

УДК 541.64:539.199:536.4:547.1'128

**СТРУКТУРА ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЗВЕНА
СЕТЧАТОГО ПОЛИМЕРА И ЕЕ СВЯЗЬ
С ТЕРМОСТОЙКОСТЬЮ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ**

**Коваленко В. Я., Пустыльник М. Л., Бебчук Т. С.,
Музафарова М. Н., Жердев Ю. В., Недоросол В. Д.,**

Андианов К. А.

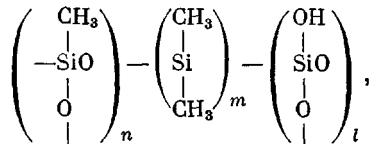
Исследованы продукты термической полимеризации олигометилсилооксанов, полученных согидролизом метилхлорсиланов и четыреххлористого кремния с функциональностью исходной смеси 2,5—3,25. Образующиеся пространственно-сетчатые полиметилсилооксаны (ПМС) имеют различную структуру и величину звена сетки (расстояние между узлами сетки — молекулярная масса сегмента M_c). Изучены термическая и термоокислительная деструкции ПМС. Показано, что термическая и термоокислительная стойкость ПМС закономерно возрастает с уменьшением величины M_c , причем структура элементарного звена сетки ПМС в большей степени влияет на термическую, чем на термоокислительную стойкость.

В настоящее время одно из главных требований, предъявляемых к синтезируемым материалам,— термостойкость. Термическая стойкость кремнийорганических полимеров различной структуры — линейных, циклонейных, лестничных, пространственных, в том числе и полиметилсилооксанов (ПМС) — изучалась многими исследователями [1—6].

В последнее время получены сетчатые полимеры с линейной и циклонейной структурой сегмента между узлами сетки; в свою очередь в узлах могут находиться атомы кремния или гетероциклы [7]. В этом случае мы предлагаем говорить о структуре элементарного звена сетчатого полимера.

Нам представлялось интересным на примере ПМС, полученных по одной методике и отличающихся только содержанием ди-, три- и тетрафункциональных единиц, рассмотреть влияние структуры звена сетчатого полимера на термическую и термоокислительную стойкость ПМС.

В качестве объектов исследования были выбраны продукты термической полимеризации олигомеров общего состава



полученных согидролизом метилхлорсиланов и четыреххлористого кремния с функциональностью исходной смеси 2,5—3,25 в смеси ацетон — толуол. Синтезированные соединения качественно отличаются от исследованных ранее ПМС, содержащих либо алкоци-, либо ацетоксигруппы. Использованный нами метод гидролитической поликонденсации хлорсиланов в смеси ацетон — толуол полностью исключает наличие каких-либо функциональных групп, кроме гидроксильных. Несмотря на существенные различия в функциональности исходных смесей хлорсиланов, во всех случаях мольные соотношения реагентов таковы, что должны образовываться структуры

с большой частотой сетки. Так, даже в случае олигометилсилоксана с функциональностью исходной смеси хлорсиланов 2,5 (MC-2,5) теоретическое значение полимерной массы сегмента ($M_{c\text{теор}}$) составляет 141, т. е. длина сегмента между узлами сетки должна быть не более двух звеньев $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$. Исследование таких густосшитых ПМС не проводилось. Олигомеры MC-2,5 и MC-2,75 получены при мольном соотношении диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана 1 : 1 и 1 : 3 соответственно; MC-3,0 — при гидролизе метилтрихлорсилана, а MC-3,25 — при мольном соотношении четыреххлористого кремния и метилтрихлорсилана 1 : 3. Очистка и выделение продуктов согидролиза описаны в [8]. Элементный и функциональный состав, а также молекулярные массы выделенных олигомеров приведены в табл. 1. Соединения были охарактеризованы с помощью ИК-спектров, снятых в тонком слое на спектрофотометре UR-20,

Таблица 1
Элементный и функциональный состав

Олигомер	Элементный состав, %						Содержание OH-групп	ММ		
	найдено			вычислено						
	Si	C	H	Si	C	H				
MC-3,25	40,65	15,96	4,07	41,63	13,38	3,34	3,96	—		
MC-3,0	41,37	18,50	4,50	41,79	18,50	4,48	2,60	1193		
MC-2,75	41,42	21,85	5,42	40,73	21,82	5,45	4,40	836		
MC-2,5	36,96	25,77	6,86	39,72	25,53	6,38	4,57	610		

Полимеры получали термической полимеризацией в блоке исходных олигомеров различной функциональности. Процесс проводили в вакууме (1 тор) при 100° в течение 2 час.

Исследование структурных превращений проводили с помощью ИК- и массспектроскопии, термогравиметрии и сорбционного метода. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. Образцы полимеров прессовали в виде таблеток из КВг. Анализ продуктов деструкции ПМС в вакууме проводили с помощью масс-спектрометров МИ-1305. Термическую деструкцию изучали на термоаналитической установке В-70 «Сетерам» в потоке гелия со скоростью 40–45 мл/мин, скорость подъема температуры — 5 град/мин. Термоокислительную деструкцию проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей, навеска — 100 мг, скорость нагревания — 5 град/мин. Частоту сетки оценивали из изотермы сорбции паров диоксана полимерами с помощью весов Мак-Бена, используя модифицированное уравнение набухания [9, 10]. Это уравнение, как было показано, применимо для нахождения величины молекулярной массы сегмента и для случая полимеров с большой частотой сшивки, например фенолформальдегидных смол [11].

На рис. 1 приведены ИК-спектры свежеприготовленных пленок МС различной функциональности; их анализ указывает на наличие для всех МС полос поглощения ν_{ac} асимметричных валентных колебаний связи $=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=$ в области 1080–1120 cm^{-1} , характерных для силесквиоксановых звеньев. Наблюдается пик деформационных δ колебаний $=\text{SiOH}$ и валентных колебаний гидроксильных групп в областях 880–900 и 3200–3600 cm^{-1} соответственно, интенсивность которых уменьшается в ряду MC-3,25 — MC-2,5. В спектрах MC-2,75 (кривая 2, рис. 1) и MC-2,5 (кривая 1, рис. 1) полоса $\nu_{\text{Si}-\text{CH}_3}$ смещена в область 810 cm^{-1} , что характерно для колебаний групп $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$.

Таким образом, анализируя данные элементного анализа, молекулярной массы (табл. 1) и ИК-спектры синтезированных соединений, можно сделать вывод, что в результате согидролиза образуются статистические олигомеры заданного состава, небольшой молекулярной массы с широким ММР (рис. 2). Соединения имеют полипропиленовую структуру разной степени дефектности, определяемой содержанием гидроксильных групп, не вступивших в реакцию конденсации, и соотношением исходных реагентов. MC-3,0 ближе всего к «идеальной» метилсилесквиоксановой структуре; MC-2,5 и MC-2,75 за счет включения диметилсилоксановых звеньев содержат, очевидно, циклические фрагменты; MC-3,25, содержащий спирально-

вые атомы кремния, не теряет растворимости и приближается по строению к спиролестничным полимерам [12].

В результате структурирования образуются пространственные сетчатые ПМС, имеющие различную структуру звена сетки и отличающиеся величиной M_c . Структурирование идет как по конденсационному механизму, так и за счет раскрытия циклов. Ранее нами было показано, что при структурировании выделяется вода. Величина M_c и время гелеобразования изме-

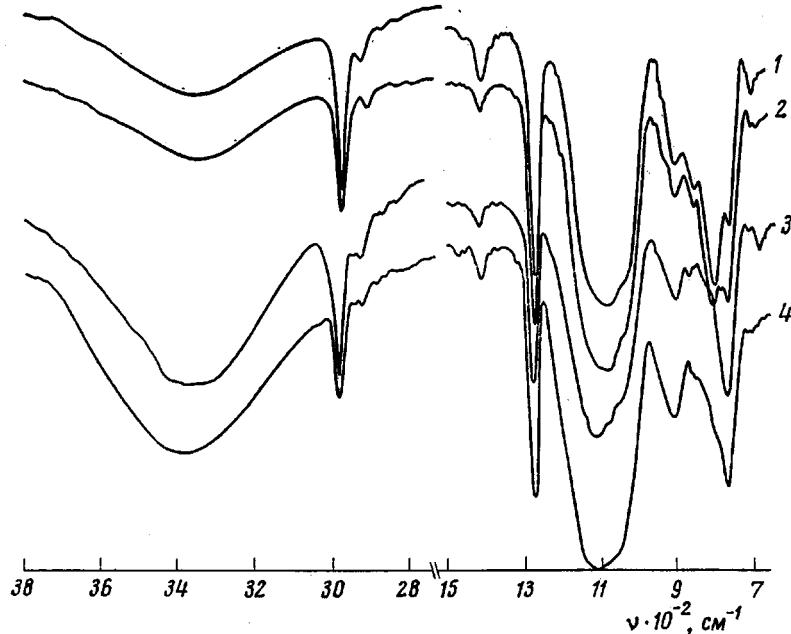


Рис. 1

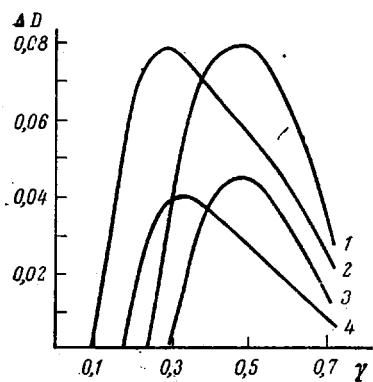


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры олигометилосилоксанов. Здесь и на рис. 2: 1 – MC-2,5; 2 – MC-2,75; 3 – MC-3,0; 4 – MC-3,25

Рис. 2. Полидисперсность олигометилосилоксанов по данным турбидиметрического титрования

няются антибатно количеству выделившейся в процессе структурирования воды [13].

В случае ПМС-3,25 образуется жесткая пространственная сетка с молекулярной массой сегмента $M_c=66$, тогда как расчетная величина $M_{c\text{ теор}}=-65$. Такое близкое совпадение возможно лишь при образовании в результате структурирования достаточно регулярной сетки с малым числом дефектов.

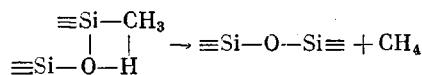
Для ПМС-3,0 после структурирования характерно наличие остаточных гидроксильных групп, т. е. дефектность сетки выше, регулярность меньше

($M_c=77,5$ и $M_{c\text{ теор}}=67$). В дефектной сетке возможно включение небольших циклических участков и боковых ветвлений, которые обусловливают появление в продуктах термодеструкции незначительного количества гексаметилциклотрисилоксана и октаметилциклотрасилоксана, образующихся в результате перегруппировок основной цепи.

ПМС-2,75 имеет значение $M_c=156$ и $M_{c\text{ теор}}=92$. Такое различие указывает на большую дефектность сетки, определяемую присутствием больших линейных фрагментов, появление которых можно объяснить различием в скоростях гидролиза диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана. В еще большей степени различие в скоростях гидролиза сказывается при синтезе МС-2,5, когда исходные реагенты берутся в эквимольных соотношениях. Полученный таким образом МС-2,5 в этих условиях не структурирует. Широкий спектр ММР (рис. 2) свидетельствует о наличии большого количества низкомолекулярных плоских и пространственных циклов, не связанных между собой. В продуктах термодеструкции по результатам масс-спектрометрического анализа (табл. 2) идентифицировано большое количество гекса- и октаметилцикlosилоксанов, что указывает на протекание реакции и раздельный гидролиз в данных условиях.

Обнаруженные нами особенности структуры пространственных полиметилсилоксанов, отличающихся элементарным звеном сетки, определяют поведение полимеров при нагревании их в инертной и окислительной средах, механизм термической и термоокислительной деструкции.

Термическая деструкция. На рис. 3, а приведены кривые ТГА и дифференциального ТГА (ДТГА) исследованных ПМС. При термической деструкции ПМС-3,25 и 3,0 на первой стадии в интервале температур 100–400° происходит удаление следов растворителя и конденсации остаточных гидроксильных групп. Появление небольшого количества углеводородов при 300° (табл. 2), в основном метана, объясняется «срывом» метильных групп по ионному механизму под влиянием силанольных групп



Вторая стадия деструкции ПМС начинается около 500° и имеет сложный характер. Причем, как видно из табл. 1, для обоих ПМС силоксановый скелет пространственного полимера практически не затрагивается, и основные потери определяются отрывом метильных групп. Процесс сопровождается расщеплением связей $\equiv \text{Si}-\text{C}\equiv$ и происходит, вероятно, по радикальному механизму. Это предположение косвенно подтверждается данными ИК-спектроскопических исследований продуктов деструкции ПМС [12]. Помимо изменений, происходящих в силоксановом скелете сетчатого ПМС, обнаружено и появление метиленовых мостиков. Таким образом, в процессе термической деструкции силесквиоксановая структура переходит в дефектную кремнеземную структуру, в которой кроме силоксановых связей частично сохраняются и силметиленовые звенья $\equiv \text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$.

Деструкция ПМС-2,75 ввиду наличия большого количества дефектов пространственной сетки линейных, циклических участков и боковых ветвлений, а также ПМС-2,5, не образующего в данных условиях сетчатой структуры, протекает несколько сложнее. Эти полимеры не содержат гидроксильных групп; из-за лабильности структуры их конденсация завершается на стадии структурирования. Поэтому на первой стадии деструкции в интервале температур 100–400° спектр выделяющихся продуктов уже, и основные потери объясняются удалением низкомолекулярных продуктов. Вторая стадия термодеструкции ПМС-2,75 и ПМС-2,5 отличается от деструкции ПМС-3,25 и ПМС-3,0 появлением конкурирующего по отношению к срыву метильных групп процесса расщепления силоксановых

Таблица 2

Состав продуктов деструкции полиметилсилоксанов по данным масс-спектрометрического анализа

Состав продуктов деструкции	Полимер	Количество выделяющихся продуктов деструкции (отн. ед) при $T, ^\circ\text{C}$										
		200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
Углеводороды (метан, этан, пропан)	ПМС-3,25	—	0,10	0,15	1,00	1,40	2,20	3,30	6,50	9,90	12,10	13,10
	ПМС-3,0	—	0,10	0,20	0,35	0,60	1,00	2,30	4,00	5,40	7,25	7,70
	ПМС-2,75	0,20	0,20	0,55	1,00	1,55	2,60	3,70	4,80	5,90	6,30	6,30
	ПМС-2,5	—	—	—	0,30	0,50	0,85	1,30	1,80	2,65	2,70	2,90
Вода	ПМС-3,25	0,50	1,00	3,50	12,00	17,00	19,00	19,00	19,00	19,00	19,00	19,00
	ПМС-3,0	0,30	0,50	0,70	1,80	3,00	5,00	7,50	8,00	8,00	8,00	8,00
	ПМС-2,75	—	—	—	—	Следы	—	—	—	—	—	—
	ПМС-2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Гексаметилциклотрисилоксан	ПМС-3,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ПМС-3,0	—	—	—	—	—	0,70	1,20	2,00	2,60	3,30	3,30
	ПМС-2,75	—	0,15	0,30	1,50	6,00	10,50	16,50	25,00	42,00	50,50	52,00
	ПМС-2,5	—	1,60	2,30	3,25	9,40	20,80	28,60	35,80	49,40	50,70	50,70
Октаметилциклотетрасилоксан	ПМС-3,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ПМС-3,0	—	—	—	—	—	0,20	0,40	0,55	0,60	0,60	0,60
	ПМС-2,75	—	—	—	0,45	0,50	0,70	0,80	1,20	3,00	3,50	3,70
	ПМС-2,5	—	—	0,25	—	0,80	1,50	2,10	2,70	3,10	3,30	3,40
Пространственные циклы (осколки)	ПМС-3,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ПМС-3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ПМС-2,75	—	0,05	0,10	0,85	1,70	2,35	3,30	5,65	11,60	17,40	18,70
	ПМС-2,5	—	—	0,10	0,32	2,35	5,80	15,30	17,50	21,70	32,40	37,30

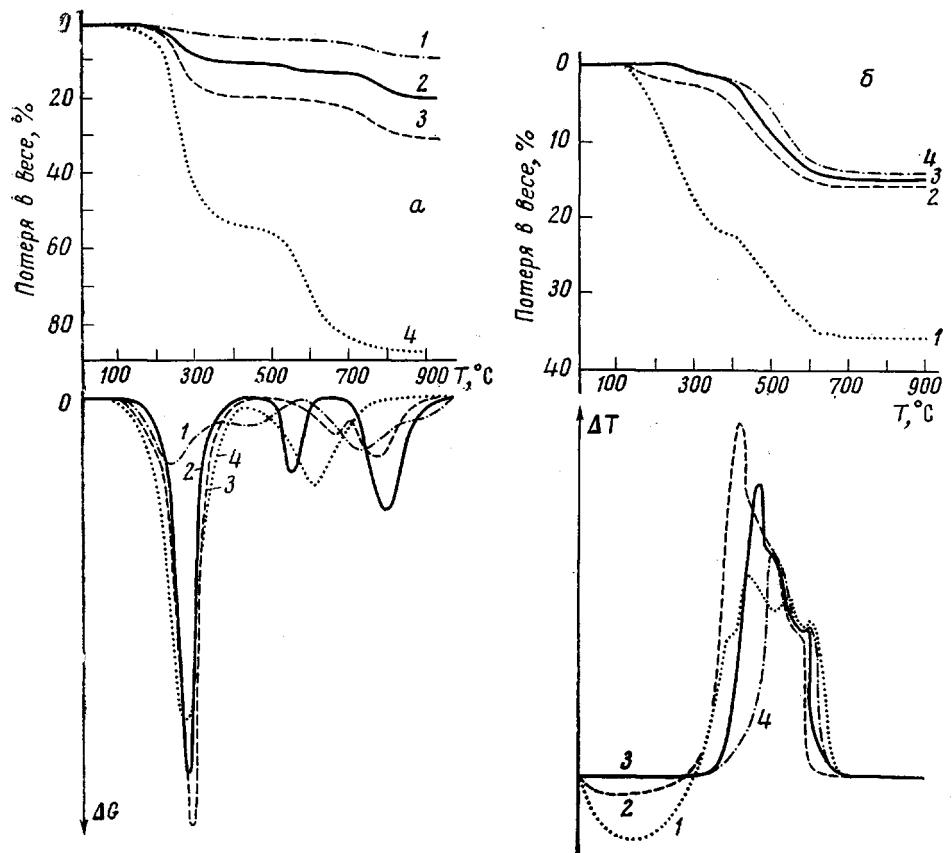


Рис. 3. Кривые ТГА и ДТГА (а) и ТГА и ДТА (б) при нагревании ПМС со скоростью 5 град/мин в среде гелия (а) и воздуха (б): а: 1 – ПМС-3,25; 2 – ПМС-3,0; 3 – ПМС-2,75; 4 – ПМС-2,5; б: 1 – ПМС-2,5; 2 – ПМС-2,75; 3 – ПМС-3,0; 4 – ПМС-3,25

связей. В продуктах деструкции обнаружены значительные количества как плоских циклов, так и осколки пространственных (табл. 3).

Таким образом, изменение состава и соответственно структуры элементарного звена определяют не только количественные потери в весе ПМС при термической деструкции, но и механизм процесса. Так, если для ПМС-3,25 и ПМС-3,0 характерна деструкция по органическим радикалам с последующей дополнительной спивкой и образованием дефектного кремнезема, то в случае ПМС-2,75 и ПМС-2,5 деструкция затрагивает силоксановый скелет и приводит к значительным потерям в весе, что подтверждает наши выводы об образовании дефектных структур при синтезе этих олигомеров. С увеличением доли диметилсилоксановых звеньев этот процесс становится определяющим. Механизм расщепления связей, очевидно, ионный; в продуктах деструкции преобладают гекса- и октаметилцикlosилоксаны.

Таким образом, даже незначительные изменения в структуре элементарного звена сетки приводят к существенному изменению механизма деструкции ПМС.

Термоокислительная деструкция. На рис. 3, б приведены кривые ТГА и ДТА в атмосфере воздуха для ПМС. Ход кривых ТГА не дает четкого представления о термоокислительной стабильности исследуемого ряда ПМС. Однако проведенные параллельно исследования элементного состава в процессе термоокислительной деструкции показали (табл. 3), что до 300° не наблюдается заметных изменений состава ПМС, т. е. низкомолекуляр-

Таблица 3

Состав продуктов термоокислительной деструкции полиметилсилоксанов по данным элементного анализа (содержание C/Si)

Полимер	Исходный		Температура, °C			
	найдено	вычислено	200	300	400	500
ПМС-3,25	0,393	0,321	0,362	0,317	0,318	—
ПМС-3,0	0,447	0,443	0,458	0,462	0,415	0,395
ПМС-2,75	0,528	0,536	0,542	0,536	0,520	0,210
ПМС-2,5	0,697	0,642	—	0,610	0,05	0,0

ные продукты имеют состав, близкий к заданному. После 300° заметно изменяется состав лишь у ПМС-2,5; после 400° — у ПМС-2,5 и ПМС-2,75. Таким образом, несмотря на идентичный ход кривых ТГА при термоокислительной деструкции, различия в структуре ПМС не только сохраняются, но и углубляются. Все ПМС имеют ярко выраженный экзотермический пик на кривой ДТА, соответствующий окислению метильных групп, причем с изменением структуры звена сетки от ПМС-2,75 к ПМС-3,25 максимум пика окисления метильных групп смещается в область более высоких температур (рис. 3, б). Как и в случае термической, термоокислительная деструкция ПМС-2,75 и в особенности ПМС-2,5 отличается по характеру процесса. Для нее характерны значительные потери в весе до 350° с эндотермическим эффектом на кривой ДТА. В случае ПМС-2,5 после первой стадии деструкции существенно изменяется соотношение звеньев $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$ и $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1,5}]$, в результате чего положение максимума окисления метильных групп на кривой ДТА не укладывается в ряд ПМС-2,75 — ПМС-3,25. Отмечаемый на всех кривых пик в области 560—570° соответствует фазовому переходу образующегося SiO. По данным ТГА, суммарные потери в весе ПМС при термоокислительной деструкции, так же как и при термической, закономерно увеличиваются в ряду ПМС-3,25—ПМС-2,5. Причем повышение термоокислительной стабильности происходит не только за счет уплотнения структуры полимерной сетки и, следовательно, уменьшения скорости диффузии кислорода, но, вероятно, и вследствие увеличивающегося вклада спиранового атома кремния в ряду ПМС, изменяющего энергию связи $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$.

Сравнительное рассмотрение результатов термической и термоокислительной деструкции показало, что термическая стабильность зависит от структуры сетки ПМС в большей степени, чем термоокислительная, что, по нашему мнению, объясняется дополнительной спшивкой полимера при его деструкции в присутствии кислорода воздуха и значительно меньшей долей дополнительного структурирования при термической деструкции.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов и
фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
29 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Т. Н. Балыкова, В. В. Родз, Успехи химии, 38, 662, 1969.
3. В. С. Осипчик, М. С. Акугин, Е. Д. Лебедева, Пласт. массы, 1973, № 9, 13.
4. Р. В. Волкова, И. И. Скороходов, Ф. Н. Вишневская, Б. В. Молчанов, С. А. Голубцов, Н. А. Иванова, Пласт. массы, 1973, № 6, 33.
5. В. А. Чубаров, М. А. Масенкис, Ю. В. Жердев, А. Я. Королев, Я. Д. Аврасин, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A15, 2627, 1973.
6. С. М. Межиковский, Р. М. Асеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A15, 1416, 1973.
7. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, Высокомолек. соед., A16, 2345, 1974.

8. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко, Н. И. Петровина, Ж. общ. химии, 43, 2454, 1973.
9. Т. К. Kwei, J. Polymer Sci., A1, 2977, 1963.
10. Е. Б. Тростянская, П. Г. Еабаевский, Высокомолек. соед., А10, 288, 1968.
11. К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, М. Г. Витковская, Н. Н. Макарова, П. Н. Лавренко, Т. И. Гармонова, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., А13, 2746, 1971.
12. К. А. Андрианов, В. Д. Недоросол, Ю. В. Жердев, М. Л. Пустыльник, В. Я. Коваленко, Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1976, вып. 6, стр. 117.
13. К. А. Андрианов, В. Я. Коваленко, М. Л. Пустыльник, Г. И. Пашиццева, Ю. В. Жердев, В. Д. Недоросол, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 420.

STRUCTURE OF MONOMERIC UNIT OF CROSS-LINKED
POLYMER AND ITS RELATION WITH THERMAL STABILITY
OF POLYMETHYLSILOXANES

*Kovalenko V. Ya., Pustylnik M. L., Bebtchuk T. S.,
Muzaferova M. N., Zherdev Yu. V., Nedorosol V. D.,
Andrianov K. A.*

Summary

The products of thermal polymerization of oligomethylsiloxanes obtained by cohydrolysis of methylchlorosiloxanes with silicone tetrachloride with the functionality of initial mixture from 2.5 to 3.25 have been investigated. The forming three-dimensional cross-linked polymethylsiloxanes (PMS) have different structure and length between cross-links. Thermal and thermooxidative degradation of PMS have been studied. It is shown that thermal and thermooxidative stability of PMS grow regularly with the decrease of segment molecular mass, the structure of the cross-linked PMS monomeric unit more influencing the thermal than thermooxidation stability.