

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 3

УДК 541.64:547.1'128

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

Меткин И. А., Милешкевич В. П., Павлова В. Б.

Изучен гидролиз различных полиорганосилоксанов, в число которых входят гомополимеры и статистические сополимеры с разными обрамляющими группами, сополимеры с различными группировками в основной цепи и блок-сополимеры. Показано, что гидролитическая стойкость полиорганосилоксанов сильно зависит от их строения. Замена метильной группы в полидиметилсилоксане на стерически более емкие заместители приводит к увеличению гидролитической стойкости в основном за счет проявления стерического эффекта заместителей. Уровень гидролитической стойкости полиорганосилоксанов с группировками в основной цепи определяется стойкостью связи кремний — группировка в условиях гидролиза и возможностью протекания вторичных реакций, приводящих к сшиванию полимера.

В процессе эксплуатации изделий на основе полиорганосилоксановых эластомеров (ПОС) при повышенных температурах гидролиз — практически неизбежный процесс, поскольку в состав резины, как правило, входит до 50% белой сажи, содержащей 5—7% адсорбированной воды [1]. Поэтому стойкость ПОС по отношению к гидролизу является одним из основных показателей сохранения свойств силоксановых изделий при повышенной температуре.

Ранее полученные количественные данные по гидролизу полидиметилсилоксана (ПДМС) [2], позволяют отметить, что уже при 200—220° этот полимер гидролитически нестойкий. При 240° за 1 час высокомолекулярный ПДМС гидролизуется до олигомеров. При этом характер концевых групп, величина его молекулярной массы, способ получения и очистки образцов не оказывают определяющего влияния на деструкцию полимера. Величина эффективной энергии активации реакции гидролиза ПДМС составляет от 17 до 23 ккал/моль [2, 3].

Очевидно, ПОС, отличающиеся составом и строением, могут иметь различную гидролитическую стойкость. В литературе отсутствуют сведения по сравнительной стойкости ПОС в условиях гидролиза. В то же время подобная оценка представляет значительный интерес, поскольку позволит не только охарактеризовать эксплуатационные возможности уже существующих ПОС, но также поможет наметить пути синтеза оптимальных структур полимеров с повышенной стойкостью в условиях гидролиза.

В данной работе приведена оценка гидролитической стойкости различных силоксановых гомо- и сополимеров с использованием предложенной методики эксперимента и способа расчета предельной температуры гидролитической стойкости $T_{rc}^{\text{пп}}$, а также сделана попытка обобщения результатов по влиянию строения полимеров на их гидролитическую стойкость.

Исследовали образцы полидиметил-(ПОС-1), полиметилфенил-(ПОС-7), и полиметил- γ -трифторметилсилоксановых гомополимеров (ПОС-4,5), статистических сополимеров, содержащих паряду с диметилсилоксановыми метилфенил-(ПОС-6), дифенил-(ПОС-8), диэтил-(ПОС-9) и метил- γ -трифторметилсилоксановые звенья

(ПОС-2,3), образцы *n*- (ПОС-10) и *m*-политетраметилсилфениленсилоксанов (ПОС-11), сополимера ПОС-10 с диметилсилоксаном (ПОС-12), полидиметил-(ПОС-13) и полидиметилфенилсилоксанетраметилкарбораниленсилоксановых сополимеров (ПОС-14), политетрафенилдиметилциклогексилрасилоксаноксадиметилсилоксанового сополимера циклоцепного строения (ПОС-15), полифенилсилесквиоксана лестничного строения (ПОС-16) и его блок-сополимеров с олигодиметилсилоксанами (ПОС-17), блок-сополимеров олигодиметилсилоксана с короткоцепными (степень конденсации равна 10) фенолфталеинтерефталат-(AC-1) или фенолфлуорентерефталатарилатами (AC-2), а также блок-сополимера статистического (метилфенилдиметилсилоксана) с указанным фенолфталеинтерефталатом (AC-1Ф). Образцы подвергали однотипной очистке по методике [4]. Некоторые исходные характеристики выбранных для исследования силоксановых полимеров приведены в табл. 1. Методика проведения гидролиза описана в работах [2, 5]. Сущность ее заключается в нагревании образца полимера при заданной температуре в течение 1 час в запаянной ампуле в среде аргона в присутствии воды (4% от веса полимера). После термостатирования ампулу вскрывали, образец вакуумировали (1 тор, 2–3 час, 80°) с целью удаления низкомолекулярных веществ и проводили анализ полимера. Рассчитывали потери веса образца в процессе нагревания, кроме того, определяли изменения характеристической вязкости и растворимости полимера. Следует отметить, что потеря веса во всех опытах составляла не более 1%, а полимеры оставались полностью растворимыми (исключением является лестничный полимер). Это указывает на отсутствие реакций концевой деполимеризации и структурирования в условиях гидролиза ПОС. Независимость скорости гидролиза ПОС от диффузии воды в образец показана на примере гидролиза ПОС-1, ПОС-4, ПОС-7 и ПОС-10. Для них наблюдалась постоянная скорость падения $[\eta]$ в условиях гидролиза при постоянной температуре (интервал 260–300°) при изменении толщины образца от 0,5 до 4,5 мм (навеска 0,3 г). Газожидкостная хроматография выполнена на приборе «Хром-3» (колонка диаметром 3 мм, длина 3 м, подвижная фаза – 20%-ный дихлорфенилсилоксановый полимер на цеолите 545, газ-носитель – азот).

Погрешность при измерении $[\eta]$ в процессе гидролиза полимеров определена путем математической обработки статистических данных на примере ПОС-1 из 18 опытов при его гидролизе в температурном диапазоне 200–300°. Из величин среднего квадратичного отклонения $S_{\bar{\eta}}^2$ для серии опытов при постоянной температуре найдена средневесовая дисперсия \bar{S} для изученного температурного интервала по формуле [6]

$$\bar{S} = \sqrt{\sum_{i=1}^k f_i S_i^2 / \sum_{i=1}^k f_i},$$

где k – число серий опытов; $f_i = n - 1$ – число степеней свободы. Вычисленное значение $\bar{S} = 0,024$, т. е. погрешность не превышает 2,5%. Правомерность расчета по k -дисперсиям подтверждена путем определения критерия Бартлтса [6]. Полученная величина критерия B удовлетворяет требованию $\chi^2_{p=0,95; f=12} < B$ [6], т. е. все использованные дисперсии однородны.

Деструкцию полимера при гидролизе ПОС можно оценивать числом разрывов полимерной цепи P_n , приходящихся на одну макромолекулу [7]

$$P_n = \left(\frac{[\eta_0]}{[\eta]_t} \right)^{1/a} - 1,$$

где $[\eta]_0$ и $[\eta]_t$ – значения характеристической вязкости до и после гидролиза, a – показатель степени в уравнении Марка – Куна – Хаувинка. Следует отметить, что величина P_n , определяемая в выбранных условиях эксперимента, характеризует в основном статистический разрыв полимерной цепи при гидролизе. Вклады в изменение P_n , вносимые, например, циклообразованием или вторичными реакциями продуктов гидролиза, приобретают существенное влияние при более глубоких степенях гидролиза (при $P_n > 1$). Известно, что равновесное состояние полиорганосилоксаны – циклы, которое достаточно быстро достигается при повышенных температурах и в присутствии катализаторов основного и кислотного характера, соответствует соотношению не ниже 85 : 15 (15 – для циклических

Таблица 1

Некоторые характеристики исследованных силоксановых полимеров

Полимер	Формула звена	$[\eta]$, дл/с	Примечание
ПОС-1	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$	1,55	
ПОС-2	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$	1,37	5 мол. % трифторпропилсилоксановых звеньев
ПОС-3	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$	1,14	33 мол. % трифторпропилсилоксановых звеньев
ПОС-4	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)-\text{O}-]_n$	0,94	Гомополимер
ПОС-5	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)-\text{O}-]_n$	0,66	То же
ПОС-6	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$	1,15	50 мол. % метилфенилсилоксановых звеньев
ПОС-7	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-]_n$	0,99	Гомополимер
ПОС-8	$[-\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$	1,30	33 мол. % дифенилсилоксановых звеньев
ПОС-9	$[-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$	1,72	30 мол. % диэтилсилоксановых звеньев
ПОС-10	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$	0,76	-
ПОС-11	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$	0,97	-
ПОС-12	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$	1,63	-
ПОС-13	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$	0,94	-
ПОС-14	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}]_n$	1,12	-
ПОС-15	—	1,00	$w^{**}=0,4$
ПОС-16	$\left[\begin{array}{c} -\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}- \\ \qquad \\ \text{O} \qquad \text{O} \\ \\ -\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}- \end{array} \right]_n$	0,55	-
ПОС-17	На основе фенолфталеинтерефталата	0,26	$w^{**}=0,38$
AC-1*	На основе фенолфлуорентерефталата	0,96	$x:y^{***}=10:200$
AC-2*	—	0,95	$x:y^{***}=10:200$

* Арилатсилоксановый блок-сополимер. ** Весовая доля диметилсилоксана. *** Соотношение чисел мономерных звеньев в блоках сополимера.

Примечание. Характеристическую вязкость образцов ПОС-1 — ПОС-3, ПОС-6 — ПОС-15 измеряли в толуоле, ПОС-4, ПОС-5 — в этилацетате, а ПОС-16, ПОС-17, AC-1 и AC-2 — в хлороформе.

продуктов); последняя величина зависит в основном от строения мономерного звена и молекулярной массы полимера [8]. Из этого следует, что если бы при нагревании очищенных от остатков катализатора полимеризации полимеров в присутствии бидистиллята воды система быстро приходила к равновесному состоянию, неизбежно наблюдалось бы выделение летучих продуктов (~15% от веса образца), при этом на долю низших циклов (три-, тетра-, пента-, гексациклюсилоксанов) пришлось бы не менее 95% [9]. Как отмечалось, наблюдаемые нами потери веса при гидролизе различных ПОС не превышали 1%. Из этого следует, что определение P_d в стандартных условиях позволяет проводить почти количественное срав-

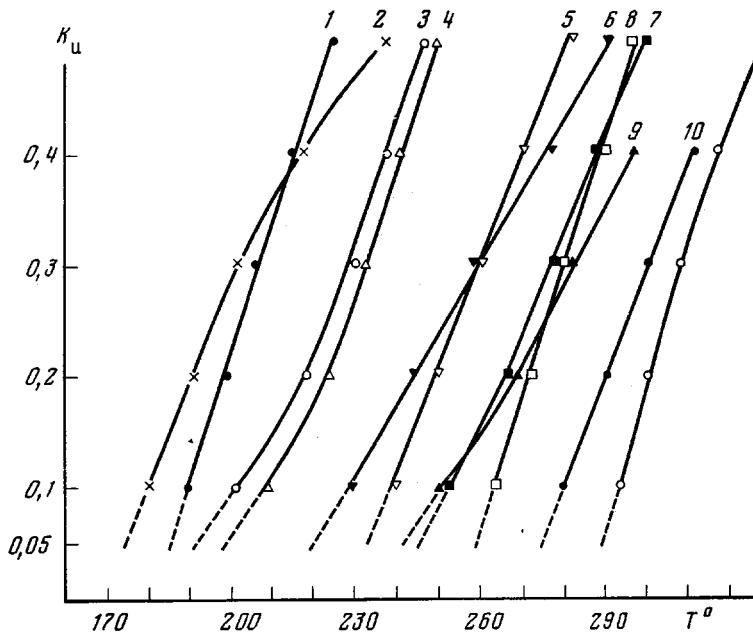


Рис. 1. Зависимость K_u от температуры для ПОС-14 (1), АС-1 (2), ПОС-13 (3), ПОС-1 (4), ПОС-15 (5), ПОС-9 (6), ПОС-4 (7), ПОС-7 (8), ПОС-8 (9), ПОС-10 (10), ПОС-16 (11)

нение гидролитической стойкости силоксановых полимеров без существенного влияния побочных реакций. Однако на практике наиболее часто для оценки изменения свойств полимера при деструкции используется аналогичный по физическому смыслу коэффициент изменения характеристической вязкости K_a .

$$K_a = 1 - \frac{[\eta]_e}{[\eta]_o},$$

расчет которого не требует каких-либо других параметров, кроме характеристической вязкости. Легко показать, что поскольку a находится в пределах $0,5 \leq a \leq 1$, значению $P_d^* = 0,1$ (один разрыв на 10 молекул полимера) соответствует $0,05 \leq K_a \leq 0,1$. Это значит, что свойства деструктирующего полимера не должны претерпевать существенных изменений при уменьшении характеристической вязкости на 5–10%. С учетом изложенного предельную температуру гидролитической стойкости полимеров определяли из зависимости K_a от температуры при значении $K_a = 0,05$, как по-

* При значении $P_d > 0,1$ следует ожидать существенного изменения свойств полимеров, что противоречит условию применения P_d как критерия неизменности свойств при гидролизе ПОС.

казано на рис. 1. Поскольку для ряда исследованных ПОС параметр a известен, представлялось целесообразным сопоставить результаты определения T_{rc}^{pp} , полученных при выборе в качестве критериев неизменности свойств полимеров $K_n=0,05$ и $P_n=0,1$.

Зависимости P_n от температуры для некоторых полимеров представлены на рис. 2. Можно видеть, что эти зависимости близки к прямолинейным, что подтверждается данными, приведенными ниже (K – коэффициент корреляции P_n от $1/T$; C – уровень вероятности по Стьюденту; a' и b – коэффициенты уровней регрессии $P_n=a'-b/T$).

Полимер	ПОС-1	ПОС-4	ПОС-7	ПОС-10	ПОС-16
K	0,997	0,996	0,990	0,991	0,970
C	0,1	1,0	0,1	1,0	5,0
a'	11,18	13,40	11,97	11,86	8,92
b	5,73	7,42	6,02	6,73	5,16

Линейная зависимость P_n от $1/T$ позволяет предположить, что на величину P_n как функцию от многих переменных (концентрация воды, темпе-

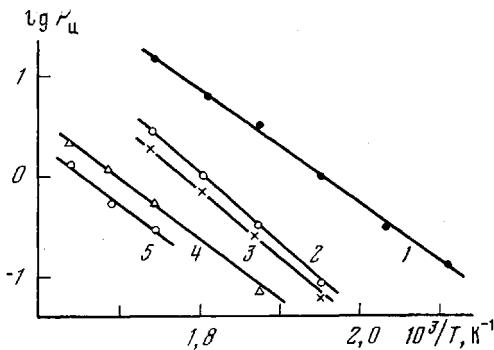


Рис. 2. Зависимости числа разрывов на макромолекуле от температуры для ПОС-1 (1), ПОС-4 (2), ПОС-7 (3), ПОС-10 (4), ПОС-16 (5)

ратура опыта, вязкость полимера, катализаторы деструкции и др.) в выбранных стандартных условиях эксперимента оказывает существенное влияние лишь температура. Коэффициент b в уравнении регрессии не является строго постоянной величиной, что указывает на различную зависимость скорости гидролиза от температуры. Поэтому необходимо еще раз подчеркнуть, что целесообразно сравнивать ряд предельных температур гидролитической стойкости ПОС при постоянном и минимальном уровне P_n . Сравнение рядов стойкости ПОС при различных уровнях P_n по отмеченным выше причинам приводит к разным результатам. В табл. 2 представлены величины T_{rc}^{pp} , найденные из рис. 1 и 2.

Таблица 2
Предельные температуры гидролитической стойкости некоторых ПОС

Полимер	$T_{rc}^{pp}, ^\circ\text{C}$		Полимер	$T_{rc}^{pp}, ^\circ\text{C}$	
	по K_n	по P_n		по K_n	по P_n
ПОС-1	198	197	ПОС-13	192	–
ПОС-2	210	–	ПОС-14	186	–
ПОС-3	215	–	АС-1	174	–
ПОС-4	246	242	АС-2	178	–
ПОС-6	247	–	ПОС-16	289	280
ПОС-7	258	253	ПОС-15	231	–
ПОС-8	242	–	ПОС-12	275	278
ПОС-9	220	–			

Сравнение значений T_{rc}^{pp} полимеров, полученных при обработке экспериментальных данных различными способами, показывает, что, как и следовало ожидать, сходимость результатов удовлетворительная. Однако

практически более приемлемым кажется использование в качестве критерия сохранения свойств коэффициента K_p , поскольку расчет P_n часто оказывается затруднительным из-за отсутствия значений a для используемого полимера и выбранного растворителя. Найденные значения T_{rc}^{np} позволяют расположить изученные ПОС в ряд по мере возрастания их гидролитической стойкости: АС<ПОС-13, ПОС-14<ПОС-1<ПОС-9<ПОС-15<ПОС-4<<ПОС-7<ПОС-10, ПОС-11<ПОС-16. Полимеры располагаются в данный ряд в температурном интервале 100°, что указывает на существенное влияние структуры полимера на его гидролитическую стойкость.

Согласно представлениям о механизме взаимодействия силоксановой связи с водой [2, 10], вероятность образования промежуточного комплекса и последующая деструкция макромолекул тем больше, чем меньше стерические трудности подхода воды к силоксановой связи и чем больше полярность силоксановой связи. Замещение в ПОС-1 метильных группировок на этильные, фторпропильные, фенильные во всех случаях связано с введением стерически более емкого заместителя. Перечисленные группировки, обладая электронодонорным или электроноакцепторным действием, понижают или повышают полярность силоксановой связи. Ниже приведены данные [11, 12] о величинах стерической (E_s) и индукционной (σ^*) постоянных заместителей.

Заместитель	CH_3-	C_6H_5-	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	C_2H_5-	C_6H_4-
σ^*	0	0,60	0,32	-0,10	0,4
E_s	0	-0,56	-0,23	-0,38	-0,80

Из полученных экспериментальных данных следует, что по мере увеличения содержания, например, γ-трифторпропилсилоксановых или фенилметилсилоксановых звеньев в полимере его гидролитическая стойкость растет (табл. 2). Поскольку реакционная способность силоксановой связи в реакции гидролиза определяется суммарным действием I и E_s эффектов, в данном случае можно предположить, что превалирующее влияние оказывает стерический эффект при атоме кремния. С аналогичных позиций можно объяснить повышение гидролитической стойкости для силоксанового полимера с диэтилсилоксановыми звеньями. Содержание в полимере около 30 мол. % диэтилсилоксановых звеньев (ПОС-9) приводит к повышению T_{rc}^{np} по сравнению с ПОС-1 примерно на 20°, т. е. стойкость ПОС-9 находится на уровне с образцом ПОС-3. Следует отметить, что для трифторпропильного и этильного заместителей наблюдается существенное отличие в константах σ^* , однако величины стерических констант, которые, вероятно, и определяют скорость гидролиза, близки (см. выше). Принципиально возможно при наличии достаточного числа моделей гомополимеров с различными обрамляющими группировками, для которых известны константы σ^* и E_s , оценить реакционную способность Si—O-связи с применением корреляционных уравнений.

На примере ПОС-1, ПОС-4, ПОС-7 и ПОС-10 с применением ЭВМ найдено уравнение множественной регрессии, которое связывает число разрывов ПОС при их гидролизе с величинами констант σ^* и E_s заместителей

$$P_n = P_{n_0} - 0,54\sigma^* + 1,38E_s$$

где P_{n_0} — число разрывов для ПОС-1. Надежность уравнения для описания гидролиза выбранных полимеров подтверждена путем расчета критерия Фишера F

$$F = \frac{S_{\text{эмп}}^2}{S_{\text{оп}}^2} = 3,00,$$

где $S_{\text{эмп}}^2$ — эмпирическая дисперсия, равная 0,048 при $f=15$; $S_{\text{оп}}^2$ — дисперсия при определении P_n опытным путем, равная 0,016 при $f=8$.

Табличное значение F при уровне значимости 0,95 равно 3,24.

Наличие различных группировок в основной цепи силоксановых полимеров существенно изменяет их гидролитическую стойкость. Если вводимая группировка сама по себе гидролитически устойчива, то стойкость сополимера будет определяться скоростью расщепления силоксановой связи с учетом индукционного и стерического эффектов заместителей при кремнии и эффектов вводимой группировки. Если же вводимая группировка содержит гидролитически «слабую» связь, то величина $T_{rc}^{\text{пп}}$ сополимера практически будет определяться уровнем стойкости этой связи. При этом, как оказалось, эффекты заместителей при кремнии и эффекты группировок в цепи сополимера существенного влияния на гидролитическую стойкость ПОС могут и не оказывать. К таким группировкам относятся прежде всего фенолфталеин (флуорен) терефталатная, карборансилоксановая, ариленовые и силоксановые циклы.

Гидролиз блок-сополимеров типа АС-1 и АС-2 можно наблюдать уже при температуре 160° [5]. Рассчитанные величины $T_{rc}^{\text{пп}}$ для блок-сополимеров на основе фенолфталеин- и фенолфлуорентерефталата практически одинаковы и равны 174 и 178° соответственно (табл. 2). Как показано на основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа [5], на первоначальной стадии гидролиза преобладает распад связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$. Не наблюдается изменения величины $T_{rc}^{\text{пп}}$ для образца, в котором метильная группа в силоксановом блоке частично (на 33 мол.%) замещена на фенильную, хотя этот блок-сополимер отличается повышенной термической и термоокислительной стойкостью. Из вышеперечисленного следует, что основным фактором, определяющим уровень гидролитической стойкости арилатсилоксановых блок-сополимеров, является наличие в блок-сополимере «слабой» связи.

Аналогично пониженная гидролитическая стойкость карборансилоксановых сополимеров связана с присутствием в них связи $\equiv\text{C}_{\text{карб}}-\text{Si}\equiv$, которая является гидролитически «слабой» лишь в данном случае из-за специфического действия *m*-карбораниленовой группировки [13]. Доказательством этого предположения могут служить данные по гидролизу модельного соединения 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-метакарборанилендисилоксана. В процессе его гидролиза в результате расщепления связей Si— $\text{C}_{\text{карб}}$ образуется *m*-карборан. Низкомолекулярных веществ, содержащих одновременно карборанильное ядро и кремний, хроматографически не обнаружено. Частичное замещение метильной группы при атоме кремния на фенильную (ПОС-14), так же как и в случае арилатсилоксана, не приводит к изменению $T_{rc}^{\text{пп}}$ карборанового полимера.

Как видно из табл. 2, одними из наиболее трудно гидролизуемых ПОС являются ариленсилоксановые сополимеры. Их высокая гидролитическая стойкость складывается, по-видимому, из суммарного влияния в основном двух факторов: понижением мольной концентрации гидролизуемых силоксановых связей и влиянием стерического эффекта фениленовой группировки ($E_s=-0,8$ [12]) по отношению к силоксановой связи. Это следует из табл. 3, где приведены данные по числу разрывов различных полиариленсилоксановых сополимеров в условиях гидролиза при температурах 260–320°. Значения коэффициентов a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка, необходимые для расчета P_u , взяты из работы [14].

Из данных табл. 3 видно, что величина P_u для *n*- и *m*-полиариленсилоксанов (ПОС-10 и ПОС-11) во всем температурном интервале примерно на полтора порядка меньше значения P_u для ПОС-1. Увеличение длины силоксанового фрагмента в сополимере (ПОС-13), т. е. увеличение мольной концентрации силоксановых связей и появление в цепи менее экранированных силоксановых связей, приводит к ускорению гидролиза.

Повышенная стойкость к гидролизу ПОС-16, ПОС-17, ПОС-15 связана с особенностью строения этих полимеров, а именно с наличием в цепи циклических фрагментов. Деструкция макромолекул в таких местах произойдет лишь при разрыве не менее двух силоксановых связей в цикле.

Это позволяет, учитывая статистический характер деструкции полимеров в условиях гидролиза, рассматривать данные группировки как гидролитически более стойкие, которые, с одной стороны, повышают стойкость полимера за счет увеличения доли трудногидролизуемых связей. С другой стороны, увеличение гидролитической стойкости может быть связано со стерическим влиянием циклических фрагментов в целом на силоксановую часть полимера. Например, стерическое влияние силоксановых циклов в ПОС-15 оценивается как $E_s = -2,6$ [10]. Другой особенностью поведения полимеров, ПОС-16, ПОС-17 и ПОС-15 в условиях гидролиза

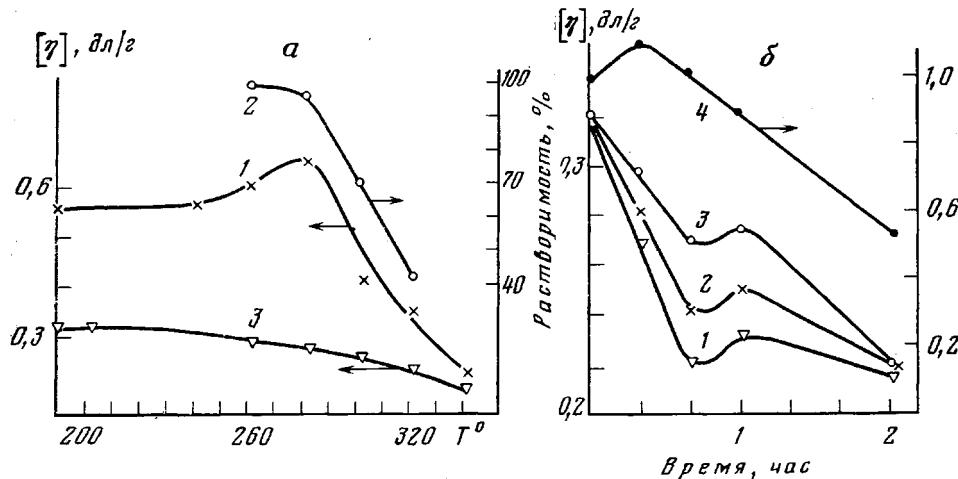


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости (а, б) и растворимости (а) от температуры (а) и во времени (б)

а: 1, 2 — ПОС-16, 3 — ПОС-17; б: 1—3 — ПОС-17, (1 — 290, 2 — 300 и 3 — 310°), 4 — ПОС-15, 260°

является протекание реакции структурирования. Это подтверждается наличием экстремальных зависимостей изменения характеристической вязкости этих полимеров при температурах 250—300°, когда потери веса не превышают 1% (рис. 3). Следует отметить, что для ПОС-15 и ПОС-17 повышение вязкости проявляется лишь при кинетических измерениях (рис. 3, а), в то время как для ПОС-16 экстремум присутствует на зависимости $[\eta]$ от T (рис. 3, а). Кроме того, для последнего наблюдается уменьшение растворимости образца при температуре, соответствующей максимуму на кривой изменения характеристической вязкости. Структури-

Таблица 3

Число разрывов (на молекулу) в полиариленсилоксанах
в процессе гидролиза при 260—320°

Полимер	P_{II} при температуре			
	260°	280°	300°	320°
ПОС-1	3,30	6,19	15,62	—
ПОС-10	0,02	0,12	0,75	1,07
ПОС-11	0,07	—	0,54	1,24
ПОС-12	0,11	0,38	0,92	2,92

рование полимеров возможно либо за счет реакции конденсации полифункциональных олигомеров, получаемых в результате гидролиза, либо (и это наиболее вероятно) за счет реакции отщепления фенильного заместителя при электроположительном кремни под действием воды и даль-

нейшей конденсации образующихся силанольных групп. Подтверждением последнего служит хроматографический анализ газообразных продуктов деструкции. Бензол обнаружен в количестве 2–3% для ПОС-16 и ПОС-15 от общего содержания фенильных групп в полимерах, что вполне позволяет объяснить их структурирование. Конкуренция реакций деструкции и структурирования в изученных условиях эксперимента приводит к тому, что не наблюдается существенного падения характеристической вязкости при температурах 300 (ПОС-16) и 340° (ПОС-17). Для деструктирующих полимеров, например ПОС-1 или ПОС-6 и ПОС-7, в этих же условиях вязкость уменьшается до величины <0,1 дл/г.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
11 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Красильникова, Сб. Шинная промышленность за рубежом, ЦНИИТЭНефтехим, 1972, вып. 5.
2. И. А. Меткин, К. Б. Пиогровский, Ю. А. Южелевский, Ж. прикл. химии, 48, 1108, 1975.
3. F. M. Lewis, Rubber Chem. and Techn., 35, 1222, 1962.
4. И. А. Меткин, К. Б. Пиогровский, Ж. прикл. химии, 46, 1749, 1973.
5. И. А. Меткин, С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешкевич, Е. Ю. Пачогина, К. В. Нельсон, Г. Н. Никифорова, В. М. Неманов, Высокомолек. соед., B19, 572, 1977.
6. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе веществ, Физматгиз, 1960, стр. 165.
7. Сб. Разрушение твердых полимеров, под ред. Б. М. Роузена, «Химия», 1971, стр. 450.
8. М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, Силоксановая связь, «Наука», 1976, стр. 147.
9. Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, Химия гетероциклич. соед., 1968, 635.
10. М. Г. Воронков, Гетеролитические реакции расщепления силоксановой связи, Изд-во АН СССР, 1961.
11. Справочник химика, т. 3.
12. В. П. Милешкевич, Каучук и резина, 1978, № 6, 4.
13. Р. Граймс, Карбораны, «Мир», 1974, стр. 62.
14. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., A2, 15, 1964.

THE HYDROLYTIC STABILITY OF POLYORGANOSILOXANES IN CONNECTION WITH THEIR STRUCTURE

Metkin I. A., Mileshkevich V. P., Pavlova V. B.

Summary

The hydrolysis of various polyorganosiloxanes including homopolymers, random copolymers with different side groups and block copolymers has been studied. It has been shown that the hydrolytic stability of polyorganosiloxanes depends essentially on their structure. The substitution of methyl residues in polydimethylsiloxane by more bulky groups results in increasing of the hydrolytic stability mainly because of the steric effect of substituents. The hydrolytic stability of polyorganosiloxanes with substituents in the main chain depends on the strength of the silicon-substituent bond during the hydrolysis and on the possibility of secondary reactions resulting in cross-linking of the polymer.