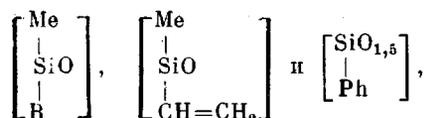


УДК 541.64:536.4

К МЕХАНИЗМУ ТЕРМОРАСПАДА СОПОЛИМЕРОВ
МЕТИЛАКРИЛАТА И НЕКОТОРЫХ
ОЛИГООРГАНОВИНИЛСИЛОКСАНОВ

Сутина О. Д., Зислина С. С., Терман Л. М.,
Разуваев Г. А.

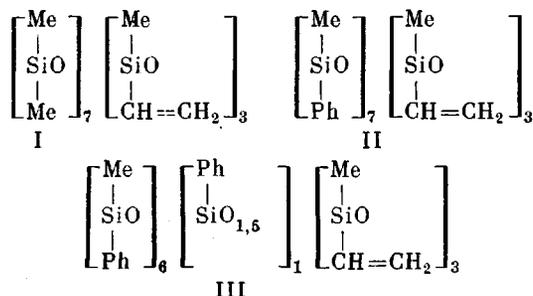
Изучен состав продуктов термического распада сополимеров метилакрилата с олигооргановинилсилоксанами, имеющими звенья



где R — Me или Ph. Обнаружено, что углеводородные газы образуются в небольшом количестве (<2%). Основную часть продуктов распада составляют высококипящие жидкости (60–90%), представляющие собой сложную смесь циклосилоксанов, карбосилоксанов и низкомолекулярных фрагментов макромолекул, включающих звенья акрилового мономера. Изучение кинетики термического распада этих полимеров в присутствии перекиси $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOO-}t\text{-Bu}$ (где Bu — *tert*-бутильный радикал), являющейся донором свободных радикалов, показало увеличение скорости деструкции полимера за счет иницирования распада радикалами, образующимися при термоллизе перекиси. Обсуждается схема термического распада исследуемых сополимеров.

Ранее нами было показано, что сополимеры метилакрилата (МА) с некоторыми винилсодержащими олигоорганосилоксанами (ОВС) обладают высокой термостойкостью, значительно превосходящей термостойкость сополимеров МА с органическими мономерами [1]. Представляло интерес изучить состав продуктов термического распада этой группы полимеров с целью выяснения закономерностей этого процесса.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны сополимеры МА с ОВС следующего состава:



Исходные олигомеры получали гидролитической конденсацией соответствующих хлорсиланов [2]. Использовали МА промышленного производства, его очистка и свойства приведены в работе [1]. Перекись дикумила (ПК) перекристаллизовывали из гексана, т. пл. 39,7°. Перекись $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOO-}t\text{-Bu}$ (содержание основного ве-

щества 94,8%, период полураспада 3 мин при 230°) дополнительно не очищали. Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) * подвергали двукратному пересажению из толуола метанолом, после чего сушили в вакууме при 80° до постоянного веса. Полимеризацию ОВС и сополимеризацию их с МА осуществляли по методике [1]. Для изучения продуктов термического распада полимер нагревали в вакуумированной ампуле с отрезком, охлаждаемым жидким азотом [3]. Используемая методика обеспечивала постоянное удаление летучих продуктов деструкции из зоны реакции, что позволяло исключить протекание вторичных процессов.

Анализ легколетучих продуктов термораспада полимеров проводили методом ГЖХ на хроматографах «Цвет-102» и «Цвет-104». В качестве сорбентов были использованы хроматон (15% ПЭГ-20М), полисорб 1, активированный уголь АГ-3 (1,5% сквалана), силикагель КСК (2% КОН), поралполк-Q, молекулярные сита СА.

При определении состава продуктов распада из нескольких параллельных опытов разброс получаемых результатов не превышал 5%. Анализ двойных связей осуществляли методом озонирования на приборе АДС-3. Точность метода 10^{-8} моля двойных связей на 1 г вещества. ИК-спектры снимали на приборе UR-10, образцы полимеров готовили в виде суспензии в вазелиновом масле, исходные олигомеры и продукты распада полимеров – в виде жидкой пленки.

Турбидиметрическое титрование растворов олигомеров и продуктов распада проводили на фотозлектрическом турбидиметре ФЭТ при 20°. В качестве растворителя использовали свежеперегнанный ацетон, в качестве осадителя – дистиллированную воду. Скорость подачи осадителя 0,4 мл/мин.

Кинетические измерения проводили на высоковакуумной установке типа весов Мак-Бена [3].

Образцы ПВТМС с добавками перекиси готовили совместным растворением в толуоле и последующей сушкой в вакууме при 80° до постоянного веса. Соответствующий образец гомополимера I получали путем введения раствора перекиси в гель полимера в CCl_4 . После выдерживания смеси в течение суток растворитель удаляли.

В табл. 1 приведен состав продуктов термического распада в вакууме исследованных гомо- и сополимеров. Выход газообразных углеводородов и бензола невелик, что свидетельствует о малой доле разрушения органического обрамления у атома кремния. Выход CO_2 при деструкции сополимеров имеет тот же порядок (0,03–0,06 моля на 1 звено МА в сополимере), что и при распаде полиметилакрилата [3, 4]. Исключение составляет сополимер III, в котором выход CO_2 значительно ниже. Деполимеризация акриловых звеньев и разрушение их боковых сложноэфирных групп с образованием метанола происходит в незначительной степени.

Твердый остаток после деструкции окрашен и содержит до 10% растворимых в CCl_4 фракций. В ИК-спектрах неэкстрагированных твердых остатков отсутствуют полосы поглощения в области $3400-3600\text{ см}^{-1}$, характерные для гидроксильных групп и присутствующие в ИК-спектрах исходных полимеров и жидких продуктов распада. Основную часть (60–90%) продуктов распада составляют высококипящие жидкости. В их состав входят соответствующие циклосилоксаны (в составе высококипящих жидкостей, полученных при распаде сополимера (I), найдено 8% октаметилциклосилоксана), возможно, также карбосилоксаны различного строения, образующиеся в результате перегруппировок [5, 6].

Некоторые параметры высококипящей жидкости представлены в табл. 2. Отношение $C:Si$ у продуктов распада гомополимеров практически не отличается от исходного полимера, тогда как для сополимеров оно значительно выше. Это связано, очевидно, с преимущественным распадом полиакриловых участков макромолекул сополимеров с образованием углеводородных фрагментов, аналогичных тем, которые образуются при распаде полиакрилатов [7].

В ИК-спектрах высококипящих жидкостей, образующихся при термораспаде всех сополимеров, присутствуют полосы поглощения в области 1735 см^{-1} , характерные для карбонильных групп. Это свидетельствует о наличии акрилатных фрагментов в составе высококипящих жидкостей, полученных из сополимеров.

* Образец ПВТМС был любезно представлен В. С. Хотимским.

Состав продуктов термического распада в вакууме

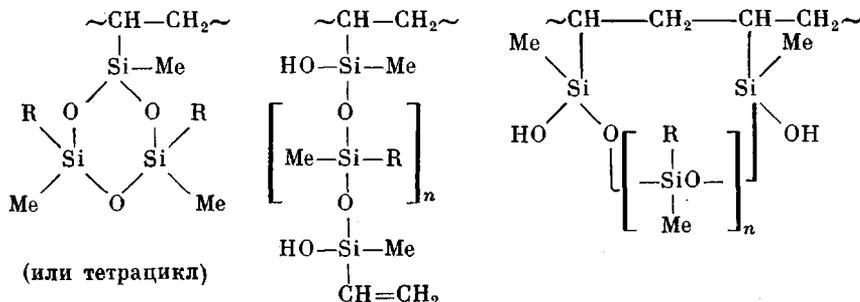
Продукты термодеструкции	Состав продуктов распада (вес.% от исходного полимера) при прогревании их в следующих условиях:									
	360°, 11 час						450°, 2 час			
	I		II		III		II		III	
	гомо-полимер	сополимер *	гомо-полимер	сополимер	гомо-полимер	сополимер	гомо-полимер	сополимер	гомо-полимер	сополимер
Газообразные:										
CO ₂	0,03	0,77	0,03	0,29	0,01	0,01	0,09	0,49	0,01	0,02
метан	0,29	0,39	0,06	0,30	0,07	0,22	0,53	0,98	0,27	0,22
этан	0,03	0,03	0,04	0,03	0,015	0,06	0,10	0,13	0,11	0,09
этилен	0,03	0,03	0,05	0,10	0,01	0,04	0,22	0,19	0,04	0,08
пропан	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,09	0,02	0,02	0,02	0,12
пропилен	0,06	0,05	0,04	0,01	0,01	0,08	0,22	0,27	0,01	0,02
водород	0,01	0,02	следы	следы	0,01	0,01	0,08	0,06	0,01	0,02
Жидкие:										
метанол	—	0,25	—	0,14	—	0,01	—	0,04	—	0,04
метилакрилат	—	0,23	—	0,17	—	0,08	—	0,11	—	1,25
бензол	—	—	0,18	0,62	0,01	0,13	0,41	0,48	0,08	1,40
вода	0,05	0,09	—	0,10	0,03	0,04	—	0,08	0,10	0,40
Неидентифицированные жидкости	4,5	6,4	0,6	2,9	0,4	5,5	6,0	6,7	0,8	8,2
Высококипящие жидкости **	7,0 (58,3)	21,0 (71,7)	15,6 (93,8)	14,1 (74,5)	19,3 (97,4)	58,2 (90,5)	43,5 (85,1)	48,5 (82,1)	33,0 (95,8)	75,4 (86,4)
Остаток после деструкции	88,0	70,7	83,4	81,1	80,2	35,6	48,9	40,9	65,55	12,7

* Сополимер прогревали 3 час.

** В скобках дана доля от количества продуктов распада.

Молекулярная масса высококипящих жидкостей, образующихся при деструкции всех полимеров, меньше молекулярной массы исходных ОВС. Кроме того, как видно из кривых турбидиметрического титрования (рис. 1). высококипящие жидкости представляют собой более широкодисперсную смесь, чем олигомеры, взятые для полимеризации. По данным озонирования в состав этих жидкостей входят соединения, содержащие двойные связи. Приведенные данные подтверждают высказанные нами ранее [1] предположения о том, что высококипящие жидкости в основном представляют собой фрагменты макромолекул, имеющие строение, аналогичное строению структурным единицам исходного полимера. Последние, в свою очередь, обусловлены составом и строением исходных ОВС.

Простейшими повторяющимися звеньями исследуемых полимеров помимо акриловых могут быть

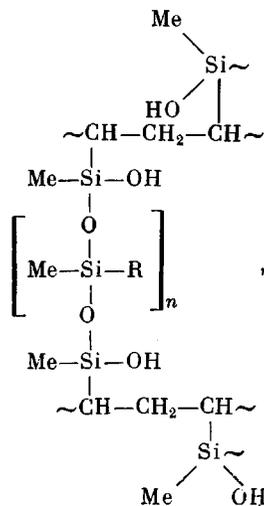


Характеристика исходных олигомеров и высококипящих продуктов термического распада при 400° (1 час)

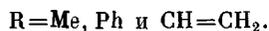
Вещество	M	Содержание двойных связей		C : Si *
		моль/г·10 ⁴	моль/моль	
ОВС-I	1200	41,0	4,9	1,0
Высококипящая жидкость гомо- полимера	430	22,0	1,0	1,0
Высококипящая жидкость сополи- мера	450	9,0	0,6	1,7(1,2)
ОВС-II	620	25,0	1,6	2,4
Высококипящая жидкость гомо- полимера	260	3,5	0,2	2,3
Высококипящая жидкость сополи- мера	350	3,2	0,1	2,8(3,0)
ОВС-III	710	24,0	1,7	2,5
Высококипящая жидкость гомо- полимера	350	2,8	0,1	2,7
Высококипящая жидкость сополи- мера	710	4,3	0,1	3,1(3,1)

* В скобках даны значения для соответствующих сополимеров.

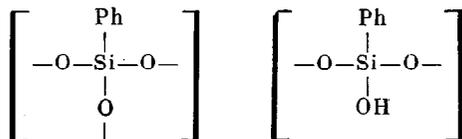
Так как исходные ОВС могут содержать в молекуле две и более двойные связи, возможны разветвленные и сшитые участки, например



где



В структуре полимеров III возможны также участки [8, 9]



Образование дополнительных узлов сшивки возможно за счет конденсации OH-групп, имеющей место, как было показано ранее, при полимеризации [1].

Последовательности первого типа (линейные) должны быть короткими в гомополимерах [10], тогда как в сополимерах можно ожидать образования достаточно длинных участков, близких по составу к статистическому сополимеру [11–13].

Термостойкость полимера ограничена количеством и длиной линейных карбоцепных участков, поскольку они, как известно из данных о термостойкости ПВТМС, разрушаются в обычных для карбоцепных полимеров температурных пределах [14]. Предполагается, что разрушение ПВТМС протекает по радикальному механизму, инициируемому разрывом цепи [15]. В продуктах термического распада ПВТМС обнаружены

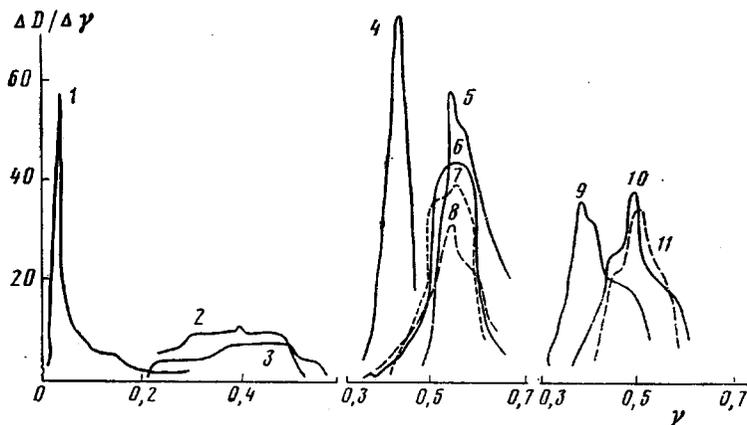
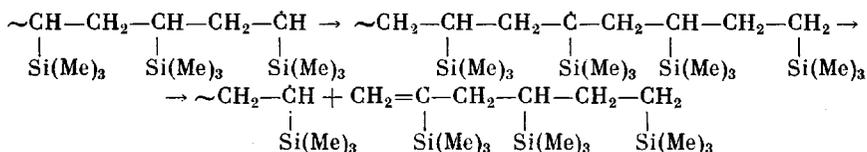
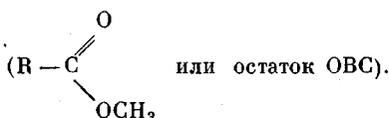
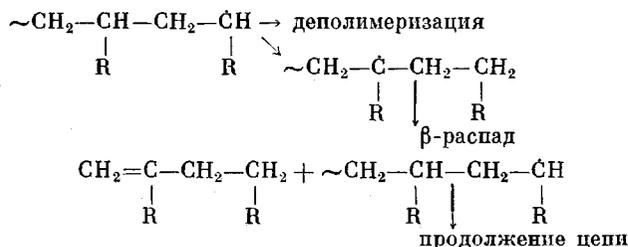


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования исходных ОВС I (1), II (4), III (9) и продуктов распада гомополимеров I (2), II (7), III (10), а также сополимеров I (3), II (5, 6, 8), имеющих состав 0,5 (5), 1,0 (6) и 2,0 моля МА на 1 моль двойных связей в ОВС (8), III (11)

димеры, тримеры и другие фрагменты макроцепи, образующиеся при внутримолекулярной передаче водородного атома и следующего за ним β-распада третичного радикала



По-видимому, аналогичные процессы протекают при термическом распаде полимеров и сополимеров ОВС



Представляло интерес подтвердить радикальный механизм термодеструкции указанных полимеров путем измерения скорости деструкции иницированного термораспада образцов гомополимера I и ПВТМС в присутствии перекиси $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiOO-трет-Vu}$.

Указанная перекись выбрана нами в связи с тем, что она достаточно устойчива и при выбранном нами режиме ($240\text{--}270^\circ$, 3 час) обеспечивает постоянное генерирование свободных радикалов.

При термическом распаде ПВТМС введение инициатора (3 вес.%) приводит к резкому (в 6–7 раз) увеличению скорости деструкции (рис. 2). На этом же рисунке приведены кривые потери веса образцов гомополимера I в присутствии 3 и 15% перекиси при 270° в вакууме.

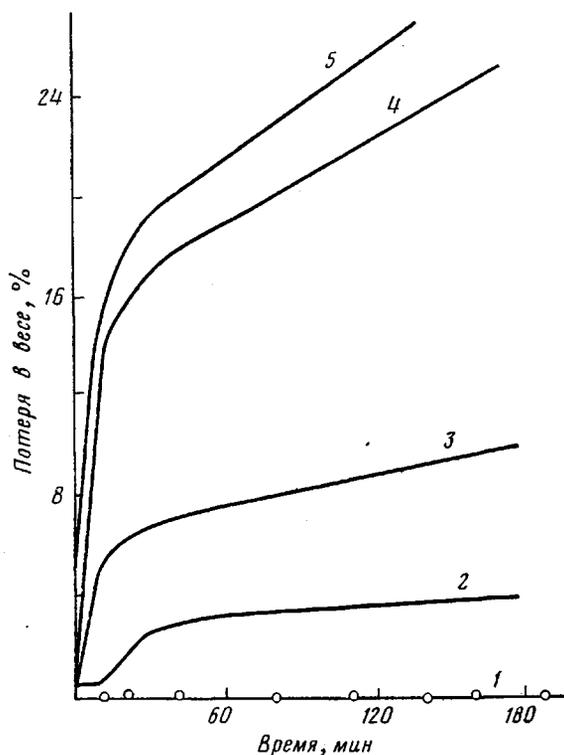


Рис. 2. Кинетические кривые термического распада полимеров с добавками перекиси в вакууме:

1, 3, 5 — гомополимер I при 270° без добавок (1), с 3 (3) и 15 вес.% перекиси (5); 2, 4 — ПВТМС при 240° без добавки (2) и с 3 вес.% перекиси (4)

Потеря веса образца включает летучие продукты распада перекиси, тем не менее глубина деструкции полимера составляет значительную величину. Кроме того, прогревание перекиси с добавками увеличивает набухаемость полимера с 0,5 (для образца прогретого без добавок) до 0,75. Возрастает количество экстрагируемых из полимера растворимых компонентов от 0 до 2,5%. Поскольку в отсутствие перекиси распад полимера не наблюдается (кривая 1), эти данные свидетельствуют об иницировании деструкции полимера радикалами, образующимися при ее термоллизе, и могут служить подтверждением свободнорадикального характера процесса термического распада исследуемых полимеров.

Из приведенных данных видно, что для полимера I влияние инициатора сказывается в меньшей степени, чем для ПВТМС, что можно объяснить обрывом цепного процесса деструкции на узлах шивки. Это свидетельствует о том, что причиной высокой термостойкости исследуемых полиме-

ров является наличие в них разветвлений и сшивок, которые создают препятствия на пути развития цепных радикальных реакций, в результате чего выход летучих продуктов деструкции понижается.

Институт химии
АН СССР

Поступила в редакцию
15 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Терман, С. Д. Юльчевская, О. Д. Сугина, В. Н. Седелникова, В. А. Подгорнов, С. С. Зислина, Высокомолек. соед., *A21*, 2056, 1979.
2. В. В. Северный, С. Р. Нанушьян, М. Б. Фромберг, А. С. Черничкина, Т. С. Бебчук, Л. М. Волкова, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2244.
3. Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, С. С. Зислина, Высокомолек. соед., *A14*, 238, 1972.
4. N. Grassie, J. Speakman, T. Davis, J. Polymer Sci., *9*, A-1, 931, 1971.
5. Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, В. М. Вдовин, Успехи химии, *41*, 203, 1972.
6. К. А. Андрианов, Г. И. Пашинцева, С. Р. Нанушьян, В. В. Северный, Высокомолек. соед., *A15*, 1809, 1973.
7. G. G. Cameron, D. R. Kane, J. Polymer Sci., *7*, B-2, 693, 1964.
8. К. А. Андрианов, Д. Я. Жинкин, А. Г. Кузнецова, Ж. общ. химии, *29*, 1504, 1959.
9. К. А. Андрианов, А. Ю. Рабкина, Б. Г. Завин, Высокомолек. соед., *A17*, 360, 1975.
10. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Н. А. Емелькина, Т. П. Крамаренко, Высокомолек. соед., *A17*, 2325, 1975.
11. Н. С. Наметкин, И. Н. Кожухова, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Высокомолек. соед., *A11*, 2523, 1969.
12. К. А. Андрианов, О. Г. Блохина, Б. Г. Завин, Н. В. Перцова, Высокомолек. соед., *A19*, 434, 1977.
13. Н. С. Наметкин, В. С. Хогимский, С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР, *166*, 1118, 1966.
14. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хогимский, Труды совещания «Кремний-органические соединения», НИИТЭХим, 1967, вып. III, стр. 135.
15. M. Blazo, T. Szekely, Europ. Polymer J., *10*, 115, 1974.

ON THE MECHANISM OF THERMAL DECAY OF COPOLYMERS OF METHYLACRYLATE AND SOME OLIGOORGANOVINYLSILOXANES

Sutina O. D., Zislina S. S., Terman L. M., Razuvayev G. A.

Summary

The composition of products of thermal decay of copolymers of methylacrylate with oligoorganovinylsiloxanes having units: $[(R)SiO(Me)][(Me)SiO(CH=CH_2)][(Ph)SiO_{1.5}]$, where R is Me or Ph has been studied. Gaseous hydrocarbons are formed in a small amount (<2%). The main part of the decay products consists of high-boiling liquids (60–90%) being a mixture of cyclosiloxanes, carbosiloxanes and low-molecular fragments of macromolecules having acrylic monomer units. The kinetical study of the thermal decay of these polymers in the presence of peroxide $(Me_3SiO)_3SiOO$ -tert-Bu being a donor of free radicals shows an increase of the rate of the degradation of a polymer due to the initiation of the decay by radicals forming during the thermolysis of peroxide. The scheme of thermal decay of studied copolymers is discussed.