

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1975

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПОЛИАЛЮМООРГАНОСИЛОКСАНОВ

*К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Г. М. Панченков,
И. М. Колесников, М. М. Левицкий, Е. Г. Рунн*

Исследована термическая стабильность ряда алюмооргансилоксанов с одновременным хроматографическим анализом выделяющихся летучих продуктов. Показано, что в интервале температур 80–410° происходит одновременно два процесса: конденсация гидроксильных групп и отрыв органического радикала, выделяющегося в виде соответствующего углеводорода. Установлено, что для соединений, содержащих органические группы с отрицательным индукционным эффектом, процесс выделения углеводородов преобладает над процессом конденсации гидроксильных групп.

Как показано в [1], высокотемпературная конденсация полиялюмооргансилоксанов определяется несколькими процессами. Разделение эффектов, обусловленных одновременным протеканием различных процессов, возможно лишь при анализе выделяющихся продуктов.

Состав летучих продуктов термической конденсации соединений
 $\{[RSi(OH)_{2-x}(O)_{0.5x}O]_nAl\}_n$

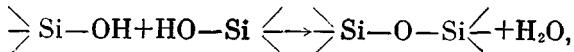
R	Интервал температур, в котором происходит выделение, °C		Количество летучих, % от веса исходного силоксана	Мольное отношение $H_2O:RH$
	H_2O	RH		
Me	90–260	460–410	16,4	3,34:1
C_2H_5	80–200	110–410	14,45	1:1,28
Et	100–200	150–410	15,74	1,74:1
Ph	80–410	120–410	39,80	1:8,2
$Ph(CH_2)_2$	90–300	250–400	26,7	—
$ClC_6H_4(CH_2)_2$	410	410*	28,5	—

* Кроме того, в интервале 80–410° выделяется HCl и при 410° — $PhCl$.

Для исследования использовали полиялюмооргансилоксаны, синтез которых описан ранее [2]. Исследовали продукты общей формулы $\{[RSi(OH)_{2-x}(O)_{0.5x}O]_nAl\}_n$, где R=Me, C_2H_5 , Et, Ph, $Ph(CH_2)_2$, $ClC_6H_4 \cdot (CH_2)_2$; $x=0,1–0,5$.

Установлено, что термическая конденсация всех исследованных соединений складывается из двух процессов:

термической конденсации гидроксильных групп



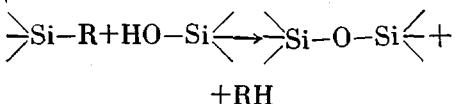
сопровождающейся выделением воды и образованием силоксановой связи, и отрыва органических радикалов от атомов кремния.

Состав летучих продуктов и температурные интервалы их образования представлены в таблице, а зависимость количества выделенных продуктов от температуры — на рисунке.

Анализ приведенных данных позволяет сделать следующие выводы. Конденсация с выделением воды для всех использованных соединений начинается при более низкой температуре, чем отрыв органических радикалов. В зависимости от природы органического радикала температура начала дегидратации колеблется в пределах 80–115°. Скорость этого процесса зависит от природы радикала и возрастает в ряду: $\text{Ph} < \text{C}_2\text{H}_3 < \text{Et} < \text{Me}$.

Температура конца процесса дегидратации также различна. В случае алкильных радикалов процесс заканчивается при 230–260°. Для арилалкильных радикалов он продолжается вплоть до 410°. У вещества $\{[\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_{2-x}(\text{O}_{0.5})_x\text{O}]_3\text{Al}\}_n$ дегидратация сопровождается интенсивно идущим процессом дегидрохлорирования, и выделение воды обнаруживается лишь после длительного нагревания при 410°.

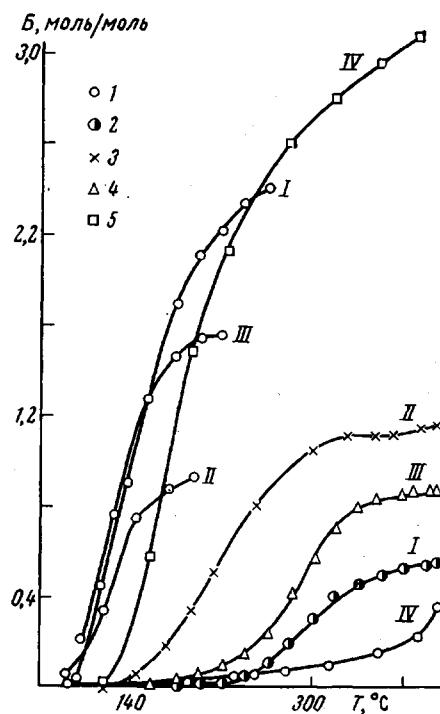
Отрыв органических радикалов начинается при более высоких температурах и приводит к выделению углеводородов, соответствующих радикалам в исходном веществе. Поскольку все исследования проводили в инертной атмосфере, образование углеводородов при термической конденсации представляется возможным лишь за счет конденсационного процесса типа



Обе указанные выше реакции являются конкурирующими и в некотором интервале температур протекают параллельно. Первый процесс приводит к конденсации только части OH-групп, которые при более высоких температурах вступают в реакцию с органическими радикалами. При этом завершение этого процесса не означает полного, превращения всех гидроксильных групп. На ИК-спектрах снятых для термообработанных веществ, присутствует широкая полоса в области $3000-3400 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о наличии ассоциированных OH-групп.

Полное термическое разложение соединений состава $\{[RSi(OH)_{2-x} \cdot (O_{0,5})_x O]_3 Al\}_n$ должно приводить теоретически к образованию алюмосиликатов. Однако в зависимости от того, какой процесс преобладает в схеме термического разложения, соотношение летучих продуктов может меняться в широких пределах. Полученные данные показывают, что для соединений с $R=C_2H_5$, Ph происходит преимущественный отрыв органического радикала. При этом мольное соотношение выделившихся углеводорода и воды составляет 8,2 : 1 для полифенилалюмосилоксана и 1,28 : 1 для поливинилалюмосилоксана (таблица).

Для алифатических алюмооргансилоксанов эта зависимость меняется на обратную: мольное соотношение выделившихся углеводорода и воды составляет 1 : 3,34 для алюмометилсилоксана и 1 : 1,74 для алюмоэтилсилоксана. Количественная оценка хроматографических данных для соединений



Зависимость количества (*B*) выделившихся летучих продуктов от температуры термообработки полимера
 $\{[RSi(OH)_{2-x}(O)_{0.5x}O]_3Al\}_n$

нений с $R=Ph(CH_2)_2$ и $ClC_6H_4(CH_2)_2$ оказалась затруднительной из-за большого числа выделяющихся продуктов и плохого разделения хроматографических сигналов для отдельных соединений.

Глубину превращения исследованных соединений оказалось возможным оценить на основании сравнения данных элементного анализа исходных веществ и продуктов, полученных после их термической обработки.

Из полученных данных следует, что устойчивость органических радикалов при термической конденсации в исследованных соединениях различна. Наиболее стабильны соединения, содержащие алифатические и арилалифатические радикалы. Сюда же мы относим и радикал $ClC_6H_4(CH_2)_2$, поскольку в интервале температур $80-410^\circ$ у соответствующего вещества наблюдалось только выделение HCl . Образование углеводородов, свидетельствующее о разрыве связи $Si-C$, наблюдалось лишь при длительном нагревании при 410° . Столь низкая температура начала отрыва атома хлора от ароматического ядра объясняется, по-видимому, в данном случае катализитическим влиянием алюмосилоксановой группировки.

Менее стабильны соединения с радикалами C_2H_3 и Ph . Полученным результатам может быть дано следующее объяснение.

Органические радикалы с отрицательным индукционным эффектом (винильный и фенильный) оттягивают электронную пару связи $Si-C$ от атома кремния, увеличивая ее поляризацию. Алифатические и арилалифатические радикалы, индукционный эффект которых положителен, вызывают противоположный эффект, уменьшая поляризацию связи $Si-C$.

Координация атома кислорода силоксановой связи с атомом металла соседней молекулы металлоксилоксана вызывает смещение электронной пары связи $Si-O$ к кислороду, что приводит к дополнительной поляризации этой связи. Направление поляризации связи $Si-O$ в случае алифатических и арилалифатических радикалов совпадает с направлением поляризации связи $Si-C$, что увеличивает термическую стабильность этой связи. В случае фенильного и винильного радикалов оба описанных эффекта противоположны по направлению, что в результате понижает полярность связи $Si-C$ и, следовательно, термостабильность соединений с этими радикалами.

Приведенные выше результаты, полученные в инертной атмосфере, вполне согласуются с имеющимися в литературе данными о понижении устойчивости при термоокислительной деструкции полиорганометаллоксилоксанов, содержащих органические радикалы с отрицательным индукционным эффектом [3].

Исследования проводили на импульсной установке, обеспечивающей хроматографический анализ выделяющихся летучих продуктов. Установка состояла из микропрессора и хроматографа ЛХМ-8М. Реактор представлял собой двухтрубный инжектор [4-5], в одну из трубок которого помещали исследуемое вещество, а вторую заполняли инертным носителем (кварцем). Трубка с кварцем служила обводной линией и использовалась для идентификации продуктов, выделяющихся из исследуемого вещества.

В процессе термообработки газ-носитель проходил по обводной линии и при достижении нужной температуры переключался на трубку с исследуемым веществом. Образовавшиеся к этому времени летучие продукты выносились в колонку хроматографа и разделялись. Идентификацию проводили путем ввода пробы вещества сравнения через трубку с кварцем сразу после получения хроматограммы при данной температуре. Нагревание вели со скоростью 2-3 град./мин до 410° . Концом процесса считали прекращение выделения летучих продуктов при конечной температуре. Для оставшихся твердых продуктов термообработки проводили элементный анализ и для некоторых из них снимали ИК-спектры.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, М. М. Левицкий, Высокомолек. соед., *B12*, 551, 1970.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, М. М. Левицкий, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 653.
3. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Высокомолек. соед., *6*, 1505, 1964.
4. J. D. Danforth, J. H. Roberts, J. Catalysis, *10*, 252, 1968.
5. J. D. Danforth, Пат. США 3431077, 1969.