

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1977

УДК 541.64.547.1'128

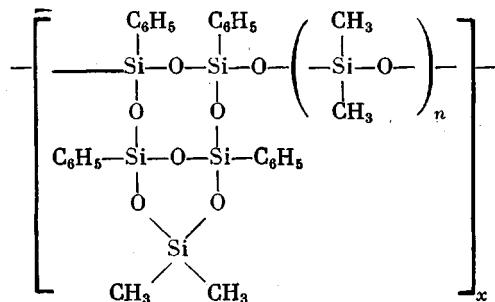
ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

*Андринов К. А., Павлова С.-С. А., Журавлева И. В.,
Толчинский Ю. И., Макарова Н. Н., Мукбаниани О. В.*

Показано, что основной процесс деструкции циклолинейных полиоргансилоксанов начинается при 350—400°, и терморазложение протекает с образованием олигомерных продуктов. Одновременно с деструкцией основной цепи происходит разрывы связей Si—C и C—H, сопровождающиеся выделением водорода, метана и бензола и приводящие к структурированию. Увеличение количества циклов в полициклических группировках понижает потери массы полимеров за счет увеличения количества органических групп, способных к сшиванию. Увеличение длины силоксанового фрагмента в линейной цепи приводит к росту потери массы полимеров, что связано с уменьшением концентрации полициклических фрагментов в структурном звене полимеров.

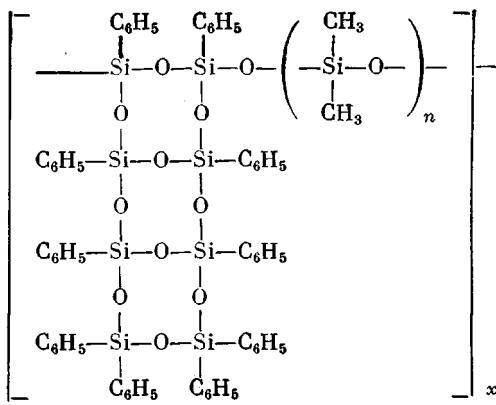
Известно немало работ по исследованию деструкции линейных полидиметилсилоксанов, в которых показано, что преимущественным направлением этого процесса является деполимеризация [1, 2]. Значительно меньше работ посвящено деструкции лестничных полиорганосилексиоксановых полимеров. При этом характер деструкции (деполимеризация или распад по связям Si—C и C—H) зависит от природы заместителей у атома кремния [3, 4]. В то же время известно, что введение в полидиметилсилоксановую цепь групп, отличных от связи Si—O, приводит к затруднению деструкции по деполимеризационному механизму вследствие укорочения кинетической цепи [5, 6]. Поэтому представляло интерес исследовать процесс деструкции в полидиметилсилоксанаах, содержащих полициклические кремнийорганические группировки.

Нами проведено исследование термической деструкции кремнийорганических сополимеров, состоящих из полициклических блоков и полидиметилсилоксановых звеньев

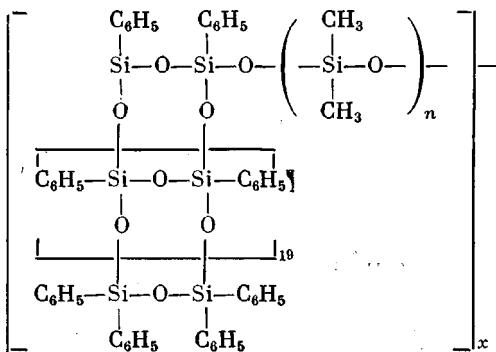


бициклосополимер

(n=4, 6, 27)



трицикlosополимер
($n=2, 4, 25$)



додекацикlosополимер
($n=2, 4, 10$)

Синтез блок-сополимеров осуществлен реакцией гетерофункциональной поликонденсации дифункциональных би-, три- и полycиклических структур с α,ω -ди-хлор-(дегидрокси)полидиметилсилоксанами по методике [7, 8]. Акцептор удаляли промывкой водой, для отделения непрореагировавших исходных соединений использовали переосаждение полимера.

Все исследованные полимеры являются полностью растворимыми продуктами в обычных растворителях типа толуола, ацетона, хлороформа, CCl_4 . В зависимости от значений n образцы могут быть либо порошкообразными, либо вязкотекучими. Значения вязкости у исследованных полимеров изменяются в широком диапазоне — $\eta_{\text{нд}}=0,10—0,45$ (1%-ный раствор в бензole при 20°).

Изменение количества циклов в привесках, а также диметилсилоксигрупп в цепи оказывает значительное влияние на некоторые физико-механические свойства полимеров.

Термическую деструкцию изучали методом, описанным в работе [10]. Определение выделяющейся воды и следов осадителя проводили на хроматографе «Хром-3» в кварцевой ячейке по методу [9]. Для анализа применяли колонку диаметром 4 мм и длиной 1 м, заполненную «Рогарас-О» и термостатированную при 120°; детектор — катарометр, газ-носитель — аргон (30 мл/мин).

Все исследуемые полимеры перед опытом переосаждали из раствора в бензole метанолом и высушивали до постоянного веса под вакуумом при 120° в течение 6 час.

В случае использования α,ω -(дегидрокси)полидиметилсилоксанов с $n=25$ в выделенных сополимерах нельзя гарантировать их полное удаление при переосаждении.

Как видно из представленных на рис. 1 кривых ТГА, для большинства исследованных полимеров в интервале температур 175—350° характерны потери веса порядка 3—6 %. Анализ продуктов термической деструкции при 340° трициклического полимера с $n=2$ показал, что в их составе присутствуют только 0,2 % осадителя — метанола и 0,12 % воды. Было высказано предположение, что в указанном выше диапазоне температур происходит возгонка низкомолекулярных фракций полимеров. Для провер-

ки высказанных предположения трициклический полимер с $n=4$, отлившийся наибольшей потерей веса в этом диапазоне температур, был вторично переосажден с целью выделения самой высокомолекулярной фракции. В результате начало потери веса полимера сместилось от 175 до 275° (кривые 5 и 10 рис. 1), а общие потери веса уменьшились на 8%, что подтверждает сделанный выше вывод.

При 350–400° скорость термоспада всех исследуемых полимеров значительно увеличивается и достигает максимума при 460–475°. В области температур 560–600° наблюдается «запределивание» кривых ТГА. Мож-

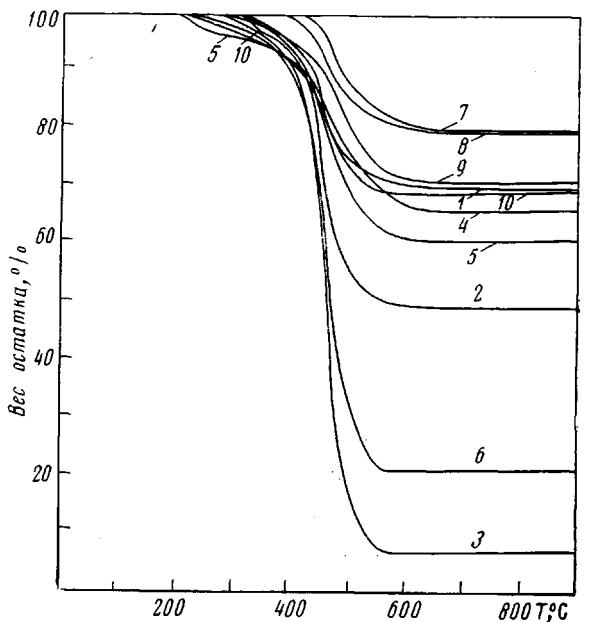


Рис. 1. Кривые ТГА циклонинеенных полироганосилоксанов:

- 1—3 — бицикличесополимеры с $n=4$ (1), 6 (2), 27 (3);
- 4—6 — трицикличесополимеры с $n=2$ (4), 4 (5), 25 (6);
- 7—9 — додекацикличесополимеры с $n=2$ (7), 4 (8), 10 (9);
- 10 — вторично переосажденный трицикличесополимер с $n=4$

но заметить, что для всех трех типов структур с увеличением числа диметилсилоксановых звеньев в цепи закономерно растут потери веса. Так, для бицикличесилоксана с $n=4$ характерно уменьшение веса на 31%; с $n=6$ — на 51,5%, с $n=27$ — на 94%. В то же время увеличение количества циклов в «подвеске» уменьшает потери веса полимеров, содержащих равное количество силоксановых звеньев в линейной цепи. Некоторые отклонения от этой закономерности связаны, по-видимому, с различным вкладом процессов возгонки низкомолекулярных фракций для всех трех типов структур.

Для выяснения состава продуктов термической деструкции был проведен анализ ампульным методом на примере полимеров, содержащих трициклические подвески. По данным, приведенным в таблице, при деструкции полимера с $n=2$ во всем интервале температур 340–580° не отмечено выделения циклосилоксановых продуктов. Терморазложение полимеров с $n=4$ и 25 сопровождается выделением незначительных количеств циклосилоксанов D_3 и D_4 . В то же время общие потери массы полимеров значительно превосходят эти количества. Подобные явления были отмечены ранее при исследовании термической деструкции полидиорганикарборансилоксанов, основная цепь которых построена по тому же принципу, что и у циклонинеенных органосилоксанов [10].

Подобная аналогия позволяет предположить, что в случае исследуемых в настоящей работе циклолинейных полиоргансилоксанов термическая деструкция протекает по той же схеме, т. е. определяющим является раз-

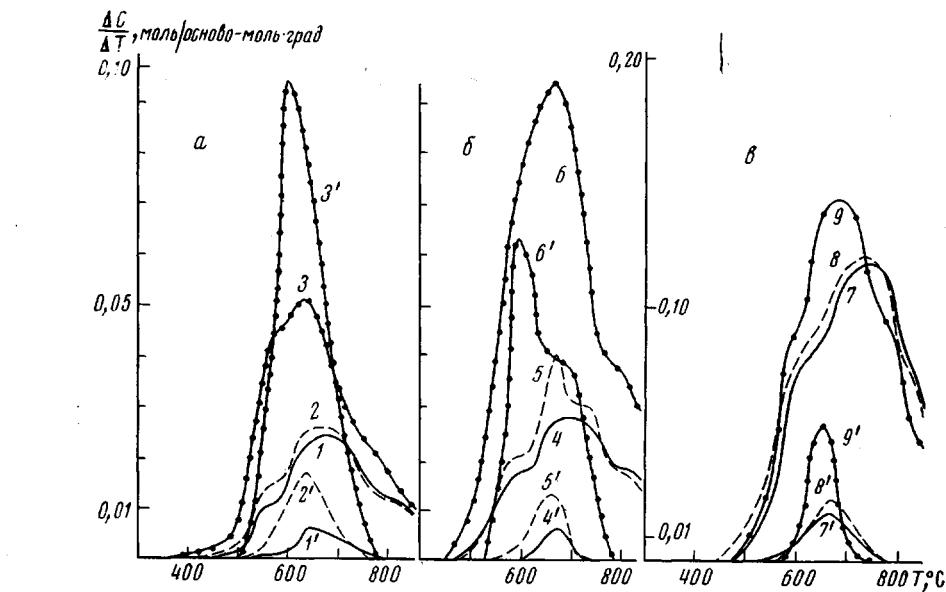


Рис. 2. Дифференциальные кривые выделения водорода (1–9) и метана (1'–9'): а — бисилоксополимеры с $n=4$ (1,1'), 6 (2,2'), 27 (3,3'); б — трициклические полимеры с $n=2$ (4,4'), 4 (5,5'), 25 (6,6'); в — додекасилоксополимеры с $n=2$ (7,7'), 4 (8,8'), 10 (9,9'). Кривые построены по экспериментальным точкам через каждые 15°

рыв основной цепи с образованием олигомерных продуктов, строение которых аналогично строению исходных полимеров.

Одновременно с процессом деструкции основной цепи при термическом разложении всех исследованных полимеров отмечено выделение водоро-

Состав низкомолекулярных продуктов термической деструкции полимеров с трициклическими группировками

n	T, °C	Время, мин.	Продукты деструкции *			Бензол + D ₃ + D ₄ , вес. %	Суммарное количество (CH ₃) _x SiO-групп в выделившихся продуктах, моль/осново-моль
			бензол	D ₃	D ₄		
2	580	15	2,30/0,39	—	—	2,30	—
2	475	15	0,60/0,10	—	—	0,60	—
2	280	15	—	—	—	—	—
4	475	15	0,53/0,10	0,20/0,013	0,20/0,010	0,93	0,079
25	475	15	0,30/0,11	1,50/0,203	0,50/0,152	3,30	1,217

* В числителе — вес.%; в знаменателе — моль/осново-моль.

да и метана, связанного, как показано в работе [11], с разрывом связей Si—C и C—H и приводящего к протеканию реакций сшивания метильных и фенильных групп (рис. 2). У полимеров с бициклическими привесками водород начинает выделяться при 400° и достигает первого максимума примерно к 560° (рис. 2, а). Второй (основной) максимум смещается в ряду полимеров с $n=4$ и 27 от 675 до 625° соответственно. Максимумы

выделения метана также смещаются от 640 до 600° у полимеров с $n=4$ и 27. С увеличением количества циклов в подвеске максимумы выделения водорода и метана смещаются в сторону более высоких температур, сохраняя в то же время закономерность смещения внутри каждого ряда полимеров (рис. 2, б, в). Как видно из рис. 2, увеличение количества диметилсилоксигрупп в цепи приводит к росту выделения газообразных продуктов деструкции, причем в первую очередь увеличивается количество метана. Кроме водорода и метана при деструкции циклосилоксановых полимеров отмечено выделение бензола. Как видно из данных таблицы, количество выделяющегося бензола не зависит от длины диметилсилоксанового фрагмента и не превышает 0,39 моль/осново-моль при 580°.

При расчете количеств выделяющихся газов для бициклических и додекациклических полимеров производили пересчет с учетом общих потерь массы. В случае трициклических полимеров вводили поправки, учитывающие изменение структурного звена за счет выделения циклосилоксанов. На рис. 3 представлены зависимости выделения газообразных продуктов деструкции от содержания $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -групп в структурном звене. Для трициклических структур после введения указанных выше поправок зависимость имеет прямолинейный характер. Для бициклических и додекациклических структур наблюдается некоторое отклонение от линейности, связанное с неполным учетом всех протекающих процессов.

Таким образом, на основании полученных результатов можно представить следующую схему термической деструкции циклонейных полисилоксанов. Основной процесс деструкции начинается при 350–400°, т. е. на 50–100° выше, чем в линейных полидиметилсилоксанах. Само терморазложение протекает уже не с образованием циклосилоксанов [1, 2], а с образованием олигомерных продуктов. Одновременно с деструкцией основной цепи протекают процессы структурирования по метильным и фенильным группам, сопровождающиеся выделением водорода, метана и бензола. Эти процессы приводят к замедлению деструкции основной цепи, а при достижении определенной частоты сшивок — к полному ее прекращению. Увеличение количества циклов в «привеске» понижает потери массы полимеров за счет увеличения количества органических групп, способных к сшиванию. Увеличение длины силоксанового фрагмента в линейной цепи приводит к росту потери массы полимеров, что связано с уменьшением концентрации циклических фрагментов в структурном звене полимеров.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, В. С. Папков, А. А. Жданов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., A11, 2030, 1969.
2. W. Pathod, O. F. Liock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
3. В. С. Папков, М. И. Ильина, Ю. П. Квачев, Н. Н. Макарова, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A17, 2050, 1975.

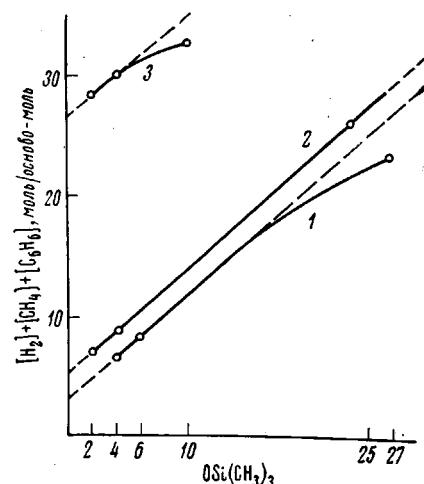


Рис. 3. Зависимость суммарного количества выделившихся H_2 , CH_4 , C_6H_6 от количества диметилсилоксигрупп в структурном звене:
1 — бициклические полимеры, 2 — трициклические полимеры

4. В. С. Папков, М. И. Ильина, Н. Н. Макарова, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A17, 2700, 1975.
 5. T. H. Tomas, T. S. Kendrik, J. Polymer Sci., 7, A-2, 537, 1969.
 6. M. B. Blazo, G. Garzo, T. Sekkeli, Chromatographi, N5, 485, 1974.
 7. К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Д. Я. Цвянкин, А. И. Ногайдели, Н. Н. Макарова, О. В. Мукбаниани, М. Г. Витовская, Я. В. Генин, Г. Ф. Колбина, Высокомолек. соед., A18, 890, 1976.
 8. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Д. Я. Цвянкин, Н. Н. Макарова, О. В. Мукбаниани, Докл. АН СССР, 229, 73, 1976.
 9. Д. Г. Вальковский, В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Ю. Е. Дорошенко, К. К. Мозгова, Высокомолек. соед., A15, 1426, 1973.
 10. К. А. Андрианов, С.-С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский, Б. А. Астапов, Высокомолек. соед., A19, № 4, 1977.
 11. М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, В. Е. Дицент, А. В. Соболевская, В. М. Ефимов, Высокомолек. соед., A11, 1109, 1969.
-