

но, что характер изменения кривой  $I$ , подобно модулю упругости системы, может быть различен и зависит от времени выдержки и температуры дополнительного нагрева.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для систем с незавершенным процессом структурирования изменение модуля упругости и коэффициентов объемного расширения имеют кинетический характер, что обуславливает различие деформационных и других свойств, определяя в конечном итоге степень приближения пространственно-структурированного полимера к равновесному состоянию.

Поступила в редакцию  
11 IX 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Чернин, Высокомолек. соед., *B11*, 757, 1969.
2. И. З. Чернин, Высокомолек. соед., *A13*, 2161, 1971.
3. И. З. Чернин, Высокомолек. соед., *B13*, 502, 1971.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
5. И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 4, 27.
6. М. М. Резниковский, Химич. наука и пром-сть, 1959, № 1, 87.

УДК 541(64+24) : 547.1'128

### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСИЛОКСАНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

*К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова,  
Н. В. Перцова, Т. А. Ларина, Т. Н. Балыкова*

Ранее было показано, что одной из причин изменения  $[\eta]$  и МВР при низкотемпературной деструкции является присутствие в макромолекулах полидиметилсилоxана (ПДМС) активных концевых групп  $-ONa$  и  $-OH$  [1]. Согласно данным [2], при проведении ТГА в вакууме можно выделить три этапа термического превращения макромолекул ПДМС: при  $\sim 300^\circ$  – разрыв связи  $Si-O$  в результате взаимодействия групп  $-OH$  и  $-ONa$  с основной цепью макромолекул;  $\sim 350^\circ$  – разрыв связи  $Si-C$  (при этом наблюдается сшивание макромолекул полимера, а концентрация групп  $OH$  уменьшается);  $\sim 400^\circ$  – деполимеризация, обусловленная термическим разрывом связей  $Si-O$  и  $Si-C$ .

В [3] проведена оценка сравнительной устойчивости в условиях термического гидролиза связей  $Si-O$  и  $Si-C$  в зависимости от природы заместителя у атома кремния. Показано, что через 120 мин. прогревания в вакууме при  $350^\circ$  отношение числа разрыва связей  $Si-O/Si-C=10,5$  для гексадиметилсилоxана и  $Si-O/Si-C=1$  для гексадиметилдифенилсилоxана, у которого одна метильная группа замещена на фенильную. Таким образом, наличие фенильных заместителей у атома кремния оказывает стабилизирующее влияние в отношении реакции гидролиза основной цепи.

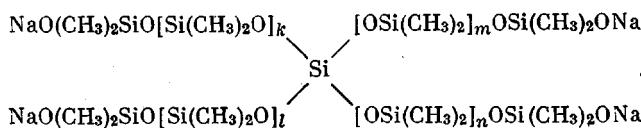
Приведенные данные характеризуют процессы, развивающиеся в ПДМС при температурах выше  $300^\circ$ . Однако изменение  $[\eta]$  и МВР ПДМС наблюдается и при более низких температурах, когда еще нет ощутимых потерь в весе [1]. Было высказано предположение о причинах, влияющих на скорость и характер изменения  $[\eta]$  и МВР.

Цель настоящего исследования – изучение изменения  $[\eta]$  и МВР полисилоxанов различной структуры при низкотемпературной деструкции (до  $300^\circ$ ). На основании полученных данных проведен анализ развивающихся при температуре ниже  $300^\circ$  процессов с привлечением имеющихся в литературе данных о химических процессах, протекающих при температурах выше  $300^\circ$ , поскольку очевидно, что изменение молекулярно-весо-

вых характеристик фиксирует начало этих процессов раньше, чем такие данные, как потеря в весе и гелеобразование. В работе рассмотрено изменение  $[\eta]$  и МВР ПДМС линейной и звездной структуры, полиметилфенилсилоксанов (ПМФС) и полидиметилдифенилсилоксанов (ПДМДФС) при прогревании в изотермических условиях в вакууме в интервале температур 50–360°. Проведена сравнительная оценка изменения  $[\eta]$  и параметров МВР полисилоксанов, полученных на щелочных и лабильных аммониевых инициаторах.

## **Экспериментальная часть**

Для исследования использовали линейный ПДМС, полученный полимеризацией октаметилициклотетрасилоксана (ОМПТС) на инициаторах  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO} \cdot [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{ON}(\text{CH}_3)_4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]\text{ONa}$  и звездный ПДМС, полученный полимеризацией ОМПТС на инициаторе



Кроме того, изучали линейный ПМФС, полученный полимеризацией 1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана на инициаторе  $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{SiO}]_n(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiON}(\text{CH}_3)_4$ , и линейный ПДМДФС полученный сополимеризацией ОМПСи с ОФПТС (соотношение Ме : Ph = 8 : 2; 7 : 3; 6 : 4; 5 : 5) на инициаторе  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OK}]_2$ .

Перед прогреванием образцов в изотермических условиях в вакууме  $10^{-3}$  тор из каждого полимера удаляли остатки инициатора и активные концевые группы, переосаждением из бензольного раствора метанолом с добавлением пиридина и триметилхлорсилана [1].

Образцы прогревали 1 час при 50, 70, 120, 170, 200, 240 и 360° и при 200° — 1, 3 и 5 час. Температура 200° — наивысшая, при которой не наблюдаются потери в весе, а параметры  $[\eta]$  и  $M_w/M_n$  меняются. Значение  $[\eta]$ ,  $M_w$  и кривые распределения по молекулярным весам устанавливали, используя методику [1].

## Результаты и их обсуждение

Как было показано в [1], при термической обработке линейных полисилоксанов, даже в отсутствие инициатора реакции и активных концевых групп, происходит изменение вязкостных и МВР-параметров значительно ниже температуры начала потери в весе (до  $\sim 200^\circ$ ). Было высказано предположение, что в полисилоксанах, полученных на щелочных инициаторах, не удается полностью удалить активные концевые группы. Вследствие этого, как будет видно из дальнейшего, природа инициатора может существенно влиять на характер идущих при термолизе процессов, даже если приняты меры для тщательного удаления инициатора из полимера и блокирования концевых активных групп в макромолекулах. Поэтому, например, при прогревании ПДМС, полученного на натриевых инициаторах, падение значения  $[\eta]$  (до  $200^\circ$ ) обусловлено, как мы показали ранее, взаимодействием активных групп со связью Si—O макромолекул. Для ПДМС, полученного на аммонийном инициаторе, аналогичного участка, соответствующего падению  $[\eta]$ , не наблюдали (рис. 1, а, кривая 3), так как аммонийный инициатор полностью удаляется из полимера.

Функциональность ПДМС также оказывает влияние на его термическое поведение. Как видно из рис. 1, у ПДМС, полученного на монофункциональном натриевом инициаторе (как и у всех в дальнейшем рассмотренных полисилоксанов, инициатор реакции удален, активные концевые группы блокированы), наблюдается незначительное падение значения  $[\eta]$  и рост  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  во всем диапазоне температур ( $180\text{--}350^\circ$ ), что обусловлено взаимодействием остаточных групп —  $\text{ONa}$  со связью  $\text{Si}-\text{O}$ .

У ПДМС, полученного на NaOH (рис. 1, а, кривая 2), наблюдаются три этапа в изменении характеристической вязкости — рост, падение и

опять рост. Рост значений  $[\eta]$  в области температур 70–140° обусловлен дальнейшей конденсацией по ОН-группам при температуре выше 200° – спиванием макромолекул ПДМС. Увеличение полидисперсности происходит с большей скоростью, чем у ПДМС, полученного на монофункциональном инициаторе.

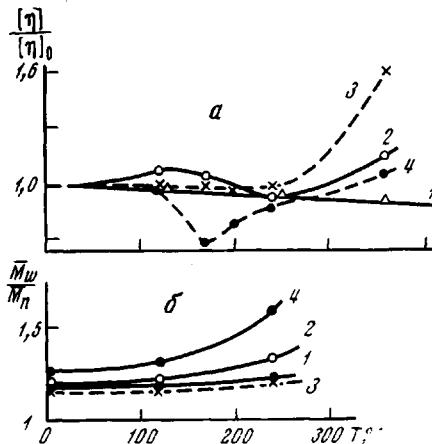


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]/[\eta]_0$  (а) и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (б) от температуры прогревания ПДМС

Инициатор: 1 — мононатриевая соль, 2 — NaOH, 3 — соль аммония, 4 — тетранатриевая соль

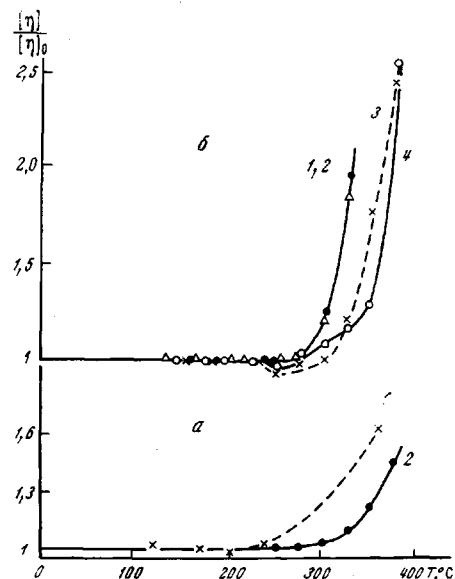


Рис. 2. Зависимость  $[\eta]/[\eta]_0$  от температуры:

а — инициатор — соль аммония: 1 — ПДМС, 2 — ПМФС (5 : 5); б — инициатор — дикалиевая соль; ПДМДФС. Соотношение Me : Ph = 8 : 2 (1), 7 : 3 (2), 6 : 4 (3), 5 : 5 (4)

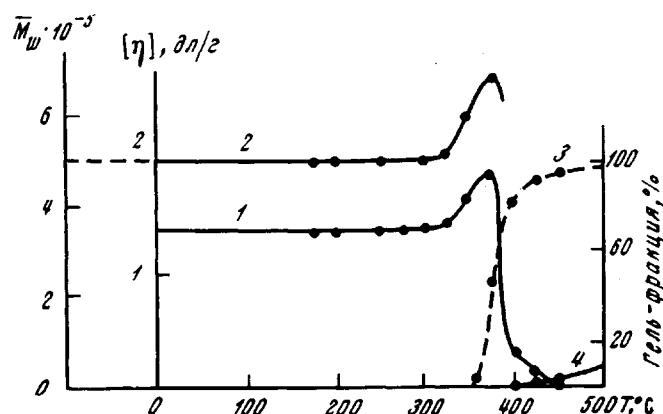


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  (1),  $\bar{M}_w$  (2), количества гель-фракции (3) и газообразования (4) от температуры для ПДМДФС (6 : 4); инициатор — соль аммония

Наглядным доказательством превалирующей роли активных концевых групп в процессах, протекающих на ранней стадии термолиза, является тот факт, что изменение значения  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  в интервале температур 100–200° происходит еще более резко у четырехфункционального звездного ПДМС (рис. 1, а, кривая 4). Как видно из рисунка, при 100° происходит существенное падение значения  $[\eta]$  и рост  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ . Такое изменение

рассмотренных параметров можно объяснить внутрицепной передачей цепи. Возрастание  $[\eta]$  выше  $250^\circ$  обусловлено спшиванием макромолекул за счет разрыва связей Si—O, который может протекать по механизму гомолитического распада в результате теплового воздействия на макромолекулу ПДМС или за счет атаки концевыми OH-группами связи Si—C. OH-группы могут присутствовать в полимере, если в реакционной системе имеются следы влаги.

Замена в макромолекуле ПДМС 50% метильных групп на фенильные приводит к повышению температуры начала изменения  $[\eta]/[\eta]_0$  ( $[\eta]$  и  $[\eta]_0$  — характеристическая вязкость прогретого и исходного полимера соответственно). Как видно из рис. 2, а (кривая 1) у ПДМС, полученного на аммонийном инициаторе, изменение  $[\eta]/[\eta]_0$  наблюдается только при  $240^\circ$ . У ПМФС (рис. 2, а, кривая 2) и ПДМДФС (рис. 3), полученных на том же инициаторе, изменение в значении  $[\eta]$  наблюдается выше  $290-300^\circ$ .

Более подробное изучение процесса термолиза ПДМДФС (6 : 4) при температурах выше  $300^\circ$  показало, что рост  $[\eta]/[\eta]_0$  сопровождается образованием гель-фракции и выделением метана, бензола и водорода (таблица). Симбатный ход роста  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w$  указывает, что в данном случае спшивание макромолекул за счет отрыва боковых групп является преимущественным процессом. Резкое уменьшение этих параметров в золь-фракции (начиная с  $\sim 350^\circ$ ) обусловлено образованием геля и интенсивным увеличением потерь в весе, очевидно, за счет деполимеризации (рис. 3, 4, таблица).

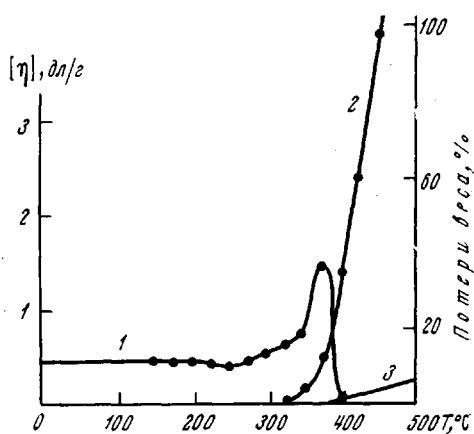


Рис. 4. Изменение  $[\eta]$  (1), потери в весе (2) и газовыделения (3) с ростом температуры для ПДМДФС (5 : 5); инициатор — дикалиевая соль

#### Потери в весе полисилоксанов при прогревании в изотермических условиях в течение 1 часа

T, $^\circ\text{C}$	Количество летучих, моль/осново-моль			Потери веса, %
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
ПДМДФС (6:4)				
300	—	—	—	2,8
325	—	—	—	3,4
350	0,001	—	0,08	6,2
375	0,0042	0,01	0,18	17,9
400	0,009	0,017	0,26	20,8
425	—	—	—	25,5
450	0,012	0,0165	0,42	52,9
475	0,020	0,0303	0,61	64,3
500	0,027	0,039	0,80	83,6
ПДМДФС (5:5)				
350	—	—	0,008	3,5
375	—	—	0,072	17,7
400	—	—	0,121	34
425	—	—	—	48,5
450	—	—	0,200	98
500	—	—	0,262	—

У ПДМДФС, полученного на щелочном инициаторе, перед интенсивным ростом вязкости в области 220–280° имеет место небольшое ее уменьшение (рис. 2 и 4). Как было показано выше, уменьшение значения  $[\eta]/[\eta_0]$ , обусловлено протеканием процессов внутрицепной передачи цепи. Интересно отметить, что соотношение Me : Ph в сополимере мало влияет на температуру начала деполимеризации. Однако дальнейший ход криевой – возрастание вязкости с ростом температуры сдвинут в сторону высоких температур тем больше, чем выше содержание фенильных групп. Ощущимые потери в весе у ПДМДФС, как видно из таблицы, наблюдаются при 300–350°, причем количество выделившегося  $C_6H_6$  превышает количество  $CH_4$ .

Это еще раз подтверждает высказанное в [1] предположение, что первоначальным актом разрыва является разрыв связи Si–O и начало разрыва этой связи, вероятно, зависит только от количества активных концевых групп в макромолекуле. Начало актов разветвления с последующим сшиванием и температура, при которой наблюдается 100%-ная потеря в весе, обусловлены содержанием фенильных и метильных групп в цепи.

Таким образом, при термолизе полиоргансилоксанов, полученных на щелочных инициаторах, можно выделить три этапа изменения  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ . Первый этап – низкотемпературные превращения (100–200°). На процессы, протекающие при этих температурах, решающее влияние оказывает природа концевых групп. Если концевые группы в полимере неактивны (аммонийный инициатор), полимер практически не претерпевает изменений. Наличие гидроксильных групп обуславливает конденсацию макромолекул, а следы щелочных инициаторов – внутрицепную реакцию передачи цепи. Следующие два этапа – сшивание за счет отрыва боковых групп и деполимеризация являются, по-видимому, конкурирующими процессами. Поэтому на относительную интенсивность этих процессов существенное влияние оказывает природа боковых групп.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 IX 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцова, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., A13, 1727, 1971.
2. В. С. Папков, Диссертация, 1969.
3. Ю. А. Александрова, Н. С. Котлева, Р. С. Сорокина, Л. М. Бахурин, Т. С. Никитина, Е. М. Панов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A14, 2470, 1969.

УДК 541.64:547.313(2+3)

#### ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская,  
Ю. А. Шляпников

Переход от гомополимера этилена к его сополимеру с пропиленом и далее к полипропилену (ПП) сопровождается изменением реакционной способности макромолекул и физических свойств полимера в целом. Авторам не известны работы, в которых исследовалась бы связь между составом сополимера и параметрами, характеризующими устойчивость полимера в условиях ингибиранного окисления.

В настоящей работе исследовано окисление полиэтилена (ПЭ), ПП и сополимеров этилена с пропиленом в присутствии ингибитора фенил- $\beta$ -нафтиламина при 180°, когда все исследуемые полимеры существуют в виде расплава.