

УДК 541.64:547.1'128

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИМЕТАЛЛОФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

*Э. А. Кириченко, Б. А. Марков, А. Д. Дамаева,
В. В. Григорьев*

Исследована термическая деструкция циклонинейных полиметаллофенилсилоxанов (ПМФС) переходных, редкоземельных и других элементов с целью изучения механизма термического разложения и установления связи между термической устойчивостью полимеров и характером вводимого в силюксановую цепь металла. Установлено, что состав летучих продуктов деструкции меняется с изменением температуры пиролиза. Рассчитаны значения общих энергий активации процесса термического разложения и показан периодический характер их изменения от порядкового номера металла, входящего в исследуемый полимер. На основании экспериментальных данных высказано предположение о возможном механизме термической деструкции ПМФС.

Большой интерес представляют работы, в которых рассматривается влияние атомов металлов, введенных в силюксановую цепь, на скорость отрыва органических групп в процессе термической деструкции [1–3].

Нами была изучена термическая деструкция циклонинейных ПМФС переходных, редкоземельных и других элементов с целью установления связи между термической устойчивостью исследованных полимеров и характером вводимого в силюксановую цепь металла.

Для исследования был выбран метод пиролитической ГЖХ в сочетании с масс-спектроскопией. Учитывая специфику кремнийорганических полимеров, исследования проводили в усовершенствованной нами пиролитической ячейке [4] по методике, описанной в работе [5].

Синтезированные ПМФС представляют собой хрупкие стеклоподобные вещества коричневого цвета различных оттенков с молекуллярной массой 2000–5000, растворимые во многих органических растворителях.

Полученные полимеры очищали и подвергали термической деструкции в токе аргона в области температур 400–750°. При температурах ниже 400° полимеры практически не подвергались деструкции — в продуктах разложения была обнаружена вода и лишь следы бензола. Потери веса полимеров составляли 2–4%.

С повышением температуры пиролиза до 500° наблюдалось увеличение количества бензола в летучих продуктах деструкции; при этом потери веса некоторых полимеров достигали 15%.

При температурах выше 500° состав летучих продуктов деструкции заметно менялся — на пирограммах появлялось несколько пиков, которые соответствовали вторичным продуктам реакции термического разложения (рис. 1).

Наиболее сложные пирограммы наблюдались при 700–750°. Хроматографический, масс- и ИК-спектроскопический, а также и химический качественный анализы позволили идентифицировать ряд продуктов термического разложения. Было установлено, что в состав летучих продуктов, помимо воды и бензола, который при 700–750° составляет 65–70% от

общего количества летучих, входят ацетилен, этилен, ацетальдегид, этиловый спирт, этил- и диэтилбензол и дифенил. Соединений, содержащих кремний, в летучих продуктах не обнаружено. На рис. 2 представлены масс-спектры полифенилсилоксана марганца, нагретого до 400 и 700°. Потери веса полимеров при 700—750° достигают максимума и составляют 33—35%.

Анализ летучих продуктов термического разложения исследуемых полимеров при различных температурах показывает, что основным продуктом является бензол.

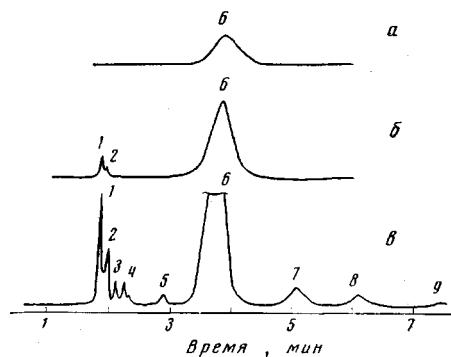


Рис. 1

Рис. 1. Пирограмма полифенилсилоксана лантана при 400 (a), 550 (b) и 750° (c); время нагревания образца 20 сек., детектор – пламенно-ионизационный:

1 — ацетилен, 2 — этилен, 3 — неидентифицированный компонент, 4 — ацетальдегид, 5 — этиловый спирт, 6 — бензол, 7 — этилбензол, 8 — диэтилбензол, 9 — дифенил

Рис. 2. Масс-спектры полифенилсилоксана марганца, нагретого до 400 (a) и 700° (b):

1 — вода, 2 — бензол, 3 — ацетилен, 4 — этилен, 5 — ацетальдегид, 6 — этиловый спирт, 7 — этилбензол, 8 — диэтилбензол, 9 — дифенил

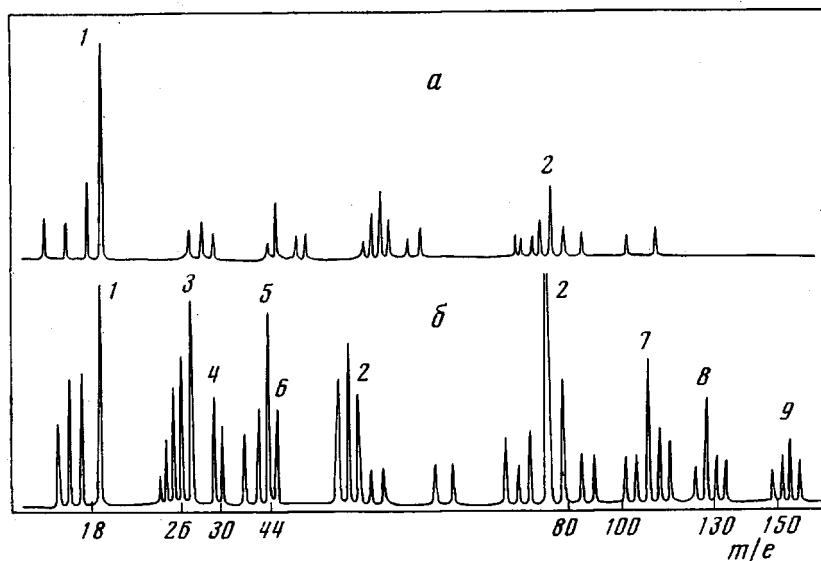


Рис. 2

Состав и количество вторичных продуктов деструкции зависит от температуры, типа и количества входящего в полимер металла. Так, ацетальдегид, этиловый спирт, этил- и диэтилбензол появляются только при 600° и выше; причем два первых продукта появляются лишь в первые 10—15 сек. нагревания и при повторном нагревании образца почти полностью исчезают. Это объясняется тем, что при высоких температурах уже в первоначальный момент нагревания образца из него полностью удаляются гидроксильные группы, которые необходимы для образования ацетальдегида и этилового спирта.

Количество ацетиlena и этилена в летучих продуктах термической деструкции, а также температура, при которой эти продукты появляются,

зависят от типа металла, входящего в полимер. В табл. 1 приведены данные об изменении количества ацетилена и этилена при пиролизе некоторых ПМФС (рассчитано по площадям хроматографических пиков $\Sigma S/m$).

При пиролизе ПМФС при высоких температурах было замечено, что количество ацетилена в летучих продуктах зависит не только от типа, но и от количества металла, а также от наличия гидроксильных групп в полимере.

Оказалось, что высота пика ацетилена на пирограммах заметно уменьшается, если пиролизу подвергается образец полимера, предварительно прогретый при 300° для удаления OH-групп. Вероятно, гидроксильные группы инициируют начало процесса термодеструкции и способствуют образованию ацетилена.

Это подтверждается тем, что при пиролизе предварительно прогретого ПФС, не содержащего металлы, почти не наблюдается образования ацетилена, а начало разложения полимера, т. е. первое появление бензола в летучих продуктах, сдвигается в область более высоких температур.

Тот факт, что в летучих продуктах термического разложения ПМФС обнаруживается заметное количество ацетилена даже при пиролизе прогретого образца, свидетельствует о том, что роль инициаторов или активных центров играют и ионы металлов, входящих в ПМФС. Это подтверждается увеличением массы выделяющегося ацетилена с возрастанием количества металла в полимере, т. е. с возрастанием числа активных центров.

Из исследованных ПМФС наибольшее катализитическое действие на процесс термической деструкции оказывают катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ga^{3+} , Y^{3+} и Hg^{2+} . Для этих же полимеров начало отрыва фенильных групп наблюдается, как правило, при более низкой температуре.

Чем большее влияние оказывает металл на начало процесса термического разложения, тем раньше, т. е. при более низкой температуре, начинается отрыв фенильных радикалов, что характеризует более низкую термостойкость полимера. Однако наиболее правильно и точно термическая устойчивость исследованных полимеров была оценена по значениям общей энергии активации процесса термодеструкции.

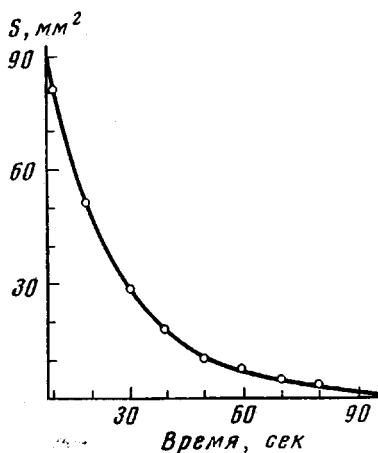


Рис. 3. Зависимость количества ацетилена от времени нагревания при 700° ; S — площадь пика ацетилена

Таблица 1

Изменение количества легких углеводородов от температуры пиролиза

Полимер	Количество легких углеводородов $\Sigma S/m, \text{мм}^2/\text{мг}$				
	500°	550°	600°	650°	700°
Полифенилсилоксан (ПФС)	0	0	6,5	16	56
Полимарганецфенилсилоксан (ПМнФС)	0	5,5	10,5	35	150
Полилантанфенилсилоксан (ПЛаФС)	8,0	26,0	36,0	85	224

В табл. 2 представлены рассчитанные по кинетическим кривым газо-выделения значения общих энергий активации (точность определения $\pm 0,5$ ккал).

Как и предполагалось, введение металла в ПФС уменьшает его термическую устойчивость; при этом характер влияния ионов металлов различен для *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов. В работах [6, 7] нами было показано, что

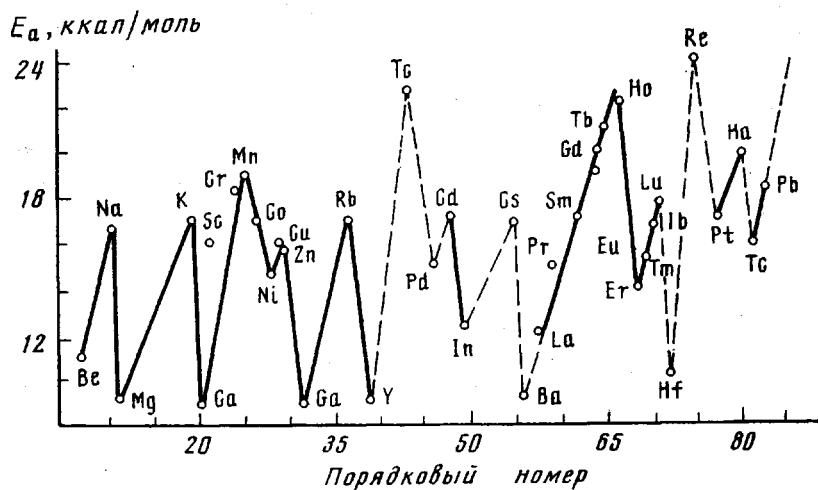


Рис. 4. Зависимость термической устойчивости ПМФС от порядкового номера элемента

влияние металла на прочность связи Si—Ph определяется его поляризующим действием и для металлов различных типов имеет свою закономерность.

Интересно отметить тот факт, что зависимость энергии активации процесса термической деструкции от атомных номеров металлов, входящих в структуру полимера, носит явно выраженный периодический характер (рис. 4).

Из представленной зависимости видно, что введение в структуру ПФС металлов Tc и Rb Re будет приближать термостойкость этих полимеров к термостойкости ПФС, одновременно изменяя свойства последнего. Кроме летучих продуктов деструкции ПМФС были исследованы и нелетучие продукты.

Так, на холодной части пиролитической ячейки собирается небольшое количество твердого светло-желтого вещества (2–3% от веса полимера), анализ которого указывает на наличие кремнийорганических соединений

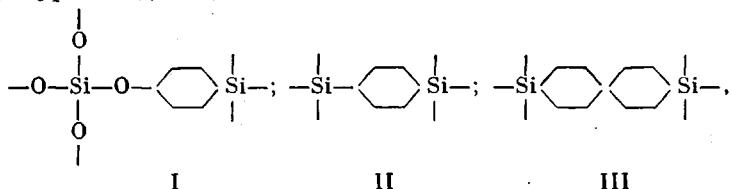
Таблица 2
Значения общих энергий активации процессов термического разложения полимеров

Полимер	E _a , ккал/моль	Полимер	E _a , ккал/моль	Полимер	E _a , ккал/моль
ПФС	26,0	ПCoФС	17,0	ПTmФС	15,0
ПNoФС	22,0	ПCdФС	17,0	ПPrФС	15,0
ПTbФС	21,0	ПSmФС	17,0	ПInФС	12,0
ПGdФС	20,0	ПNaФС	17,0	ПLaФС	12,0
ПMnФС	19,0	ПYbФС	16,5	ПMgФС	9,0
ПCrФС	18,5	ПScФС	16,0	ПCaФС	9,0
ПRbФС	18,0	ПEuФС	16,0	ПGaФС	8,5
ПLuФС	17,5	ПCuФС	16,0	ПYФС	8,5
ПKФС	17,0	ПZnФС	16,0		
ПRbФС	17,0	ПNiФС	15,5		

с низкой молекулярной массой. Эти вещества появляются лишь при высоких температурах, вероятно, за счет ослабления силоксановых связей.

Часть образца полимера, оставшаяся после деструкции, представляет собой нерастворимое, твердое, хрупкое вещество, окраска которого меняется от бесцветной (при 300–450°) до черной (при 750° и выше).

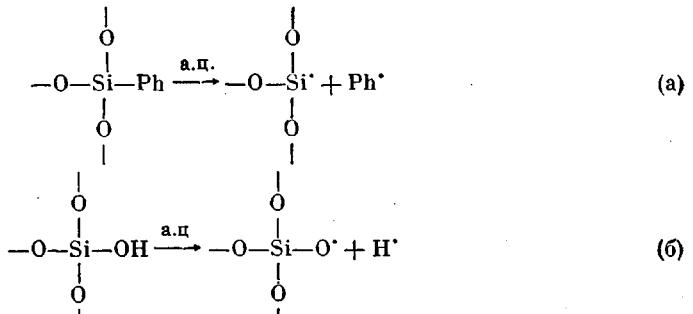
Из данных элементного анализа полимеров, прогретых от 150 до 850° в инертной атмосфере, можно видеть, что даже при нагревании образцов до высоких температур в последних остается значительное количество углерода и водорода, что свидетельствует о возможности образования таких структурных единиц типа



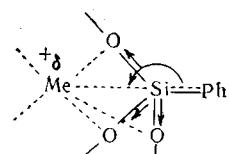
которые термически очень устойчивы и разлагаются в инертной атмосфере лишь при очень высоких температурах [8].

На основании результатов исследования термической деструкции ПМФС различными физико-химическими методами ниже представлена схема этого процесса.

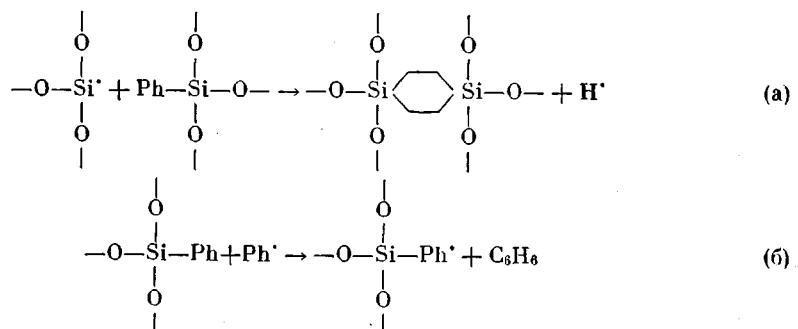
I. Инициирование цепи, протекающее на активном центре (а.п.)

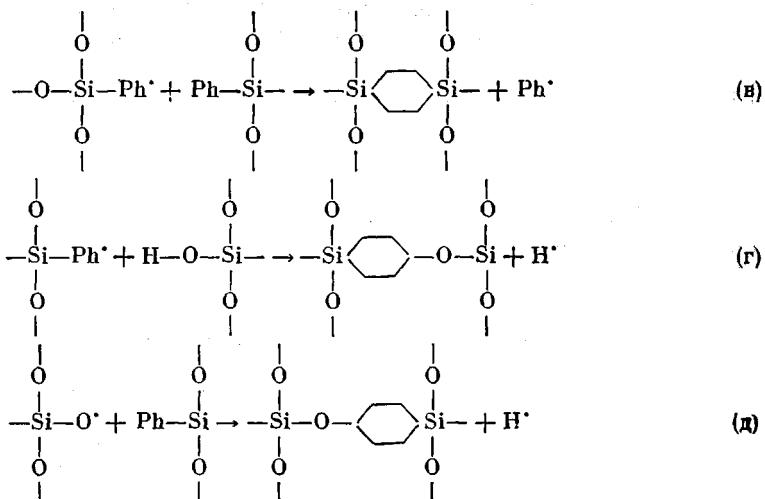


II. Ослабление связи Si – Ph вследствие поляризующего действия металла [6] способствует возникновению фенильного радикала



III. Образование фенокси- и фениленовых сшивок в молекуле полимера можно выразить следующими реакциями:





Из приведенных реакций можно видеть, что значительная часть фенильных радикалов должна идти на образование фениленовых спивок. Это подтверждается как результатами элементного анализа (табл. 3), так и коли-

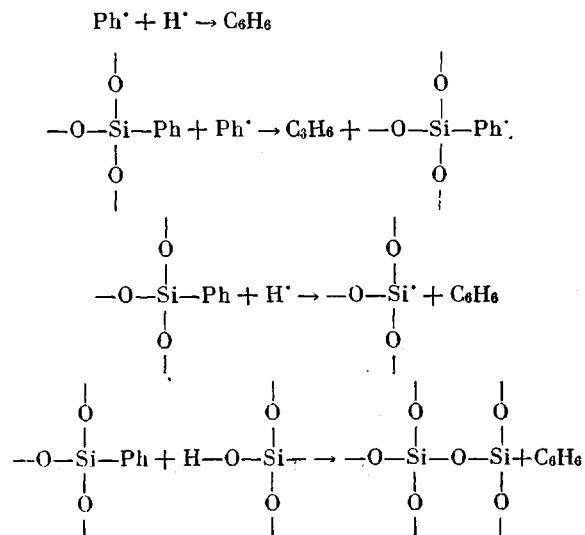
Таблица 3

Результаты элементного анализа полимеров, подвергнутых термодеструкции при различных температурах

T, °C	Нагрева- ние, мин.	Цвет образца	Элементный состав, %		
			C	H	Si+Me
До термодеструкции	25	Бесцветный	55,6	4,41	19,0
	25	»	55,3	4,06	20,0
	25	Светло-желтый	35,1	2,96	28,8
	25	Коричневый	20,0	1,05	31,0
	25	Черный	17,0	0,9	42,0

чеством выделяющегося бензола, равным приблизительно половине от теоретически возможного.

IV. Образование бензола можно описать такими реакциями



Однако все эти реакции объясняют лишь образование основных продуктов, получающихся при термической деструкции исследованных полимеров и описывают протекание реакций на отдельных участках молекулы. Полный механизм реакций термического разложения, несомненно, значительно сложнее, и его описание потребует дополнительных экспериментальных данных.

Новомосковский филиал Московского
химико-технологического института
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
15 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Т. С. Бебчук, Э. З. Аснович, Г. Е. Голубков, Изв. АН СССР, Неорганич. материалы, 3, 1842, 1967.
2. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Т. С. Бебчук, Г. И. Пашенцева, Г. Е. Голубков, Высокомолек. соед., A9, 2025, 1967.
3. Т. Секей, М. Блажо, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кашугина, Высокомолек. соед., A14, 2497, 1972.
4. Э. А. Кириченко, Б. А. Марков, В. И. Кожемякин, Заводск. лаб., 39, 800, 1973.
5. Э. А. Кириченко, Б. А. Марков, А. Д. Дамаева, А. И. Ермаков, Изв. ВУЗов, 1974, № 5, 442.
6. Э. А. Кириченко, Б. А. Марков, А. И. Ермаков, А. Д. Дамаева, Ж. физ. химии, 47, 2809, 1973.
7. Э. А. Кириченко, А. Д. Дамаева, Б. А. Марков, С. М. Иванова, А. И. Ермаков, Высокомолек. соед., A17, 1482, 1975.
8. A. Guyot, R. Cuillard, M. Bartholim, J. Polymer Sci., C 22, 785, 1969.