

УДК 541.64 : 547.1'128 : 536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПОЛИФЕНИЛИЗОАМИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА

*B. С. Папков, М. Н. Ильина, Н. Н. Макарова,
А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов*

Исследован процесс термической деполимеризации полифенилизоамилсилесквиоксана. При помощи метода ГПХ и ТСХ установлен состав образующихся при деполимеризации низкомолекулярных циклосилесквиоксанов. Анализ изменения $[\eta]$ полимера при его деполимеризации и рассмотрение топологических особенностей превращения полисилесквиоксановой цепи в низкомолекулярные циклосилесквиоксаны привел к заключению, что процесс деполимеризации включает цепные реакции распада макромолекул до промежуточных частиц, рекомбинирующих затем в циклосилесквиоксаны; предложен гипотетический механизм деполимеризации. Методами изотермического и динамического ТГА исследована кинетика деполимеризации и определена кажущаяся энергия активации этого процесса (~ 65 ккал/моль).

Ранее нами было показано [1], что процесс термической деструкции полифенилизоамилсилесквиоксана с равномольным соотношением фенильных и изоамильных групп состоит в основном из реакции деполимеризации, приводящей к образованию низкомолекулярных клеткоподобных циклосилесквиоксанов. Изучение этой реакции представляет интерес для выяснения механизма разрушения полисилесквиоксановой цепи и соответственно может быть полезно для понимания механизма обратного процесса — образования полиалкилсилесквиоксанов. Кроме этого, результаты такого исследования представляются важными для получения более общих представлений о равновесной системе силоксановый цикл — полисилоксан, занимающей одно из центральных мест в химии кремний-органических полимеров. В связи с этим нами было проведено подробное исследование основных закономерностей процесса термической деполимеризации полифенилизоамилсилесквиоксана в вакууме.

Объектами исследования служили два полифенилизоамилсилесквиоксана с равномольным соотношением алкильных и арильных групп, полученные по описанной ранее методике [2]. Полимер I был продуктом общего переосаждения с $[\eta] = 1,52 \text{ дL/g}$, а второй (II) был расфракционирован на три фракции с $[\eta] = 1,6$ (II-1), 1,0 (II-2) и $0,5 \text{ дL/g}$ (II-3). Общее и дробное переосаждение полимера проводили из бензольного раствора метанолом. Бензольный раствор полимера предварительно промывали водой; полимеры сушили в вакууме при 100° ; $[\eta]$ измеряли в бензоле при 25° .

Изучение процесса деполимеризации осуществляли методами изотермического и динамического ТГА на установке УВДТ-1-500 [3] в вакууме $(1\text{--}3)\cdot10^{-3} \text{ тор}$. Навески полимера порядка $0,8\text{--}0,9 \text{ mg}$ разлагали в платиновом тигле. Кроме этого изучали изменение $[\eta]$ полимера в процессе его деструкции. Для анализа летучих продуктов деполимеризации проводили дополнительные опыты по разложению 50 mg полимера в пробирках из термостойкого стекла. Летучие циклосилесквиоксаны (ЦСО) осаждались на стенах пробирки у верхнего конца канала печи в виде стеклообразного кольца. В ряде случаев в верхнюю часть пробирки помещали металлическую вставку, охлаждаемую водой. В этих случаях ЦСО осаждались в основном на металлической вставке.

Анализ продуктов деполимеризации осуществляли методами ИК-спектроскопии, ГПХ и тонкослойной хроматографии (ТСХ). ИК-спектры ЦСО и неразложившихся

остатков полимера, запрессованных в таблетку КВг, снимали на спектрометре UR-20. Препартивную ГПХ проводили на колонке длиной 125 см и диаметром 17 мм, наполненной гелем сополимера стирола и 4% дивинилбензола. Растворителем служил бензол, скорость элюирования составляла 0,5 мл/мин. Концентрацию ЦСО в каждой фракции по 5 мл определяли весовым способом. Свободный объем колонки равнялся 80 мл, предельная молекулярная масса фракционируемого вещества ~2500. Колонку калибровали по гексафенилциклотрасилоксану, октафенилциклотрасилоксану, гексаизобутилдифенилциклооктасилоксану и фракциям полистиленгликоля мол. массы 1000 и 2000. В интервале молекулярных масс указанных веществ наблюдалась линейная зависимость между логарифмом молекулярной массы вещества и объемом элюента, соответствующим вершине хроматографического пика.

ТСХ проводили на стеклянных пластинах размером 6×6 и 6×9 см силикагелем КСК (размер частиц 20–30 мкм), скрепленным 10% гипса. Использовали восходящий метод хроматографирования в С-камерах. Для детектирования вещества высушеннюю пластинку опрыскивали 3%-ным раствором КМnO₄ в H₂SO₄ и сушили при 120° в течение 30 мин. Анализируемое вещество проявлялось в виде темно-коричневых пятен. Чувствительность определения по октафенилциклотрасилоксану составляла 1–2 мкг. Препартивное хроматографирование проводили на пластинах размером 13×18 см, предварительно промытых в поперечном и продольном направлениях бензolem, и сушили затем при 120°.

Для выделения отдельных фракций после хроматографирования силикагель снимали с пластины отдельными полосами в соответствии с расположением пятен на контрольной хроматографической пластинке и экстрагировали бензolem. Содержание фенильных групп в каждой фракции определяли по интенсивности поглощения в УФ-области растворами фракций в хлороформе. УФ-спектры снимали на спектрографе «Specord» (ГДР). Среднечисленные молекулярные массы \bar{M}_n ЦСО определяли методом паровой осмометрии на приборе фирмы «Кнауге».

Для определения температурных (структурных) переходов в полимере I проводили термомеханическое исследование поведения его пленки по описанной ранее методике [1] в атмосфере азота.

Данные динамического ТГА пиролиза I приведены на рис. 1. При проведении повторных опытов наблюдался определенный разброс кривых ТГА, поэтому на рис. 1 приведены не отдельные кривые, а ограничены области из разброса при различных скоростях нагревания (результаты 3–5-и опытов). Ранее нами было показано [1], что наиболее вероятными причинами разброса являются неоднородное распределение активных центров по образцу и его неоднородная надмолекулярная упорядоченность. Из рис. 1 видно, что термическое разложение I происходит с заметной скоростью выше 350°. Было показано [1], что основными летучими продуктами являются ЦСО, а содержание в них газообразных в вакууме соединений, образующихся при деструкции боковых органических групп, не превышает 0,2% по массе. ЦСО, образующиеся при изотермическом разложении I в области температур 350–440°, легко растворялись в гептане, бензole, ТГФ, хлороформе. \bar{M}_n ЦСО, собираемых со стенок пробирки, зависит от температуры и времени пиролиза и колеблется в пределах 1100–4000, возрастаая с увеличением времени и температуры. ИК-спектры ЦСО (рис. 2) в области характеристических частот валентных колебаний СН при 2900–3000 см⁻¹ были идентичны спектру исходного полимера, что свидетельствовало об отсутствии реакций перегруппиров-

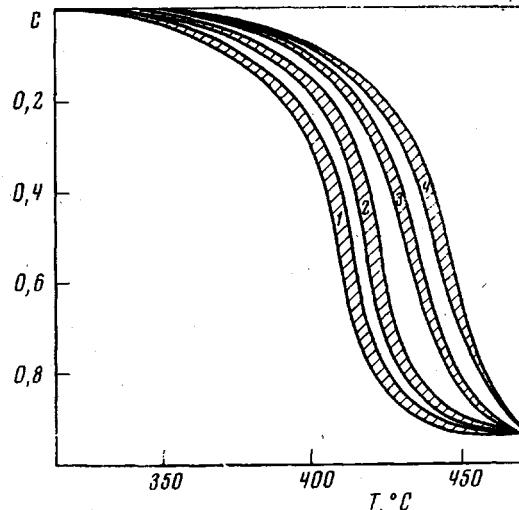


Рис. 1. Кривые ТГА I в вакууме при скоростях нагревания, град/мин: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,5; 4 – 5,0. C – степень разложения

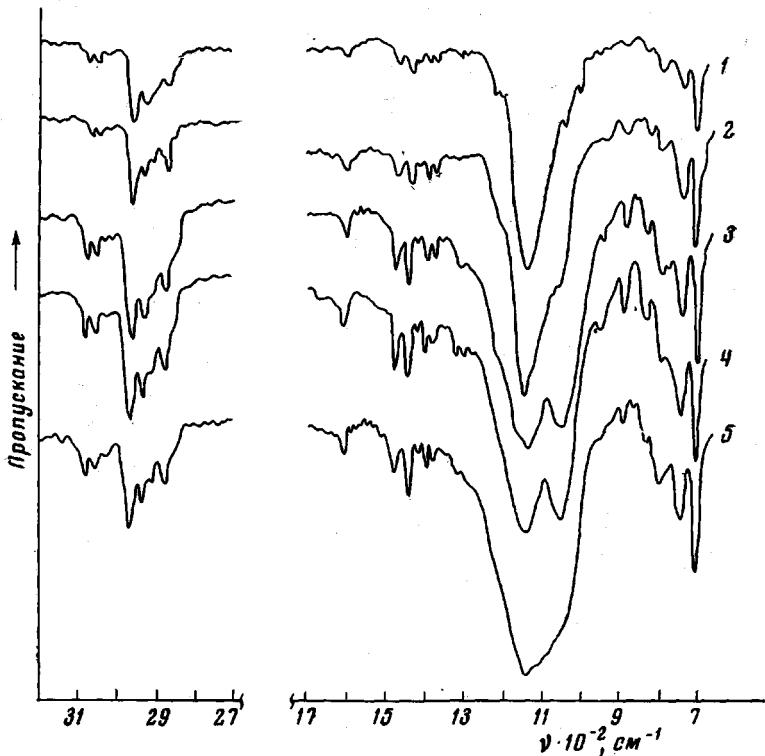


Рис. 2. ИК-спектры I и продуктов его термической деструкции:

1 — ЦСО, выходящие при ГПХ с $V_{\text{зл}}=100—150$ м.л; 2 — общий продукт деполимеризации; 3 — остаток полимера при степени разложения 0,30; 4 — исходный полимер; 5 — нерастворимый остаток полимера при степени разложения 0,9

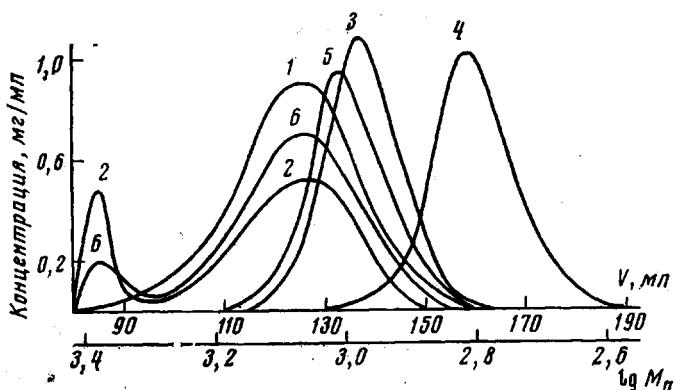


Рис. 3. Кривые элюирования калибровочных веществ и ЦСО, полученных в процессе деполимеризации I при различных температурах:

1, 2, 6 — ЦСО при 370 (1), 440 (2) и 390 (6); 3 — гексаизобутилдифенилциклооктасилесквиоксан; 4 — гексафенилциклотрисилоксан; 5 — ЦСО-Т.

ки изоамильной группы в процессе деполимеризации. Для деления продуктов деполимеризации по молекулярным массам использовали ГПХ. На рис. 3 приведены кривые элюирования продуктов циролиза при 370° (2 часа), 390 и 440° (1 час), а также кривая элюирования кристаллического продукта деполимеризации I. Последнее вещество было выделено в виде кубических кристаллов при испарении в течение 2 недель жидкой фазы из смеси, полученной при высаждении ЦСО из раствора в ТГФ водой. \bar{M}_n это-

го кристаллического продукта, обозначенного далее как ЦСО- T_8 , составляла 980 ± 50 . В соответствии с этими данными ЦСО- T_8 была приписана структура клеткоподобного циклооктасилесквиоксана T_8 . Согласно данным УФ-спектроскопии, мольное соотношение фенильных и изоамильных групп в нем составляло 1 : 1. Из рис. 3 видно, что с увеличением температуры пиролиза в ЦСО увеличивается содержание продуктов, выходящих со свободным объемом, т. е. с $\bar{M}_n > 2500$, и что кривые элюирования остальных, более низкомолекулярных ЦСО ($V_{эл} = 100 - 150$ мл), являются более широкими, чем кривые калибровочных веществ. ИК-спектры ЦСО, выходящих с $V_{эл} = 100 - 150$ мл, в области поглощения валентных колебаний связи Si—O имели одну достаточно резкую полосу поглощения ~ 1140 см $^{-1}$ (рис. 2). Оказалось, что \bar{M}_n этих ЦСО находится в области 1100: \bar{M}_n фракции с $V_{эл} = 115 - 125$ мл равнялась 1100 ± 40 , а фракции с $V_{эл} = 135 - 145$ мл — 1000 ± 50 . Из приведенных данных был сделан вывод, что низкомолекулярные продукты деполимеризации ЦСО ($V_{эл} = 100 - 150$ мл) представляют собой смесь ЦСО, начиная с T_8 и выше. Содержание каждого из них в смеси определить не удалось из-за отсутствия кривых элюирования более высоких ЦСО, чем T_8 . ИК-спектры суммарного продукта деполимеризации, включая вещества с \bar{M}_n выше 2500, кроме максимума при 1140 см $^{-1}$ имели плечо при 1050 см $^{-1}$. Это означает, что ЦСО с $\bar{M}_n > 2500$ являются олигомерами, содержащими, кроме ксицевых циклических силлесквиоксановых группировок, лестничные *цис*-синдиотактические полисилесквиоксановые фрагменты [4]. При проведении опытов по деполимеризации I выше 400° с использованием металлических вставок выход веществ с \bar{M}_n более 2500 можно было свести практически к нулю. Из этого следует, что образование таких ЦСО было обусловлено реакцией перегруппировки более низкомолекулярных ЦСО на горячей поверхности стекла.

Для более тонкого исследования состава ЦСО использовали ТСХ. Деление проводили в системе растворителей бензол — циклогексан в объемном соотношении 1 : 5. Было обнаружено, что эта система является оптимальной для деления фенилизоамильных ЦСО. Из рис. 4 видно, что продукты деполимеризации представляют собой широкий набор различных ЦСО. Наиболее четко это видно из хроматограмм ЦСО- T_8 и идентичной ему фракции $V_{эл} = 135 - 145$ мл, на которых имеется девять отдельных пятен. Поскольку для ЦСО- T_8 с соотношением фенильных и изоамильных групп 1 : 1 возможно теоретически только шесть стереоизомеров, то из приведенных хроматограмм следует, что в продуктах деполимеризации имелись циклы T_8 , отличающиеся не только пространственным расположением фенильных и изоамильных групп, но и их соотношением.

Хроматограмма более высокомолекулярной фракции $V_{эл} = 120 - 130$ мл, представляющей собой смесь T_8 с более высокими ЦСО, являлась сильно размытой. Для определения содержания фенильных групп в различных фракциях ТСХ была проведена препаративная ТСХ продукта деполимеризации I при 440° , осевшего на металлической вставке. \bar{M}_n этого продукта равнялась 1080 ± 40 ; его хроматограмма приведена на рис. 4 (полоса E). 31 мг этого продукта был нанесен на препаративную пластинку, и после хроматографирования было определено содержание фенильных групп в

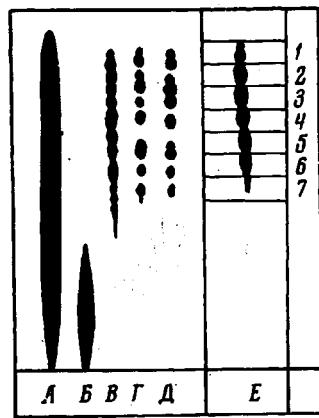


Рис. 4. Тонкослойная хроматограмма продуктов деполимеризации I:

А — общий продукт; Б — ЦСО, выходящие со свободным объемом при ГПХ; В — ЦСО, выходящие при ГПХ с $V_{эл} = 120 - 130$ мл; Г — ЦСО- T_8 ; Д — ЦСО, выходящие при ГПХ с $V_{эл} = 135 - 145$ мл; Е — ЦСО, использованные для препаративной ТСХ, 1—7 — зоны фракций препаративной ТСХ

семи фракциях, схематично указанных на рис. 4. С пластиинки было собрано 20 мг вещества. Массовое содержание отдельных фракций составляло: 1 — 0,186, 2 — 0,213, 3 — 0,167, 4 — 0,151, 5 — 0,120, 6 и 7 вместе — 0,163, а мольное соотношение в них фенильных и изоамильных групп равнялось 0,70; 0,88; 0,98; 1,08; 1,12 и 1,24 соответственно. Исходя из значения \bar{M}_n продукта деполимеризации и из сопоставления его хроматограммы с хроматограммами 3—5 на рис. 4, был сделан вывод, что он представлял собой в основ-

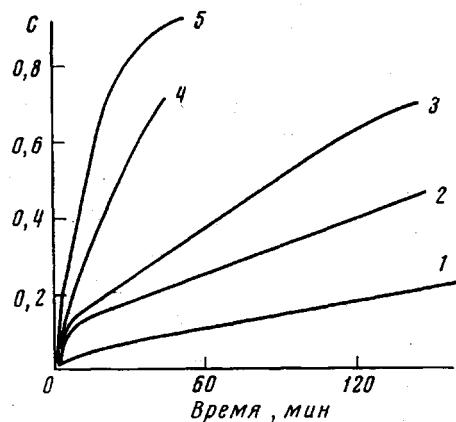


Рис. 5

Рис. 5. Изотермы деполимеризации I в вакууме: 1 — 380, 2 — 385, 3 — 390, 4 — 403, 5 — 416°

Рис. 6. Температурная зависимость скорости деполимеризации I при различных режимах нагревания и степенях разложения C

Скорость нагревания, град/мин: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,5; 4 — 5 град, 5 — максимальные скорости начального участка изотерм, 6 — скорости линейного участка изотерм; значения C: а — 0,02; б — 0,05; в — 0,10; г — 0,20—0,50

ном смесь T_8 и T_{10} , а исходя из содержания фенильных групп в различных хроматографических фракциях, было заключено, что циклы T_8 и T_{10} являлись преимущественно стереоизомерами с соотношением фенильных и изоамильных групп 1 : 1 и что лишь небольшая часть их являлась соединениями с соотношением указанных групп 3 : 5 и 5 : 3 в случае T_8 или 4 : 6 и 6 : 4 в случае T_{10} .

Таким образом, анализ продуктов деполимеризации полимера I показал, что в процессе деполимеризации образуются ЦСО (в основном T_8 и T_{10}) различные по структуре и составу. Для изучения кинетики процесса деполимеризации использовали методы динамического и изотермического ТГА. Расчет энергии активации процесса деполимеризации, по данным динамического ТГА, проводили по дифференциальному методу [5] с использованием четырех скоростей нагревания — 0,5; 1,0; 2,5; 5 град/мин. Результаты динамического ТГА полимера I представлены на рис. 1, а изотермы потери веса — на рис. 5. На изотермах деполимеризации можно выделить три участка: первый (начальный участок) с высокими скоростями разложения, второй — с постоянной скоростью разложения, меньшей начальной в 3—5 раз (линейный участок), и третий (последний участок) с постепенно уменьшающейся скоростью разложения. Величина потери мас-

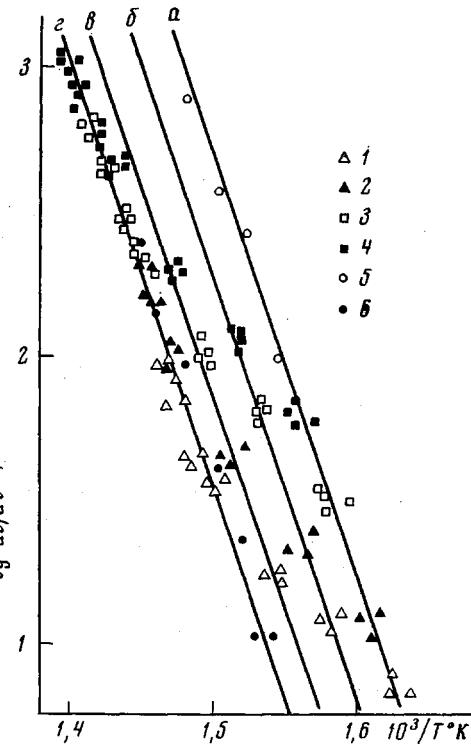


Рис. 6

сы, с которой наблюдалась постоянная скорость разложения, увеличиваясь с повышением температуры пиролиза с 5% при 375° до 30% при 416°. Как в изотермических условиях, так и при постоянной скорости нагревания полимер разлагался неполностью: остаток составлял 5–7% и был нерастворим. ИК-спектры остатков полимера (рис. 2) свидетельствовали об изменении исходной конформации полисилескиоксановой цепи. Подобное изменение конформации цепи наблюдалось и в других полиалкиларилсилескиоксанах при образовании поперечных связей в процессе их пиролиза [1].

Реакции, приводящие к такому изменению структуры макромолекулы, должны, несомненно, оказывать определенное влияние на процесс деполимеризации. Поэтому для кинетических исследований использовали начальные участки кривых ТГА до 50% потери веса. Полимер на этом участке разложения полностью сохранял растворимость, и ИК-спектры его не изменились. Поэтому можно было предположить, что влияние указанных реакций здесь сводилось к минимуму. На рис. 6 в координатах Аррениуса представлена температурная зависимость скорости деполимеризации при различных степенях разложения C в динамических и изотермических условиях нагревания. Для изотермического нагревания приведены начальные максимальные скорости деполимеризации (при 3–7% потери веса) и скорости второго линейного участка изотерм. Дифференцирование кривых ТГА осуществляли числовым методом Гаусса [6]. Согласно наклону прямых на рис. 6, $E_{\text{акж}}$, по-видимому, не зависит от степени разложения и ее значение находится в области 65 ккал/моль. Анализ вертикального сдвига прямых на рис. 6, соответствующих различным степеням разложения, показал, что существует резкая формальная зависимость скорости деполимеризации от степени разложения. Согласно величинам сдвига, скорость при постоянной температуре должна быть при $C=0,02$ приблизительно в 3 раза больше скорости деполимеризации при $C=0,05$ и приблизительно в 5 раз больше, чем при $C=0,2$. Это означает, что на начальном этапе деполимеризации оказывается влияние ряда дополнительных факторов. Интересно, что установленной на основании данных динамического ТГА зависимости скорости деполимеризации от C внешне соответствует форма изотерм деполимеризации. Однако при рассмотрении начальных максимальных скоростей деполимеризации в изотермических условиях обращает на себя внимание то, что их значения выше, чем значения скоростей деполимеризации при соответствующих степенях разложения ($C=0,03–0,07$) в динамических условиях нагревания. Это обстоятельство, а также увеличение потери массы на первом участке разложения в изотермических условиях с повышением температуры приводит к выводу, что при больших скоростях нагревания (~30 град/мин) в нестационарных условиях происходит ускорение процесса деполимеризации. Возможные причины этого рассмотрены ниже. Из рис. 6 видно также, что значения скоростей при $C=0,2–0,5$ лежат практически на одной прямой. На эту же прямую попадают значения скоростей деполимеризации линейного участка изотерм. Это означает, что в указанной области разложения полимера процесс деполимеризации формально протекает как реакция нулевого порядка. Таким образом, приведенные результаты показывают, что зависимость скорости деполимеризации от C имеет сложный характер, не соответствующий обычным простым модельным механизмам деполимеризации.

В связи с этим нами было дополнительно исследовано изменение молекулярной массы I в процессе его разложения. Из рис. 7 видно, что $[\eta]$ полимера I резко падает в самом начале разложения и затем достигает предельного значения $[\eta]=0,3 \text{ дL/g}$. При этом оказалось, что в области температур 360–390° $[\eta]$ деполимеризованного полимера не зависит ни от температуры, ни от режима нагревания. Было также обнаружено, что предельное значение $[\eta]$ полимера I зависит от партии полимера. Так, из

рис. 7 видно, что предельные значения $[\eta]$ трех фракций пиролизованных полимеров II-1 — II-3 одинаковы, но меньше, чем у I. Кривые ТГА разложения полимера II приведены на рис. 8. Здесь, как и в случае полифенилизобутилсилесквиоксана [1], наблюдается уменьшение температуры начала деполимеризации переосажденных образцов полимера при возрастании молекулярной массы.

Обнаруженный характер изменения $[\eta]$ полимера означает, что в процессе деполимеризации сначала происходит разрыв исходных макромоле-

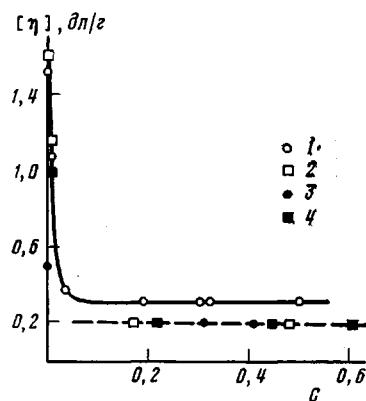


Рис. 7

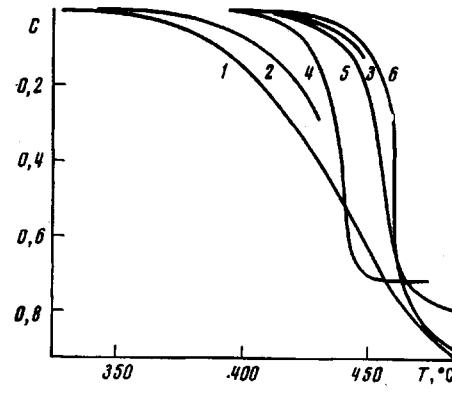


Рис. 8

Рис. 7. Изменение $[\eta]$ полимеров I и II в процессе термической деполимеризации при различных температурах:

1 — I при 320—390°; 2 — II-1 при 350—390°; 3 — II-2 при 350—415°; 4 — II-3 при 440—460°

Рис. 8. Кривые ТГА фракций полимера II в вакууме:

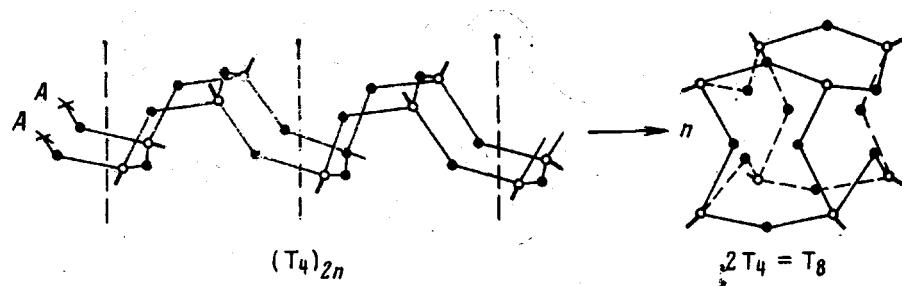
1—3 — переосажденные образцы; 1 — II-1, 2 — II-2, 3 — II-3; 4 — пленка II-1. Скорость нагревания, град/мин: 1—3, 5 — 2,5; 4 — 1; 6 — 5

кул на фрагменты и затем разложение последних до летучих ЦСО. Согласно приблизительным расчетам, молекулярная масса фрагментов составила для I~70 000, для II~40 000. Постоянство предельного значения $[\eta]$ при пиролизе различных фракций II позволяет предположить, что наиболее вероятной причиной распада макромолекул на фрагменты является разрушение при повышенных температурах каких-то структурных дефектов цепи, содержание и характер которых одинаковы для всех фракций. Различие же предельных значений $[\eta]$ полимеров I и II можно тогда объяснить неодинаковым содержанием таких дефектов, обусловленным трудно контролируемым различием условий синтеза этих полимеров. Разрыв цепи при этом должен, по-видимому, сопровождаться образованием двух новых концевых циклосилесквиоксановых группировок.

Для процесса деполимеризации образовавшихся фрагментов до ЦСО можно предложить два гипотетических механизма. Первый предусматривает протекание реакции деполимеризации по всему объему полимерной частицы и отсутствие значительных диффузационных затруднений для выхода ЦСО из нее. В этом случае деполимеризация не может протекать ни ступенчато с концов фрагмента, ни при дальнейшем разрыве его по закону случая, так как молекулярная масса фрагментов остается постоянной в процессе деполимеризации. Поэтому единственным здесь механизмом деполимеризации I является механизм цепного распада, включающий в себя реакцию инициирования и реакцию деполимеризации с длиной кинетической цепи, равной или большей длины фрагмента [7].

Цепному распаду фрагмента, по-видимому, не предшествует процесс его структурной перестройки, как это наблюдалось при деполимеризации полифенилсилесквиоксана в растворе [8], так как ИК-спектры полимера

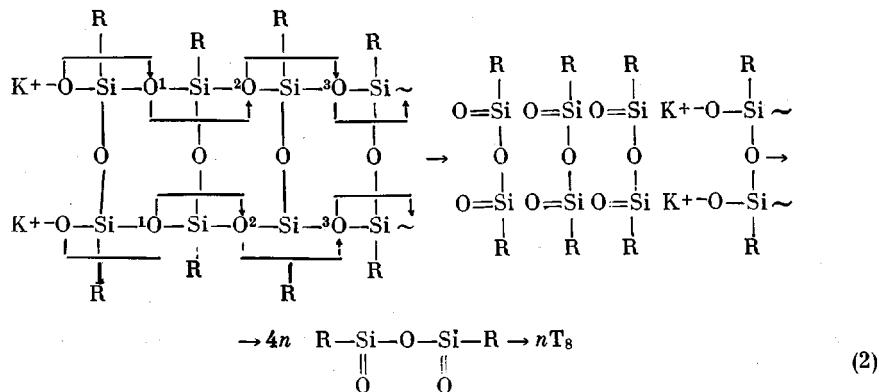
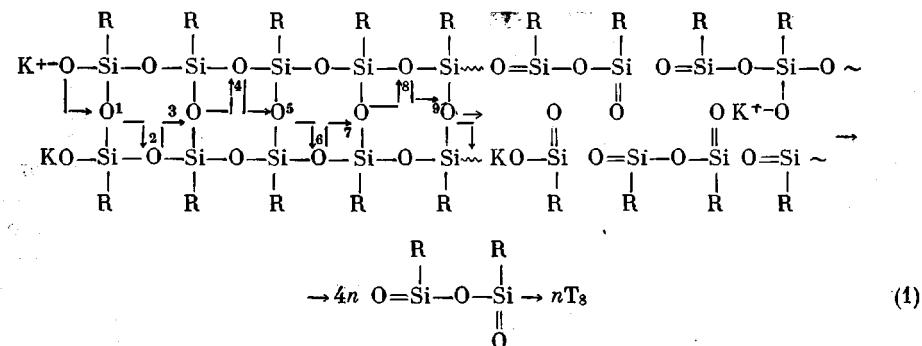
в области $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ остаются в процессе деполимеризации неизменными (рис. 2). Второй механизм основан на предположении, что реакция протекает преимущественно на поверхности частицы, так как высокая вязкость полимера препятствует реакции деполимеризации полимера в объеме частицы и (или) выходу из нее ЦСО. В этом случае объем частицы можно рассматривать как закрытую систему, в которой в соответствии с соотношением скоростей реакций полимеризации и деполимеризации должно существовать определенное ММР. О механизме деполимеризации в этом случае на основании вискозиметрических измерений однозначно судить нельзя. Для проверки последнего механизма было проведено ТСХ полимера I, пиролизованного в вакууме и в атмосфере аргона. В атмосфере аргона ЦСО являлись нелетучими и поэтому можно было считать, что условия деполимеризации внутри частицы и на ее поверхности достаточно близки. ТСХ образцов I, пиролизованных в вакууме, показала отсутствие в них низкомолекулярных ЦСО, а ТСХ образцов, пиролизованных при тех же температурах в атмосфере аргона, наоборот, — присутствие в них значительного количества таких продуктов. На основании этих данных был сделан вывод, что более реальным является первый механизм деполимеризации. Более детальное рассмотрение данного механизма требует определения реакции инициирования и механизма развития деполимерационного процесса вдоль жесткой лестничной цепи. Рассмотрим сначала особенности последнего процесса. Будем при этом исходить из того, что макромолекулы I, несмотря на наличие в них различных структурных дефектов, имеют преимущественно *цис*-синдиотактическую конформацию [4] и что деполимеризация приводит к образованию цикла T_8 (схема):



Здесь следует обратить внимание на два обстоятельства. Во-первых, на то, что вследствие жесткости лестничной макромолекулы отщепление T_8 с ее концов с двумя активными центрами не может происходить при замыкании цепи самой на себя, как при деполимеризации полидиметилсилоксана [9], во-вторых, на то, что для образования T_8 необходимо не два, а по крайней мере пять разрывов силоксановых связей в цепи. Последнее положение легко понять, если представить себе, что структурной единицей полимерной цепи и клеткоподобного цикла является тетрацикlosилсесквикоксан T_4 . *Цис*-синдиотактическая цепь может быть образована только из T_4 с *транс*-расположением внешних Si=O-связей, соединяющих соседние T_4 , относительно плоскости четырех атомов кремния, а T_8 — только из T_4 с *цис*-расположением таких связей. Для изменения конформации T_4 и замыкания $2T_4$ требуется указанное число разрывов силоксановых связей. Для образования T_{10} , T_{12} требуется соответственно еще большее число разрывов силоксановых связей.

Таким образом, развитие деполимерационного процесса вдоль силосесквикоксановой цепи должно происходить через акт передачи вдоль цепи по крайней мере пяти разрывов силоксановых связей. Поскольку трудно себе представить разумный механизм одновременного разрыва пяти силоксановых связей, остается предположить, что разрыв силоксановых свя-

зей вдоль цепи происходит последовательно. Последовательный разрыв связей предполагает в свою очередь образование промежуточных осколков цепи, рекомбинирующих с образованием T_8 . Если исходить из химической природы силоксановой связи, то, по-видимому, следует считать более реальным ионный механизм деполимеризации. В таком случае реакцией инициирования может являться диссоциация остаточных силанолятных групп, а в качестве гипотетического механизма деполимеризации можно предположить трансляцию отрицательного заряда вдоль полимерной цепи, приводящую к разрыву силоксановых связей с образованием промежуточных соединений со связью $\text{Si}=\text{O}$. Ниже представлены две возможные схемы такого механизма с одним и двумя активными центрами деполимеризации; стрелками указан путь последовательной миграции отрицательного заряда.



Обе приведенные схемы предполагают образование промежуточных арил-алкилдисиланоноксанов. Предположение об образовании силаноновых групп при повышенных температурах является, конечно, спорным, хотя и не новым. В частности, на образование диметилсиланона при пиролизе октаметилтетрациклическилосилоксана указывалось в работе [10]. Альтернативным является предположение об образовании соответствующих промежуточных радикальных частиц, также рекомбинирующих в T_8 . Однако каким бы ни был истинный механизм деполимеризации, из приведенных выше соображений однозначно следует, что распад полисилексиоксановой цепи до ЦСО должен происходить через стадию образования промежуточных частиц.

Рассмотрим теперь, в каком соответствии находится предложенный механизм деполимеризации с установленными формальными кинетическими закономерностями этого процесса. В случае одноцентрового механизма (1) и незначительной концентрации активных центров скорость деполимеризации должна зависеть только от количества этих групп в полимере и не зависеть от степени его разложения, т. е. должна описываться кинетиче-

ским уравнением нулевого порядка относительно степени разложения полимера. В случае двухцентрового механизма (2) скорость деполимеризации должна быть пропорциональна квадрату концентрации активных центров (с учетом вероятности соседнего расположения двух таких центров) и соответственно должна увеличиваться с уменьшением молекулярной массы полимера. Эти рассуждения действительны, естественно, в предположении постоянства количества активных центров в образце полимера в процессе деполимеризации. Заметим также, что в случае радикального механизма деполимеризации, заключающегося в гомолитическом разрыве силоксановой связи (инициирование) и последующей полной деполимеризации полисилесквиоксановой молекулы (так как длина кинетической цепи \geq длины макромолекулы), скорость деполимеризации должна была бы описываться уравнением первого порядка относительно степени разложения полимера [7].

Согласно приведенным выше данным, при степенях разложения 0,2—0,5 процесс деполимеризации действительно протекает как реакция нулевого порядка, что формально находится в соответствии с механизмом (1). $E_{акж}$ деполимеризации на этом участке разложения составляет 65 ккал/моль и почти в 2 раза превышает $E_{акж}$ деполимеризации полидиметилсилоксана с активными силанолятными группами на концах макромолекул, равную 37 ккал/моль [9]. Маловероятно, что энергии активации акта инициирования деполимеризации полидиметилсилоксана и полимера I могут отличаться на 30 ккал/моль, поэтому можно предположить, что определенная $E_{акж}$ характеризует собой собственно реакцию деполимеризации полимерной цепи. $E_{акж}$ должна определять либо энергию, необходимую для образования промежуточных осколков цепи, либо энергию, необходимую для рекомбинации этих осколков в ЦСО. В последнем случае энергия активации может в значительной степени зависеть от температурного коэффициента микрвязкости системы. Интересно отметить, что на ранних этапах разложения, когда наблюдается отклонение от нулевого порядка реакции, $E_{акж}$ процесса деполимеризации имеет то же значение (~65 ккал/моль). В рамках постулированного механизма этот факт означает, что на данном этапе разложения в полимере существует больше активных центров деполимеризации. Это можно, на наш взгляд, связать с активационным влиянием улетучивающихся в процессе деполимеризации микропримесей (воды, метилового спирта и т. д.) на процесс ионизации силанолятных групп, а также с распадом дефектных участков цепи, который может приводить не только к уменьшению исходной молекулярной массы полимера, но и инициировать процесс деполимеризации. Указанные факторы могут также являться причинами упоминавшегося выше ускорения деполимеризации в нестационарных условиях нагревания в изотермических опытах. Однако не исключено, что наблюдаемая функциональная зависимость скорости деполимеризации от степени разложения является следствием структурной неоднородности (различной надмолекулярной упорядоченности) отдельных частиц переосажденного образца, приводящей к особому характеру разложения каждой из них. Влияние структурного фактора на процесс термической деструкции полиалкиларилсилесквиоксанов было обнаружено нами ранее [1]. Это влияние подтверждает и ряд экспериментальных фактов, наблюдавшихся при изучении термической деполимеризации I. Так, существует резкое различие в ходе деполимеризационного процесса образцов переосажденного полимера II-1 и пленок этого полимера (толщина ~30 мкм), полученных из бензольного раствора. Пленки II-1, как и пленки других полиалкиларилсилесквиоксанов, характеризуются наличием отчетливо видных в световой микроскоп надмолекулярных образований [11] и, судя по характеру деполимеризации, большей надмолекулярной упорядоченностью, чем переосажденный полимер. Различие в деполимеризационных процессах пленки и переосажденного образца проявляется не только в смещении кривой ТГА пленки в сторону более высоких

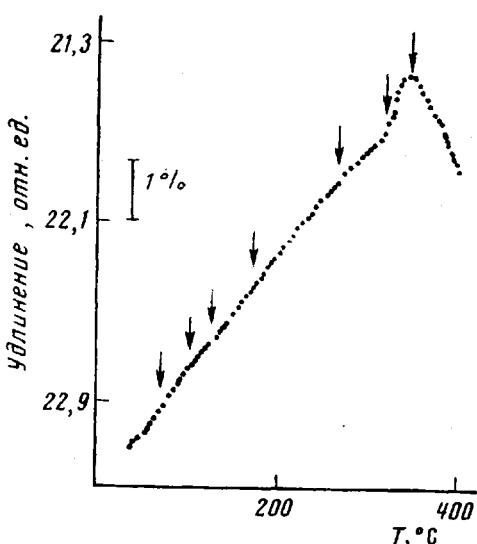


Рис. 9. Термомеханическая кривая пленки II-1

температуру, но и в разном соотношении скоростей реакций деполимеризации и образования поперечных связей в полимере. При пиролизе пленок предельная степень разложения полимера всегда меньше, чем переосажденного образца, и она понижается при уменьшении скорости нагревания (рис. 8). Наблюдаемое влияние надмолекулярной упорядоченности образца полимера на процесс его термического разложения следует, по-видимому, связать с соответствующим влиянием надмолекулярной упорядоченности на уровень молекулярной подвижности в полимере, контролирующей кинетику деструктивных процессов в рассматриваемой температурной области. В связи с этим нам представлялось полезным, по крайней мере качественно, исследовать температурные переходы, сопровождающиеся изменениями молекулярной подвижности.

С этой целью было проведено исследование изменения длины пленок II-1, находящихся под действием небольшого постоянного напряжения, при постоянной скорости нагревания (рис. 9). Рассмотрение кривой температурной зависимости длины пленки показывает, что для II-1, как и для других полиалкиларилсилесквиоксанов [1], характерно наличие большого количества последовательных переходов. На основании работы [12] был сделан вывод, что в области температур 80—200° эти переходы связаны с постепенным вовлечением в молекулярную подвижность относительно больших участков полимерной цепи. При высоких температурах интересными являются, на наш взгляд, два перехода: первый — в области 315°, сопровождающийся относительно резким увеличением длины образца, и второй — в области 340°, сопровождающийся заметным его сокращением. Было обнаружено, что в этой области температур происходит быстрое уменьшение молекулярной массы полимера: $[\eta]$ уменьшается от 1,60 до 0,42 дL/g к 340° и до 0,37 дL/g к 380°. Ранее было показано [1], что сокращение присуще только оптически неоднородным пленкам полиалкиларилсилесквиоксанов. Следует отметить, что, согласно данным ТГА (рис. 8), деполимеризация пленок при этих температурах еще не происходит. Выше 380° пленки теряют прочность и обрываются. При нагревании незакрепленной пленки с той же скоростью при 410—415° происходит ее резкое сокращение на 15%, сопровождающееся исчезновением оптической неоднородности и дальнейшим уменьшением $[\eta]$ до 0,20 дL/g. Пленки при указанных переходах остаются полностью растворимыми, а их плотность неизменной. Однозначно судить о первоначальной причине изменения молекулярной подвижности при указанных температурах трудно. Ей может быть, с одной стороны, уменьшение молекулярной массы полимера вследствие разрыва исходных макромолекул на более короткие фрагменты, а с другой — уменьшение роли межмолекулярного взаимодействия, способное приводить к развитию деструктивных процессов разрыва макромолекул. Однако, несмотря на это, несомненно, что в пленке полифенилизоамилсилесквиоксана происходит постепенное разрушение исходной структуры и увеличение молекулярной подвижности. При этом сопоставление температурных областей деполимеризации переосажденного образца и пленки II-1 (рис. 8) показывает, что увеличения молекулярной

ной подвижности в области переходов при 315 и 340° еще недостаточно для развития деполимеризационного процесса в пленке. При температурах выше 400° условия протекания деполимеризационных процессов в пленке и переосажденном образце становятся, вероятно, одинаковыми, так как оба образца в атмосфере аргона переходят в текущее состояние при 435—440°, разлагаясь при этом до низкомолекулярных ЦСО $[\eta] = 0,04 \text{ дл/г}$.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что в полифенилизоамилсилесквиоксанах в температурной области развития пиролитических процессов происходит последовательное развитие молекулярной подвижности и что для развития деполимеризационного процесса необходимо достижение определенного уровня молекулярной подвижности. Уровень молекулярной подвижности при каждой температуре определяется характером упаковки макромолекул в исходном полимере, который в свою очередь зависит от условий приготовления образца. Поскольку при пиролизе полифенилизоамилсилесквиоксанов кроме реакции деполимеризации протекают побочные реакции, приводящие к образованию поперечных связей, влияние молекулярной подвижности на которые может отличаться от влияния ее на реакцию деполимеризации, изменение структуры полимера и условий нагревания может существенно влиять на удельную роль каждой из этих реакций в общем пиролитическом процессе. По-видимому, именно этим можно объяснить большую предельную остаточную массу пиролизованных пленок II-1 и ее увеличение при уменьшении скорости нагревания.

Возвращаясь к рассмотрению влияния структурной неоднородности отдельных частиц переосажденного образца на кинетику его разложения, следует допустить, что в случае такой вполне реальной неоднородности наблюдаемая зависимость скорости деполимеризации от степени разложения может быть формально описана функциональной зависимостью, определяемой распределением частиц по степени структурной упорядоченности в массе полимера. Приведенные выше соображения относительно влияния надмолекулярной упорядоченности и соответственно молекулярной подвижности в полифенилизоамилсилесквиоксанах с равномерным соотношением алкильных и арильных групп на процесс их термической деполимеризации представляются нам важными также для понимания основных особенностей пиролиза всех полиалкиларилсилесквиоксанов. Согласно результатам настоящей работы и предыдущего исследования [1], пиролитический процесс этих полимеров можно рассматривать как совокупность реакций деполимеризации полисилесквиоксановой цепи и образования поперечных связей. Соотношение между скоростями этих реакций при каждой температуре должно определяться устойчивостью боковых групп и уровнем развития молекулярной подвижности, допускающим или не допускающим реакцию деполимеризации. Молекулярная подвижность в свою очередь будет зависеть от силы межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, от типа боковых групп. Природа боковых групп может также оказывать определенное влияние на устойчивость силоксановой связи к разрыву при деполимеризации. Поэтому влияние типа боковых групп на характер термического разложения полиалкиларилсилесквиоксанов должно быть довольно сложным. Деполимеризация их макромолекул должна протекать по цепному механизму, а длина кинетической цепи реакции деполимеризации определяться скоростью побочных реакций, приводящих к образованию поперечных связей.

В заключение отметим, что проведенный анализ механизма деполимеризации полифенилизоамилсилесквиоксанов дает также основание предполагать, что реакция образования полиалкиларилсилесквиоксанов из ЦСО является цепной реакцией анионной полимеризации, протекающей через стадию образования промежуточных частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Папков, М. Н. Ильина, Ю. П. Квачев, Н. Н. Макарова, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., А17, 2050, 1975.
2. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., А12, 663, 1970.
3. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
4. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C 1, 83, 1963.
5. H. J. Friedman, J. Polymer Sci., C 6, 171, 1965.
6. К. Ланцош, Практические методы прикладного анализа, Физматгиз, 1961.
7. Л. А. Уолл, Сб. Аналитическая химия полимеров, т. 2, «Мир», 1965.
8. J. F. Brown, L. H. Vogt, P. J. Prescott, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1120, 1964.
9. К. А. Андрианов, В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., А11, 2030, 1969.
10. I. M. T. Davidson, J. F. Thompson, Chem. Commun., 1971, № 6, 251.
11. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, В. С. Папков, Е. М. Белавцева, Е. С. Оболонкова, Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев, Высокомолек. соед., Б15, 395, 1973.
12. Ю. П. Квачев, В. С. Папков, В. Ю. Левин, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 215, 4073, 1974.