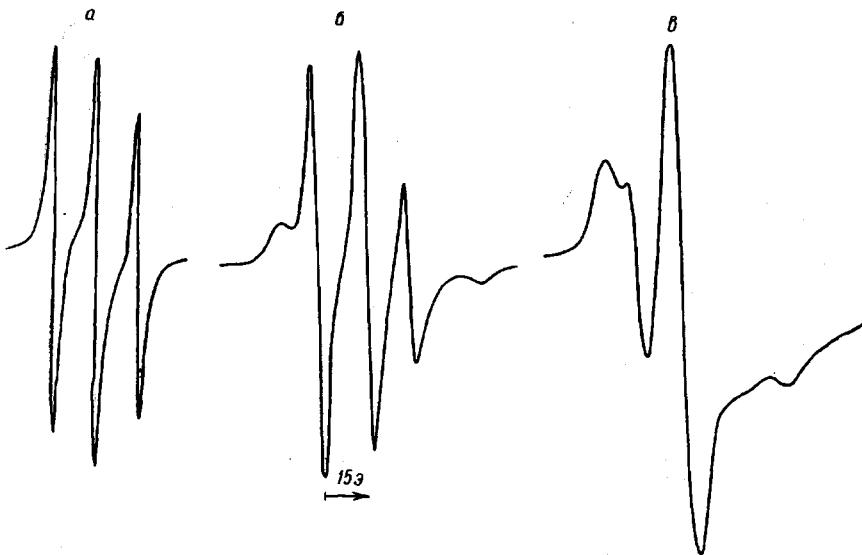


Рис. 2. Спектры ЭПР радикала-зонда при 25° в образцах СКТВ, подвергнутых старению при 300° (а), 390° (б) и 500° (в)

СКТВ $\nu = 3,2 \cdot 10^9$ сек $^{-1}$; после нагревания до 260° $\nu = 7,7 \cdot 10^9$, до 320° — $6,4 \cdot 10^9$ и до 360° — $3,8 \cdot 10^9$ сек $^{-1}$. Нагревание образцов СКТВ, наполненных белой сажей У-333, вплоть до температуры начала интенсивных потерь в весе (при введении 50 вес. ч. наполнителя $T_{\text{н.р.}}$ смешается до 350—360° [10]), вызывает увеличение молекулярной подвижности системы. При этом так же, как и в случае ненаполненного каучука, зависимость ν от температуры проходит через максимум.

Спектры ЭПР радикалов-зонда в образцах полимера, состаренных в разных температурных интервалах, заметно отличаются (рис. 2). Если старение в низкотемпературной области приводит к образованию однородной системы (рис. 2, а), то при высоких температурах (330—480°) полимер становится неоднородным (рис. 2, б): наряду с радикалами с $\nu \approx 10^{10}$ сек $^{-1}$ присутствуют радикалы, частота вращения которых $\leq 10^7$ сек $^{-1}$. (Аналогичные спектры наблюдали ранее при исследовании неоднородных систем [2].) Дальнейший подъем температуры приводит к образованию столь жесткой структуры, что $\nu \leq 10^7$ сек $^{-1}$ * (рис. 2, в).

Как видно из рис. 3, по мере старения образца ν проходит через экстремумы. Уже начиная с 330°, частота вращения радикала в подвергнутом нагреванию образце в 3—3,5 раза ниже, чем в исходном, и продолжает падать вплоть до 370—380°. В дальнейшем она несколько увеличивается, но после достижения 420° вновь начинает уменьшаться, причем настолько, что у образцов, прогретых до 500° и выше, $\nu \leq 10^7$ сек $^{-1}$.

Эта сложная картина может быть качественно объяснена следующим образом: в ходе термоокислительного старения полимера протекает струк-

* $\nu \approx 10^7$ сек $^{-1}$ — нижняя частотная граница метода ПМЗ.

турирование и образуется жесткая сетка, густота которой нарастает с увеличением температуры, что соответствует уменьшению v . По температурному интервалу это изменение v отвечает второму этапу термоокислительной деструкции, определенному по термогравиметрическим данным (310—365°) [4].

Однако по мере нарастания температуры, наряду с протекающими реакциями структурирования, увеличивается число актов разрушения сетки (разрыв связей Si—O), что влечет за собой повышение подвижности зонда в полимерной матрице и вызывает соответственно подъем на кривой I

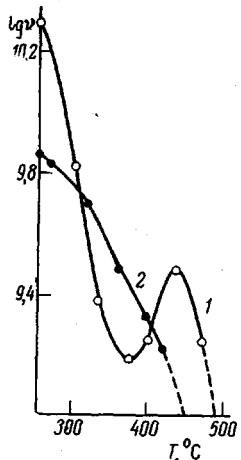


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\lg v$ от температуры старения ненаполненного (1) и содержащего 50 вес. ч. белой сажи СКТВ (2). Температура записи спектров 25°

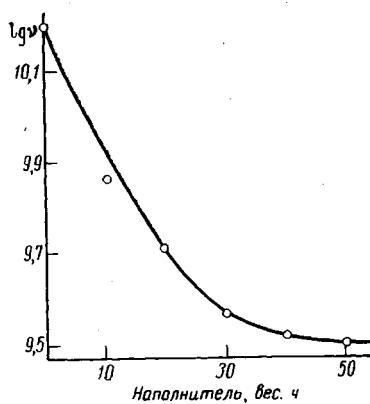


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg v$ от концентрации наполнителя. Температура записи спектров 40°

рис. 3. Эта восходящая ветвь соответствует третьему этапу деструкции СКТВ, который характеризуется более высоким значением расчетной величины эффективной энергии активации, чем предыдущий (по данным [4] он протекает в интервале 375—410°).

Следует отметить, что окисление полимера при этих температурах еще не завершено. Как видно из табл. 2, в остатке сохраняется ~23,5% углерода. В дальнейшем окисление идет более интенсивно и в конечном счете образуется структура, близкая к кремнеземной. Естественно, что по мере накопления кремнеземных фрагментов суммарная жесткость полимера возрастает. Это отражается на уменьшении частоты вращения радикала-зонда (рис. 3).

При введении наполнителя, при 360° и выше v монотонно уменьшается (кривая 2, рис. 3). Этого и следовало ожидать, поскольку наполнитель замедляет окисление органических радикалов и способен инициировать деструкцию связи Si—O [10, 13]. В области 300—370°, где у исходного СКТВ наиболее интенсивно протекает структурирование (рис. 3, кривая 1), у наполненной композиции процессы окисления заторможены [10].

Как видно из рис. 4, при увеличении количества введенного кремнеземного наполнителя v радикала зонда вначале уменьшается и практически «запределяется» при содержании 30—35 вес. ч. белой сажи У-333 на 100 вес. ч. СКТВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Р. Н. Милс, Ф. Льюис, Силиконы, «Химия», 1964.
3. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, Высокомолек. соед., 3, 1054, 1961; Докл. АН СССР, 149, 600, 1963.
4. С. М. Межиковский, Р. М. Асеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 1416, 1973.
5. Т. Н. Балышкова, В. В. Родз, Успехи химии, 38, 662, 1969.
6. К. А. Андрианов, В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., А11, 2030, 1969.
7. W. Lewis, J. Polymer Sci., 33, 153, 1958; 37, 425, 1959.
8. Ф. А. Галил-Оглы, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 13, 28, 1968.
9. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., А10, 1930, 1968.
10. Р. М. Асеева, А. А. Берлин, С. М. Межиковский, Международная конференция по превращениям в полимерах, Братислава, 1971.
11. Р. М. Асеева, С. М. Межиковский, А. А. Холодовская, О. Г. Сельская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 1868, 1973.
12. А. Л. Коварский, С. Н. Аркина, А. М. Вассерман, Высокомолек. соед., Б12, 38, 1970.
13. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, Докл. АН СССР, 160, 125, 1965.

УДК 541.64:536.4:543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА С ПОМОЩЬЮ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕВЫХ ГРУПП МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*В. И. Диндайн, Л. В. Гончаров, И. С. Филатов,
Б. И. Юдин*

Известно, что блокировка концевых OH-групп в макромолекулах полифениленоксида (ПФО) (алкилированием, ацетилированием и т. д.) способствует повышению термостойкости ПФО [1].

Поэтому применение методов, позволяющих количественно оценивать концентрацию концевых OH-групп в ходе термоокислительной деструкции ПФО, представляет интерес для понимания механизма термоокислительных реакций.

ПФО синтезировали по методике [2]; молекулярный вес его, определенный вискозиметрически [3], составлял 12 000—20 000. Блокировку концевых групп осуществляли ацетилированием при реакции с уксусным ангидридом [4].

Для получения ИК-спектров полимер растворяли в CCl_4 (концентрация ПФО в растворе 0,84 вес. %, толщина кюветы 20 мм). При этих условиях в ИК-спектре непрогретого на воздухе ПФО наблюдается узкая полоса поглощения валентных колебаний концевых (фенольных) OH-групп при 3615 см^{-1} (рис. 1, кривая 1); в ацетилированном полимере эта полоса отсутствует (кривая 3). При прогреве порошка ПФО на воздухе интенсивность этой полосы возрастает, что указывает на возникновение новых концевых OH-групп в ходе термоокислительной деструкции полимера.

Как видно из рис. 2, прогрев на воздухе ацетилированного ПФО при 200° сопровождается значительно меньшим ростом концентрации концевых OH-групп и характеристической вязкости бензольного раствора поли-