

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1977

УДК 541.64:547.1'128

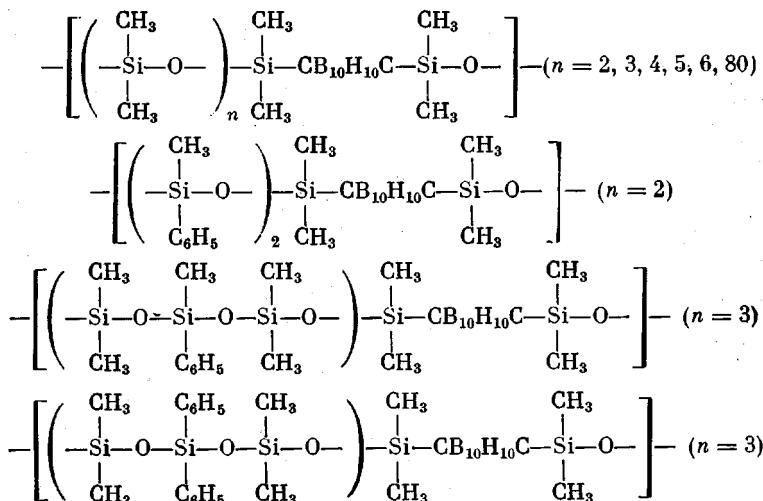
## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИДИОРГАНОКАРБОРАНСИЛОКСАНОВ

**К. А. Андрианов, С.-С. А. Павлова, И. В. Журавлева,  
Ю. И. Толчинский, Б. А. Астапов**

Исследована термическая деструкция полидиорганокарборансилоксанов. Показано, что введение *m*-карборанового цикла в силоксановую цепь препятствует протеканию цепной деполимеризации и приводит к значительному повышению термостойкости по сравнению с линейным полидиметилсилоксаном. При деструкции полидиорганокарборансилоксанов одновременно происходит два конкурирующих процесса: деструкция основной цепи, приводящая к выделению олигомерных продуктов, и разрыв связей Si—C и C—H, сопровождающиеся выделением водорода и метана и приводящие к структурированию. Увеличение длины силоксанового фрагмента приводит к росту потери веса полимеров. Замена одного или нескольких метильных радикалов на фенильные активизирует процессы структурирования и уменьшает потери массы полимеров.

Известные в литературе работы по синтезу и исследованию карборансилоxановых полимеров проводили, как правило, с использованием либо низкомолекулярных, либо нерастворимых образцов [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению термической деструкции высокомолекулярных *m*-карборансилоxановых полимеров следующего строения:



Все полимеры имели молекулярную массу в пределах 180 000–250 000 и характеризовались хорошей растворимостью в бензole, толуоле, хлороформе. Чередование силоксановых и карборановых фрагментов в полимерной цепи строго регулярно и определено условиями синтеза.

Варьирование длины силоксанового фрагмента между карборановым циклом дает возможность изменять в широких пределах физико-механические свойства полимеров.

Цель настоящей работы — выяснение влияния карборанового цикла, длины силоксанового фрагмента, а также природы обрамляющих органических групп на термическую устойчивость исследуемых полимеров.

Объектами исследования были выбраны образцы полидиметилкарборансилоксанов с  $n=2, 3, 4, 5, 6, 80$ , а также полиметилфенилкарборансилоксанов с  $n=2$  и  $3$ , строение которых изображено выше.

Термическую деструкцию изучали методом динамического ТГА на электронных термовесах В-60 фирмы «Setaram» в токе аргона со скоростью подъема температуры 5 град/мин.

Одновременное определение газообразных продуктов деструкции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, газовую петлю которого подключали к выходу термовесов. Использовали колонку диаметром 3 мм и длиной 1 м, заполненную «Рогорас-Q» и термостабилизированную при 35°; детектор — катарометр и газ-носитель — аргон (20 мл/мин). Анализ низкомолекулярных продуктов деструкции проводили по разработанной нами ампульной методике на хроматографе «Цвет-104» при программированном повышении температуры от 50 до 300° со скоростью 5 град/мин. В этом случае использовали колонку диаметром 3 мм и длиной 2 м, заполненную 5% SE-30 на хроматроне N-AW; детектор — катарометр, газ-носитель — гелий с расходом при 50° — 60 мл/мин. Пиролиз образцов полимеров с навеской 2 мг для анализа низкомолекулярных продуктов деструкции проводили в запаянных вакуумированных ампулах.

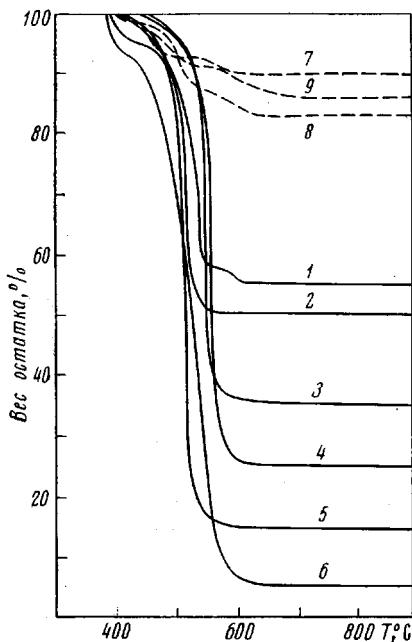


Рис. 1. Кривые ТГА полидиметилкарборансилоксанов

Полидиметилкарборансилоксаны с  $n=2$  (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 80 (6); полиметилфенилкарборансилоксаны с  $n=2$  и Me:Ph=6:2 (7),  $n=3$  и Me:Ph=9:1 (8),  $n=3$  и Me:Ph=8:2 (9)

Как видно из кривых ТГА полидиметилкарборансилоксанов с  $n=2, 3, 4, 5, 6$  и 80 (рис. 1), температуры начала потери веса и температуры, при которых отмечены максимальные скорости потери веса, лежат в узких интервалах температур — 380—420 и 526—575° соответственно. В то же время максимальные потери массы этих полимеров закономерно увеличиваются с ростом количества диметилсилоксановых групп в структурном звене. Для выяснения состава про-

дуктов деструкции был проведен анализ низкомолекулярных продуктов терморазложения в изотермических условиях (табл. 1). В состав продуктов термической деструкции полимеров с  $n=3, 6, 80$  входят диметилсилоксановые циклы от  $D_3$  до  $D_7$  и олигомерные диметилсилоксаны  $MD_3M$  и  $MD_4M$ . Количество этих продуктов не превышает 1—2% у полимера с  $n=3$ , 22% у полимера с  $n=6$  и 29% у полимера с  $n=80$ . Вместе с тем, максимальные потери массы полимеров, как видно из кривых ТГА, достигают 50, 85, 95% для полимеров с  $n=3, 6$  и 80 соответственно. Поскольку анализ низкомолекулярных продуктов терморазложения не дал полной информации об их составе, были сняты ИК-спектры полимера с  $n=3$ , прогретого при 350, 400, 450 и 500° в течение 1 часа, а также остатков и продуктов распада, образовавшихся в результате деструкции того же полимера при 550 и 600°. Спектры прогретого полимера, остатка и продуктов деструкции практически не отличаются друг от друга. Полосы поглощения при 800, 1030, 1090  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для связи  $-\text{Si}-\text{O}-$ , 2600  $\text{cm}^{-1}$  и для связи В—Н в  $\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}$  и 2910, 2970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ -группы) идентичны как для остатков полимера, так и для продуктов терморазложения. Это позволяет полагать, что основную массу продуктов деструкции составляют олигомеры, структура которых аналогична структуре исходных полимеров.

Таблица 1

Состав низкомолекулярных продуктов термической деструкции полидиметилкарборансиликсанов с  $n=3, 6$  и  $80$ 

$n$	$T, ^\circ C$	Время, мин.	Низкомолекулярные продукты, вес. %								Сумма	Сумма $(CH_3)_2SiO$ -групп ** моль/осново-моль
			D <sub>3</sub>	MD <sub>3</sub> M	D <sub>4</sub>	MD <sub>4</sub> M	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	D <sub>7</sub>	D <sub>8</sub>		
80	450	30	2,445	--	1,175	--	0,425	0,850	--	--	4,900	4,090
80	550	5	6,225	--	1,850	--	0,805	1,960	1,285	0,345	11,465	9,540
80	550	15	7,360	--	2,940	--	1,190	2,430	1,625	0,475	16,100	13,720
80	550	30	14,670	--	4,620	--	2,120	4,475	2,482	0,600	28,970	24,150
6	500	15	0,330	--	--	--	--	--	--	--	0,330	0,010
6	500	30	1,500	--	0,340	--	0,760	0,750	--	--	4,060	0,290
6	550	5	3,260	--	0,920	0,380	0,340	1,580	1,200	--	7,680	0,725
6	550	15	7,260	--	2,520	1,390	0,930	2,130	1,140	--	17,050	1,290
6	550	30	8,760	0,750	6,450	3,840	1,140	1,020	0,510	--	22,470	1,820
3	500	30	*	--	*	--	--	--	--	--	0,25–0,5	0,015–0,030
3	550	30	*	*	*	--	--	*	--	--	1,0–2,0	0,077–0,135

\* Из-за малых значений величин приведена только их сумма.

\*\* Приведено суммарное количество  $(CH_3)_2SiO$ -групп, в выделившихся низкомолекулярных продуктах.

Данные по составу продуктов разложения позволяют предположить, что при термической деструкции полиорганокарборансилоксанов в интервале температур 380–625° происходят разрывы основной цепи полимеров с образованием олигомерных осколков. Образование низкомолекулярных силоксановых продуктов (D и MDM) происходит, вероятно, в результате вторичных реакций отщепления силоксигрупп по месту разрыва макромолекул. Рост количества низкомолекулярных продуктов с увеличением

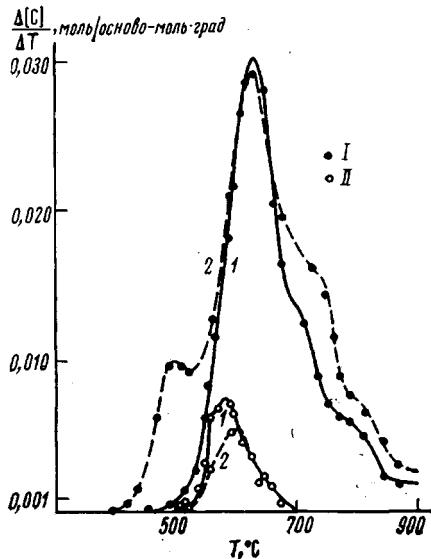


Рис. 2. Дифференциальные кривые газоотделения полидиметилкарборансилоксана с  $n=2$  (1) и полиметилфенилкарборансилоксана с  $n=2$  и  $\text{Me:Ph}=6:2$  (2); черные точки – водород, светлые – метан

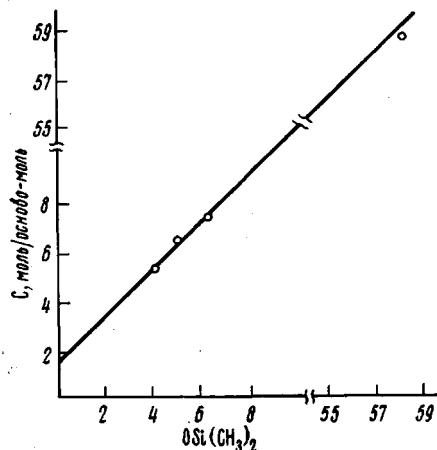


Рис. 3. Зависимость суммарного количества выделившихся водорода и метана ( $\text{C} = \text{H}_2 + \text{CH}_4$ ) от количества диметилсилоксигрупп в структурном звене полидиметилкарборансилоксанов с  $n=2, 3, 6, 80$

длины силоксанового фрагмента также подтверждает высказанные предположения.

Помимо низкомолекулярных и олигомерных соединений термической деструкции, при разложении карборансилоксанных полимеров отмечено выделение газообразных продуктов – водорода и метана. У полидиметилкарборансилоксана с  $n=2$  (рис. 2) выделение водорода начинается при  $450^\circ$  и достигает максимума при  $630^\circ$ . У остальных полидиметилкарборансилоксанов водород начинает выделяться также при  $440–450^\circ$ , однако максимумы выделения смешаются от  $630^\circ$  у полимера с  $n=2$ , до  $580^\circ$  у полимера с  $n=80$ . С температур  $660–670^\circ$  заметно нарушение симметрии кривой газоотделения, что свидетельствует об аддитивном влиянии нескольких процессов терморазложения. Во всех исследованных образцах выделение метана начинается при  $575–580^\circ$  и прекращается при  $700–710^\circ$ . При расчете количеств газообразных продуктов деструкции учитывали изменение структурного звена за счет выделения силоксановых низкомолекулярных продуктов. Кроме того, производили пересчет с учетом общих потерь массы полимеров. На рис. 3 видна прямолинейная зависимость суммарного количества газообразных продуктов от числа диметилсилоксигрупп в структурном звене. На основании этих данных можно полагать, что водород и метан образуются в основном при «шивке» метильных групп с образованием метиленовых и этиленовых мостиков, как показано в работе [3], при этом одна диметилсилоксигруппа может дать 1 моль/осново-моль водорода или метана. В то же время количество водорода и метана несколько превышает число диметилсилоксигрупп. Это

может быть связано, как было отмечено ранее, с более глубокими превращениями, протекающими при температурах выше 660°.

Замена одного или нескольких метильных радикалов на фенильные приводит к понижению температур начала выделения водорода до 375–380°. Первый максимум (рис. 2) отмечается при 490–510°. Второй максимум при температурах 620–630° совпадает с максимумом выделения водорода в диметилкарборансилоксановых полимерах. Наличие одного фенильного радикала в структурном звене полимера с  $n=3$ , как видно из данных табл. 2, приводит к значительному увеличению количества выде-

Таблица 2

Выделение газообразных продуктов деструкции до 850°

n в исходном образце	Соотношение Me:Ph в исходном образце	Количество $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ в структурном звене *	Продукты деструкции моль/осново-моль **	
			$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$
2	8:0	4	4,75	0,65
2	6:2	4	6,32	0,54
3	10:0	5	5,82	0,85
3	9:1	5	7,02	1,21
3	8:2	5	7,67	0,94
6	16:0	6,20	5,77	1,79
80	164:0	57,85	24,00	34,30

\* С учетом изменения структуры звена за счет выделения низкомолекулярных продуктов (см. текст).

\*\* С учетом изменения структуры звена и потери массы.

ляющегося водорода, что еще более заметно сказывается в случае полимера, содержащего два фенильных радикала. Кроме того, введение фенильных радикалов заметно уменьшает потери массы полимеров. Так, если полидиметилкарборансилоксан с  $n=8$  теряет 50% массы (рис. 1), то полимер с той же величиной  $n$ , содержащий один фенильный радикал, теряет только 16,5%, а полимер с двумя фенильными группами – 10%.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать следующие заключения. Введение карборанового цикла в силоксановую цепь препятствует протеканию цепной деполимеризации, наблюдаемой при термической деструкции линейного полидиметилсилоксана [4, 5], и приводит к значительному повышению термостойкости. При деструкции полиорганокарборансилоксанов одновременно происходят два основных процесса: деструкция основной цепи, приводящая к выделению олигомерных продуктов, и разрывы связей Si–C и C–H, сопровождающихся выделением водорода и метана, а также протеканием реакций структурирования. Структурирование замедляет, а при достижении определенной частоты сшивки полностью прекращает деструкцию основной цепи. Замена одного или нескольких метильных радикалов на фенильные активизирует процессы структурирования, что, в свою очередь, уменьшает потери массы полимеров. Увеличение длины силоксанового фрагмента в структурном звене полиорганокарборансилоксанов от 4 до 82 силоксигрупп не изменяет описанных выше основных закономерностей распада, но приводит к росту потерь массы полимеров, что связано с уменьшением концентрации карборанового цикла в силоксановой цепи.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. K. O. Knollmellen, R. N. Scotte, H. Kwasnik, G. F. Sierhons, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1071, 1971.
2. R. N. Scotte, K. O. Knollmellen, G. F. Sierhons, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2303, 1972.
3. М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, В. Е. Дицент, А. В. Соболевская, В. М. Ефимов, Высокомолек. соед., A11, 1109, 1969.
4. W. Pathode, O. F. Liock, J. Amer. Chem. Sci., 68, 358, 1969.
5. К. А. Андрианов, В. С. Папков, А. А. Жданов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., A11, 2030, 1969.