

УДК 541.64:536.4:547.1'128

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛЕСТНИЧНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. С. Папков, М. Н. Ильина, Ю. П. Квачев,
Н. Н. Макарова, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский,
К. А. Андрианов*

Сравнительное термогравиметрическое исследование термической деструкции полиарилалкилсилесквиоксанов (ПААС) в вакууме показало, что этот процесс происходит с заметной скоростью выше 400° и состоит из нескольких параллельных реакций: деполимеризации, приводящей к образованию низкомолекулярных циклосилесквиоксанов, деструкции органических групп, обрамляющих полисилесквиоксановый скелет макромолекул, реакции образования поперечных связей в полимере. Доля реакции деполимеризации в общем деструкционном процессе зависит от содержания в полимере групп, отличных от фенильной, и от их типа. При увеличении содержания алкильных групп удельный вес реакции деполимеризации возрастает. На процесс термической деструкции ПААС оказывает влияние концентрация активных ионных центров в полимере, надмолекулярная упорядоченность образца, а также, по-видимому, наличие различных дефектов в полимерной цепи.

В последнее время был получен новый класс силоксановых полимеров — жесткоцепные лестничные полиалкиларилсилесквиоксаны (ПААС) [1, 2].

Создание этих полимеров связано с поисками новых путей синтеза термостойких полимеров. Однако поведение лестничных полисилоксанов при повышенных температурах практически не изучено. Известны только работы [3, 4], в которых показано, что термическая деструкция полифенилсилесквиоксана (ПФС) протекает выше 400° и что она приводит преимущественно к образованию бензола. Обнаружено также, что на процесс деструкции ускоряющее действие оказывает присутствие в полимере остатков катализатора — KOH [4]. В то же время подробное исследование процесса термической деструкции ПААС представляет большой интерес не только с точки зрения общей характеристики термической стабильности лестничных полисилоксанов, но также с точки зрения изучения основных закономерностей распада жестких лестничных полимерных цепей.

В связи с этим нами проведено исследование общих закономерностей процесса термической деструкции ПААС с различными алкильными и арильными заместителями. В качестве основного метода исследования был выбран метод динамического ТГА. Эти исследования были дополнены изучением продуктов деструкции и качественным рассмотрением изменения молекулярной подвижности в ПААС в области температур пиролиза при помощи термомеханического метода.

Объектами исследования были ПФС, полифенилизобутилсилесквиоксан с соотношением фенильных и изобутильных групп 3 : 1 (ПФБС-3), 2 : 1 (ПФБС-2) и 1 : 1 (ПФБС-1), а также полифенилизоамилсилесквиоксан с соотношением фенильных и изоамильных групп 3 : 1 (ПФАС-3) и 1 : 1 (ПФАС-1), поли-*n*-толилсилесквиоксан (ППТС), поли-*m*-толилсилесквиоксан (ПМТС), полифенил-*n*-гексилсилесквиоксан с соотношением фенильных и гексильных групп 1 : 1 (ПФГС-1). Все полимеры были

получены катализитической полимеризацией полициклических соединений (преполимеров) в присутствии высококипящего растворителя (дитолилметана или дифенилоксида) и 0,2% КОН по методике [2]. Преполимеры получены конденсацией продуктов гидролиза соответствующих хлорсиланов при кипячении в бензоле в присутствии 0,1 вес.% КОН [5]. КОН удаляли из полимеров несколькими способами. В ряде случаев полимеры растворяли в бензоле, раствор многократно промывали водой, сушили Na_2SO_4 . Затем полимер высаждали метанолом и сушили в вакууме при 80–100°. В других случаях образцы полимеров очищали от КОН только однократным или многократным переосаждением. Фракционирование ПФБС-1 осуществляли дробным высаждением метанолом из бензола. Молекулярная масса полимеров, согласно вискозиметрическим измерениям, составляла 300 000–500 000. ТГА проводили на установке УВДТ-1-500 в вакууме $(1-3) \cdot 10^{-3} \text{ tor}$ [6]. Навески полимера величиной 0,8–0,9 мг помещали в платиновый тигель. Для получения достаточных для анализа количеств летучих твердых продуктов деструкции проводили дополнительные опыты по разложению 50 мг полимера в пробирках из термостойкого стекла. Пробирки помещали вертикально в канал печи термогравиметрической установки. Твердые продукты осаждались на стеклах пробирок у верхнего конца канала печи. Количество газообразных в вакууме продуктов деструкции определяли по изменению веса пробирок. Анализ газообразных продуктов проводили методом ГХ. Для этого проводили дополнительные опыты на специально сконструированной установке. ИК-спектры твердых продуктов деструкции и пиролизованных остатков полимеров, запрессованных в таблетку на КВГ, снимали на приборе UR-20. Для определения содержания фенильных групп в различных фракциях полимера снимали УФ-спектры их растворов в хлороформе на спектрометре «Specord». Молекулярную массу твердых продуктов деструкции определяли методом паровой осмометрии на приборе фирмы «Клаасер».

Для изучения структурных превращений в полимерах, сопровождающихся изменением молекулярной подвижности, использовали термомеханический метод, состоящий в измерении длины пленки полимера, находящегося под действием очень малого постоянного напряжения $\sim 3 \text{ кГ/см}^2$, при скорости нагревания 5 град/мин. Для поддержания постоянного напряжения в пленке при изменении ее длины использовали специальное устройство – «улитку» [7]. Длину образца измеряли катетометром. Использованный термомеханический метод исследования пленок полимеров при малых напряжениях имеет ряд особенностей. В температурной области больших значений модуля упругости пленок и незначительного его изменения с температурой этот метод позволяет определять линейный коэффициент расширения пленок. В области температур, где происходит значительное изменение модуля упругости и развитие ползучести полимера, изменение длины пленки определяется как ее тепловым расширением, так и ее деформацией. В этом случае используемый метод позволяет только качественно судить о наличии в полимере структурных переходов. Сочетание этого метода определения коэффициентов линейного расширения полимеров с методом динамических механических испытаний позволило установить наличие в ПААС ряда последовательных температурных (структурных) превращений в области температур 20–200° [8]. В настоящей работе этот метод был использован для качественного рассмотрения изменений молекулярной подвижности в ПААС выше 200°. Все измерения проводили в атмосфере аргона.

Предварительные опыты показали, что процесс термической деструкции всех ПААС состоит из одновременно протекающих реакций, приводящих к образованию летучих в вакууме твердых низкомолекулярных циклических силsesквиоксанов (ЦСО), газообразных продуктов и к возникновению поперечных связей в полимере. Образование ЦСО свидетельствует о протекании реакции деполимеризации ПААС и соответственно об обратимости реакции полимеризации ЦСО \rightarrow лестничный полисилесквиоксан. Нам представлялось интересным при исследовании термической деструкции ПААС уделить особое внимание изучению реакции деполимеризации.

Прежде всего мы попытались определить область температур, где в вакууме, т. е. в открытой системе, реакция деполимеризации полимера, содержащего активные центры, протекает с заметной скоростью. Для этого был проведен ТГА полимеров ПФБС-3 и ПФБС-1, взятых из полимеризационной массы и не отмытых от КОН. Высококипящий растворитель был удален из этих образцов предварительным вакуумированием при 150°. Содержание КОН в них составляло 0,2 вес.%. Кроме этого, были получены криевые потери веса преполимеров ПФБС, ПФБС-3 и ПФБС-1 молекулярной массы 3000–5000, содержащих 0,1% КОН. Преполимеры не содержали гидроксильных групп, и поэтому предполагалось, что их молекулы представляют собой две концевые клеткоподобные циклосилесквиоксановые

структуры, соединенные небольшим лестничным полисилесквиоксановым фрагментом [1]. Основная цель исследования преполимеров в открытой системе заключалась в получении качественных представлений о соотношении скоростей полимеризации и деполимеризации при температуре 250°, при которой обычно проводят реакцию их полимеризации.

Из рис. 1 видно, что начало потери веса исследованных полимеров мало зависит от соотношения в полимере фенильных и изобутильных групп и находится в области температур 380—420°. Анализ летучих продуктов деструкции (таблица) показал, что потеря веса полимеров в значительной степени связана с образованием ЦСО, хотя вследствие подобных реакций

Рис. 1. Кривые ТГА преполимеров и полимеров, взятых из полимеризационной массы и не отмытых от KOH:

1 — пленка ПФБС-3; 2 — преполимер ПФС + 0,1% KOH; 3 — ПФБС-3; 4 — преполимер ПФБС-3 + 0,1% KOH; 5 — преполимер ПФБС-1 + 0,1% KOH; 6 — ПФБС-1. Скорость нагревания, град/мин: 1—4 — 5, 5, 6 — 2,5

Рис. 2. Термомеханические кривые пленок ПААС:

1 — ПФС; 2 — ПФБС-3; 3 — ПФБС-2;
4 — ПФБС-1 (оптически неоднородная);
5 — ПФБС-1 (оптически однородная)

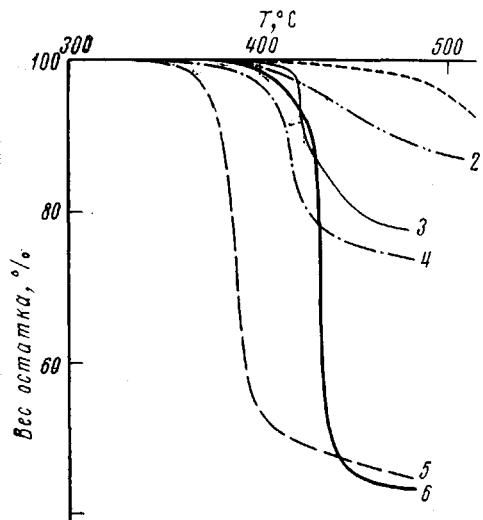


Рис. 1

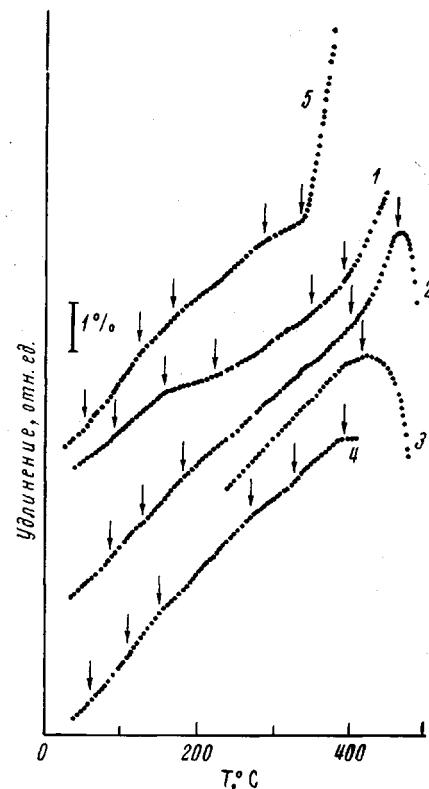


Рис. 2

наблюдалось также образование углеводородов и водорода. ЦСО, осаждавшиеся на стеклах пробирки, были идентифицированы методом ИК-спектроскопии. Их среднечисленная молекулярная масса составляла 1200—6000. Более подробный анализ ЦСО был проведен нами при исследовании процесса термической деполимеризации ПФАС-1*. Из полученных данных следует, что реакция деполимеризации ПААС в открытой системе протекает с заметной скоростью выше 380—420°. Однако на основании этих данных нельзя было однозначно утверждать, что указанная область температур является той границей, только выше которой становится энергетически возможным переход полисилесквиоксановая цепь → ЦСО, и что ниже которой в закрытой системе равновесие цикл — полимер должно быть практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера. Такое заключение было бы правомерно для систем с низкой вязкостью. В случае поли-

* Результаты этого исследования будут опубликованы позже.

меров, особенно жесткоцепных, следует дополнительно учитывать влияние вязкости системы на скорость прямой и обратной реакции и соответственно поэтому иметь представление об уровне развития молекулярной подвижности в полимере в рассматриваемой температурной области.

Более определенно можно сказать о характере равновесия в системе цикл — полимер в области температур 230—280°. Это можно сделать на основании результатов исследования преполимера ПФБС-1. Указанный преполимер переходит из твердого в вязкотекучее состояние при 80—100° и при дальнейшем нагревании постепенно полимеризуется в области температур 230—280° с образованием полимера молекулярной массы 30 000. Тот факт, что в вакууме при 230—280° из полимеризационной массы, находящейся в вязкотекучем состоянии, не происходит удаление летучих в этих условиях ЦСО, означает, что в данной области температур скорость

Выход ЦСО и газообразных продуктов при деструкции ПААС

Полимер	Образец, * №	Темпера- тура при 1%-ной потере ве- са, °C	Потеря веса при 500°, ** %	Темпера- тура пиро- лизации, °C	Время нагре- вания, часы	Выход ЦСО, %	Выход ве- ществ газо- образ- ных в вакууме при 20°, %
ПФС	Преполимер+0,1% KOH 1 2 2 3	420	15	420	2	2,0	12,1
		380	18	470	2	12,1	6,0
		390	8	420	2	2,5	5,1
		390	8	450	2	3,6	7,5
	3	450	4	505	6	0,6	16,4
ЛФБС-3	1+0,2% KOH 2	410	25	475	1	8,5	8,0
		420	45	475	1	12,0	4,5
ПФБС-1	1	410	80	420	2	62,0	2,4
				495	2	68,6	7,4
				380	2	88,0	0,3
				410	2	94,4	0,1
ПФАС-1	1	360	95	440	2	94,9	0,3

* 1—3 — номер партии полимера, отмытого от KOH.

** На основании данных ТГА при скорости нагревания 5 град/мин.

полимеризации значительно превышает скорость деполимеризации и что в закрытой системе равновесие должно быть практически полностью смешено в сторону образования полимера.

При температурах выше 280° во всех случаях мы имели дело с высоковязкими системами и поэтому не могли сделать определенные аналогичные выводы. На особенности деструкции высоковязких систем указывает ряд экспериментальных фактов, объяснить которые, по-видимому, можно только с учетом влияния на процесс деструкции молекулярной подвижности и связи молекулярной подвижности с характером упаковки макромолекул в полимере (с надмолекулярной структурой). В частности, таким фактом является более медленная скорость разложения пленки ПФБС-3 (толщина ~30 мкм), чем исходного полимера, взятого из полимеризационной массы (рис. 1).

Рентгенографические исследования показали [9], что стеклообразные ПААС имеют упорядоченную структуру, образование которой обусловлено ближним порядком в упаковке достаточно жестких полимерных молекул, и что в зависимости от условий формирования образцов из этих полимеров (высаждение, использование различных растворителей для получения пленок) возможно возникновение различной степени надмолекулярной организации. Естественно было ожидать, что такая необычная высокая упорядоченность некристаллических полимеров может приводить к особо-

му характеру развития в них молекулярной подвижности. Действительно, исследование температурных переходов в этих полимерах в области 20—220° показало [8, 10], что уже приблизительно со 100° происходит постепенное дискретное вовлечение в молекулярное движение значительных участков полимерной цепи. Проведенные нами термомеханические исследования показали, что кроме переходов в области температур 20—220° при более высоких температурах в ПААС происходит ряд дополнительных превращений, сопровождающихся дальнейшим изменением молекулярной подвижности (рис. 2). Пленки ПФБС-1, использованные для термомеханических испытаний были двух типов. Первая — оптически однородная пленка с плотностью 1,204 г/см³ была получена из циклогексанового раствора; вторая — с плотностью 1,216 г/см³ с отчетливо видимыми в световой микро-

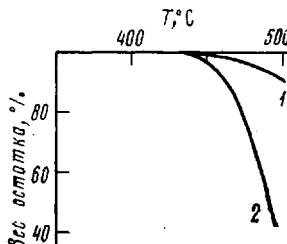


Рис. 3

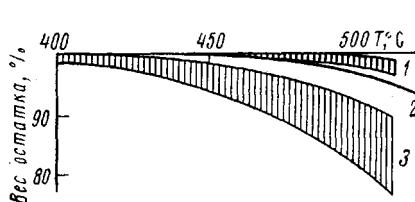


Рис. 4

Рис. 3. Кривые ТГА оптически неоднородной (1) и однородной (2) пленок ПФБС-1; скорость нагревания 5 град/мин

Рис. 4. Кривые ТГА ПФБС-3 различной степени очистки:

1 — область разброса кривых трехкратно переосажденного полимера; 2 — среднененная кривая пленок из очищенного полимера; 3 — область разброса кривых однократно переосажденного полимера (с предварительной промывкой бензольного раствора водой и без нее); скорость нагревания 5 град/мин

скоп надмолекулярными образованиями была сформирована из бензольного раствора. Вторая пленка, согласно рентгенографическим данным, имела более упорядоченную надмолекулярную структуру [9]. Пленки ПФБС-3 и ПФБС-2 были также оптически неоднородными; пленка ПФС была прозрачной. Анализ кривых рис. 2 показывает, что структурные превращения выше 220° сопровождаются либо увеличивающейся разориентацией макромолекул в плоскоориентированных пленках (уменьшение наклона линейных участков кривых), либо развитием деформации пленки (увеличением наклона кривых). Здесь мы не будем останавливаться на природе наблюдавшихся превращений, которая может быть чисто физической или быть частично связанной с уменьшением молекулярной массы полимеров в области этих температур. Обратим только внимание на следующие обстоятельства.

Во-первых, в области температур, предшествующих началу потери веса (рис. 1, 3—6), происходит постепенное многократное увеличение молекулярной подвижности. Если теперь принять во внимание, что однократно переосажденные образцы разлагаются при более низких температурах, чем пленки из них, то следует сделать вывод, что для развития деструкционных процессов в ПААС, сопровождающихся потерей веса, необходим определенный уровень молекулярной подвижности, который в зависимости от характера упаковки макромолекул в образце может быть достигнут при разных температурах.

Во-вторых, из рис. 2 видно, что у пленок, содержащих надмолекулярные образования, существует дополнительный переход, сопровождающийся их значительным сокращением, что наиболее отчетливо видно при сравнении двух пленок ПФБС-1. Этот переход, по-видимому, связан с разупорядочением в более упорядоченных областях полимера. Температура этого перехода увеличивается с 380 до 480° с увеличением содержания фенильных групп в ПФБС, что, вероятно, является следствием возрастающего

межмолекулярного взаимодействия. При повышении температуры в более упорядоченных областях происходит, по-видимому, дальнейшее увеличение молекулярной подвижности и ее уровень, необходимый для развития деструкционных процессов, достигается в них при более высоких температурах, чем в менее упорядоченных областях. По крайней мере так можно объяснить сдвиг кривой ТГА разложения оптически неоднородной пленки ПФБС-1 в сторону более высоких температур (рис. 3).

Таким образом, приведенные выше факты можно рассматривать как свидетельство влияния физического структурного фактора на процесс термической деструкции ПААС.

Далее нами было проведено качественное исследование влияния концентрации активных центров — остатков катализатора полимеризации на процесс термической деструкции ПААС. Рассмотрение кривых рис. 4 показывает, что многократная промывка водой практически не оказывает

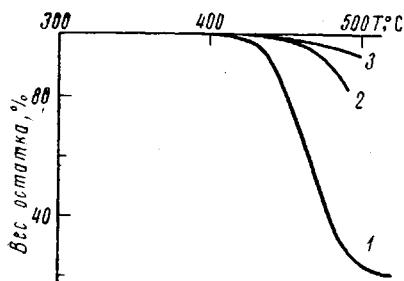


Рис. 5

Рис. 5. Усредненные кривые ТГА фракций ПФБС-1 с величиной $[\eta]$, дл/г : 1 — 1,4; 2 — 0,8; 3 — 0,5

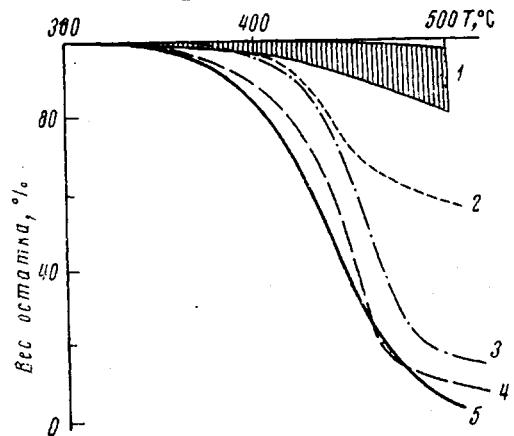


Рис. 6

Рис. 6. Кривые ТГА ПААС:

— область разброса кривых ПФС различных партий; 2 — ППТС; 3 — ПФГС; 4 — ПФАС-1; 5 — ПМТС; скорость нагревания 5 град/мин

дополнительного влияния на процесс деструкции по сравнению с простым однократным переосаждением. Необходимо отметить, что наблюдается значительный экспериментальный разброс при проведении повторных опытов ТГА очищенных полимеров. Поэтому на рис. 4 приведены не отдельные термогравиметрические кривые, а обозначены области их разброса. Из рис. 4 видно также, что наибольшее замедление процесса деструкции наблюдается при многократном переосаждении полимера и что соответственно концентрация активных центров в нем может оказывать определенное влияние на его термостабильность. В то же время из сравнения рис. 1. и 4 видно, что кривые ТГА пленок из очищенного и неочищенного полимеров достаточно близки. Из этого, в свою очередь, следует, что не концентрация активных центров, а физический структурный фактор может оказывать в ряде случаев решающее влияние на ход процесса термической деструкции ПААС. Это дает основания предположить, что наряду с неравномерным распределением ионных примесей в переосажденных образцах структурный фактор может быть также причиной наблюданного разброса кривых ТГА. Это должно быть связано с тем, что вследствие трудно контролируемых условий переосаждения полимеров весьма вероятным является образование частиц полимера с различной степенью надмолекулярной упорядоченности. Естественно, такое различие может существовать как между частицами одной партии полимера, так и в среднем между различными партиями.

При рассмотрении структуры переосажденного полимера интересно обратить внимание на установленный нами ранее факт обратной зависимости степени структурной упорядоченности фракций ПААС от их молекулярной массы. Аналогичная зависимость наблюдается и при исследовании термической стабильности различных фракций ПААС. Из рис. 5 видно, что с уменьшением молекулярной массы фракций происходит сдвиг кривых ТГА в сторону более высоких температур. Согласно данным элементного анализа и УФ-спектроскопии, все эти фракции имели одинаковое содержание фенильных и изобутильных групп. При нагревании фракций в атмосфере аргона в области температур резкого возрастания скорости разложения они переходили в текучее состояние, и этот переход сопровождался резким уменьшением их характеристической вязкости (до 0,04—0,06 дL/g). Приведенные данные формально свидетельствуют о наличии корреляции между морфологией полимерного тела, оказывающей влияние на молекулярную подвижность в нем, и температурной областью развития деструкционных процессов. Однако при этом не следует забывать, что наблюдаемая различная термостабильность фракций может быть также в значительной степени обусловлена различной дефектностью полимерных цепей разной длины, в частности, их различной разветвленностью, различным содержанием нераскрывшихся циклических структур [1, 11] и разным неконтролируемым содержанием в них активных центров. Тем не менее сумму приведенных выше экспериментальных фактов можно, на наш взгляд, рассматривать как свидетельство влияния структурного фактора на процесс термической деструкции ПААС. Это, в свою очередь, означает, что при анализе влияния типа боковых групп на их термостабильность наряду с химическими факторами следует учитывать влияние боковых групп на межмолекулярное взаимодействие и соответственно на уровень развития молекулярной подвижности в рассматриваемой температурной области.

Вообще сопоставление процессов термической деструкции ПААС затруднено вследствие значительного экспериментального разброса, возможные причины которого рассмотрены выше. Так, на рис. 6 ограничена область, в которую попали кривые ТГА образцов общего переосаждения различных партий ПФС. Однако несомненной является тенденция смещения температурной области разложения в сторону более низких температур при увеличении содержания в ПААС алкильных групп. Кроме того, на рис. 6 для сравнения с ПФС приведены термогравиметрические кривые разложения и ПМТС и ППТС, из которых видно, что введение в полимер толильных групп аналогично введению алкильных групп.

Увеличение содержания алкильных групп в полимере сопровождается повышением доли в продуктах деструкции ЦСО (таблица). Здесь необходимо указать также на расхождения в составах продуктов деструкции различных партий ПФС. Оказалось, что чем термостабильнее ПФС, тем больше в продуктах деструкции газообразных веществ. Присутствие в полимере KOH также повышает выход газообразных в вакууме продуктов, что видно на примере преполимера ПФС и полимера ПФБС-3, содержащего 0,2% KOH.

Различие составов продуктов деструкции ПФБС-1 и ПФАС-1 обусловлено, по-видимому, нестабильностью изобутильной группы у атома кремния. Действительно, хроматографический анализ газообразных в вакууме продуктов деструкции показал, что вместе с бензолом, который является основным газообразным продуктом деструкции ПФС до 500°, не считая небольшого количества водорода, при деструкции ПФБС наблюдается образование заметных количеств других углеводородов, в частности метана, а также водорода. ИК-спектры остатков ПФБС-1 после деструкции свидетельствуют о том, что разложение изобутильной группы идет по сложному механизму и может приводить к возникновению метильной группы у атома кремния (появление полосы поглощения 1280 см⁻¹). Здесь интересно отметить, что характер реакции распада изобутильной группы зависит от

температуры и, по-видимому, от характера молекулярной подвижности при этой температуре. В области более низких температур, где основным деструкционным процессом является распад изобутильных групп, происходит полное разрушение последних. В ИК-спектрах остатка полимера (кривая 2 на рис. 7, а) полностью исчезает полоса поглощения при 1240 см^{-1} и появляются полосы при 1280 и 890 см^{-1} . При более высоких температурах, при которых уже интенсивно протекает деполимеризационный процесс, изобутильные группы, по-видимому, исчезают неполностью (кривая 3, рис. 7).

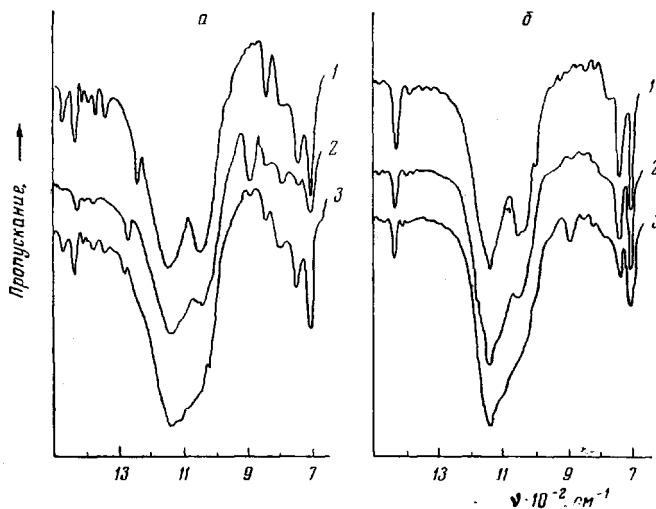


Рис. 7. ИК-спектры:

а — ПФБС-1: 1 — исходный полимер; 2 — прогрет при 380° 6 час.; 3 — прогрет при 440° 2 часа; б — ПФС: 1 — исходный полимер; 2 — прогрет при 450° 2 часа; 3 — прогрет при $480—500^\circ$ 6 час.

Образование бензола, согласно работе [3], связано с рядом радикальных реакций, включающих разрыв связи Si — арил и отрыв водорода от бензольного кольца с образованием фениленового мостика между полисилесквиоксановыми цепями. Естественно предположить, что на эти радикальные реакции, приводящие к образованию поперечных связей и потере полимером растворимости, могут оказывать влияние реакции радикального распада алкильных групп. Несомненным является тот факт, что пересаженные образцы ПФБС-1 в области температур до 450° теряют растворимость при глубине разложения $10—15\%$, а образцы ПФАС-1 остаются растворимыми до потери веса $70—80\%$. Образцы ПФС становились нерастворимыми после потери $\sim 3\%$. Рассмотрение ИК-спектров нерастворимых остатков показало (рис. 7), что в процессе разложения постепенно исчезает раздвоение полосы поглощения валентных колебаний связи Si—O в области $1000—1200 \text{ см}^{-1}$. Это означает изменение исходной конформации цепи. Строгое подтверждения образования фениленовых мостиков обнаружить не удалось, так как ни в области основных частот внеплоскостных деформационных колебаний связи C—H ($700—900 \text{ см}^{-1}$), ни в области результирующих составных частот этих колебаний ($1600—2000 \text{ см}^{-1}$) не наблюдалось никаких существенных изменений профиля спектра. Следует, правда, заметить, что в области выше 1700 см^{-1} отмечалось увеличение общего фона поглощения. Это увеличение было тем больше, чем больше было потемнение остатка и увеличение в нем отношения содержания C и H, что особенно характерно для алкилфенильных полимеров. При пиролизе ПФС выше 480° в ИК-спектрах остатков также наблюдалось появление полосы поглощения при 890 см^{-1} . Природа этого поглощения недостаточно ясна. Поскольку полоса поглощения при 890 см^{-1} наблюдалась как в случае

ПФБС, так и в случае ПФС, можно предположить, что ее появление связано с какими-то общими пиролитическими процессами разложения углеводородных обрамляющих групп.

В заключение следует также отметить, что деструктивные процессы в ПААС, приводящие к уменьшению их молекулярной массы, начинаются уже выше 220° . Так, при нагревании при 220° в течение 3 час. переосажденного образца ПФС его характеристическая вязкость уменьшалась с 1,12 до 0,84 дл/г, а образца ПФБС-1 — с 2,20 до 0,83 дл/г. Аналогичное уменьшение вязкости наблюдалось и для других полимеров. Можно предположить, что обнаруженное уменьшение молекулярной массы ПААС связано с разрушением неравновесных дефектных структур в полисилесквиоксановой цепи.

Таким образом, сравнительное термогравиметрическое исследование позволило установить ряд особенностей процесса термической деструкции ПААС. Процесс термической деструкции этих полимеров происходит с заметной скоростью выше 400° и состоит из нескольких параллельных реакций, приводящих к образованию низкомолекулярных ЦСО, углеводородов и возникновению поперечных связей в полимере. Образование ЦСО свидетельствует об обратимости реакции полимеризации. Однако процессу деполимеризации препятствуют побочные реакции деструкции боковых групп, приводящие к образованию поперечных связей. Эти побочные реакции приводят также к изменению исходной конформации силесквиоксановой цепи. Доля реакции деполимеризации в общем деструкционном процессе зависит от содержания в полимере групп, отличных от фенильной, и от их типа. При увеличении содержания алкильных групп удельный вес реакции деполимеризации возрастает. В тех случаях, когда алкильные группы являются устойчивыми при температуре пиролиза, процесс термической деструкции практически сводится к реакции деполимеризации. Это наблюдается, в частности, в случае ПФАС-1. На процесс термической деструкции ПААС оказывают влияние концентрация активных ионных центров, надмолекулярная упорядоченность образца, а также, по-видимому, наличие различных дефектов в полимерной цепи. Влияние этих факторов приводит к значительному экспериментальному разбросу и затрудняет изучение термической деструкции ПААС.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C 1, 83, 1963.
2. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., A12, 663, 1970.
3. A. Guyot, R. Cuidard, M. Bartolin, J. Polymer Sci., C 22, 785, 1969.
4. C. Janin, M. Bert, A. Guyot, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 69, 810, 1972.
5. Н. Н. Макарова, Диссертация, 1971.
6. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
7. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Сб. Некоторые проблемы прочности твердого тела, Изд-во АН СССР, 1959.
8. Ю. П. Квачев, В. С. Папков, В. Ю. Левин, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 215, 4073, 1974.
9. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Д. Я. Цванкин, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, М. Н. Ильина, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., B16, 208, 1974.
10. Ю. П. Квачев, И. И. Перепечко, В. С. Папков, В. Ю. Левин, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Механика полимеров, 1973, 804.
11. C. L. Frye, J. M. Klosowski, J. Amer. Chem. Soc., 93, 4599, 1971.