

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ПРИРОДЫ
КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ ГИДРОЛИЗА
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ**

***Павлова В. Б., Меткин И. А., Милешкевич В. П.,
Южелевский Ю. А., Новикова Н. Ф.***

Сохранение эксплуатационных свойств полимерных материалов на основе полиоргансилоксанов (ПОС) при повышенных температурах, особенно без доступа воздуха, существенным образом зависит от их гидролитической устойчивости. Ранее было показано, что путем химического модификации силоксанового полимера можно сильно изменить его гидролитическую стойкость [1]. При этом реакционная способность силоксановой связи при гидролизе преимущественно зависит от стericеского эффекта заместителей при атоме кремния. Зависимость константы скорости гидролиза от температуры подчиняется уравнению Аррениуса, и энергия активации для разных полимеров составляет 92—96 кДж/моль [2].

Кроме строения ПОС на скорость деструкции в присутствии воды могут оказывать заметное влияние условия синтеза, в частности исходная ММ полимера и остатки катализатора полимеризации. Подобная оценка гидролитической стойкости силоксановых полимеров представляет определенный интерес с целью прогноза их эксплуатационных возможностей, что и определило постановку данной работы.

Исследовали полиметил-(3,3,3-трифторпропил) силоксаны, содержащие 100 мол. % звеньев $[\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]$ с $M=3\ 400\ 000$, $1\ 800\ 000$ и $900\ 000$, полученные анионной полимеризацией 1,3,5-триметил-1,3,5-три- $(3,3,3$ -трифторпропил) циклотрисилоксана под действием катализатора щелочного характера. Полимеры очищали от остатков катализатора полимеризации по описанным методикам [3]. Гидролиз осуществляли в ампулах при 200 — 300° в среде аргона в присутствии 4 вес. % воды, как описано в работе [4]. Продолжительность нагревания образцов составляла от 30 мин до 5 ч.

Известно, что критерием оценки изменения величины ММ полимера является число разрывов цепи P_n на одну макромолекулу, которое при статистическом характере деструкции полимера вычисляют по формуле [5]

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

где $[\eta_0]$ и $[\eta_\tau]$ — значения характеристической вязкости до и после гидролиза, a — показатель степени в уравнении Марка — Куна — Хаувиника. В выбранных условиях эксперимента статистический характер деструкции ПОС при гидролизе подтверждается малым изменением ММР образцов по сравнению с исходными полимерами [2], причем ММР деструктированных образцов подчиняется наиболее вероятному для случая статистического распада распределению с соотношением $M_z : M_w : M_n = 3 : 2 : 1$ [2]. Концепцию деполимеризацию ПОС в выбранных условиях эксперимента не учитывали, так как потери массы при 300° не превышали 1%.

Таким образом, гидролитическую стойкость выбранных для исследования ПОС оценивали сравнением ММ исходного и нагревенного в аргоне в присутствии воды образцов с последующим расчетом числа разрывов на одну макромолекулу и скорости гидролиза полимера за 1 ч [6]

$$w_r = 6 \cdot 10^{26} \frac{P_n}{M_0 \tau}$$

Таблица I

Скорость гидролиза полиметил-(3,3,3-трифторпропил) силоксанов при нагревании в течение 1 ч при различных температурах в присутствии 4 вес. % воды в среде аргона

$M \cdot 10^{-6}$	$W_r \cdot 10^{-4}/A * (\text{моль}/\text{кг}\cdot\text{ч})$ при T°					
	200	220	240	260	280	300
3,4	0,4	0,9	4,7	4,3	24,0	56,5
1,8	0,3	0,5	3,0	4,9	14,0	46,9
0,9	0,1	0,6	1,0	1,5	10,1	21,7

* A — число Авогадро.

В табл. 1 приведены данные по скорости гидролиза полиметил-(3,3,3-трифторпропил) силоксанов формулы $[\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_n$ с различными исходными ММ при 200–300°. Из табл. 1 следует, что с возрастанием ММ полимеров увеличивается скорость гидролиза образцов. Это позволяет предположить, что увеличение числа разрывов с ростом длины макромолекулы связано не только с увеличением ее объемной доли, но и с понижением термодинамической устойчивости макромолекулы.

Для количественной оценки реакции деструкции силоксановых полимеров, отличающихся исходными ММ, исследована кинетика на начальных стадиях гидролиза при условии, когда число разрывов на одну макромолекулу не превышает единицы. Для полифтороргансилоксанов вычислены константы скорости гидролиза, зависимость которых от температуры приведена на рисунке. Полученные зависимости близки к линейным с коэффициентом корреляции не ниже 0,95. Значения энергий активации гидролиза полимеров с $M=9 \cdot 10^5$, $1,8 \cdot 10^6$ и $3,4 \cdot 10^6$ соответственно равны 103,3, 78,0 и 37,5 кДж/моль.

Существенное понижение энергии активации может служить дополнительным подтверждением более легкого разрыва связи Si—O в высокомолекулярном образце. Это, вероятно, связано с содержанием в высокомолекулярном полимере большего числа кинетических сегментов, приводящих к возникновению напряженных центров в цепи в местах зацеплений макромолекул. Известно, например для ПС, что при достижении полимером $M=40\,000$, соответствующей удвоенной ММ сегмента, энергия активации разрыва цепи понижается с 230 до 146 кДж/моль [7]. Аналогичные факты о роли кинетического сегмента известны и для силоксановых полимеров [8].

Зависимость константы скорости гидролиза полиметил-(3,3,3-трифторпропил) силоксанов с различными ММ от температуры: $M \cdot 10^{-5}=34$ (1), 17 (2), 9 (3)

Существенное понижение энергии активации может служить дополнительным подтверждением более легкого разрыва связи Si—O в высокомолекулярном образце. Это, вероятно, связано с содержанием в высокомолекулярном полимере большего числа кинетических сегментов, приводящих к возникновению напряженных центров в цепи в местах зацеплений макромолекул. Известно, например для ПС, что при достижении полимером $M=40\,000$, соответствующей удвоенной ММ сегмента, энергия активации разрыва цепи понижается с 230 до 146 кДж/моль [7]. Аналогичные факты о роли кинетического сегмента известны и для силоксановых полимеров [8].

В результате синтеза ПОС, проводимого в присутствии кислого или щелочного катализаторов, остающиеся в полимере ионные примеси могут активировать не только деполимеризацию макромолекул, но и деструкцию цепи при гидролизе. Подтверждением данного предположения может служить сравнение степени гидролизуемости выбранных для исследований образцов, содержащих остатки катализаторов полимеризации и освобожденных от них путем промывки и переосаждения полимеров — процедур, понижающих содержание в образце, например щелочи, на ~2 порядка.

Таблица 2

Число разрывов цепей на одну макромолекулу для различных ПДМС при нагревании в течение 1 ч в присутствии 4 вес. % воды в среде аргона

Образец	$M \cdot 10^{-6}$	P_D при T°		
		200	220	240
ПДМС кислотный, непереосажденный	0,8	0,7	1,4	3,8
ПДМС щелочной, непереосажденный	0,8	1,5	3,1	7,2
ПДМС щелочной, переосажденный	0,9	0,1	0,3	1,1

В табл. 2 приведены результаты исследования гидролиза выбранных для исследований полидиметилсилоксанов, полученных на щелочном и кислотном катализаторах и не подвергнутых переосаждению. Для сравнения там же приведены данные для переосажденного образца. Сопоставление результатов позволяет отметить, что на реакцию гидролиза оказывает влияние присутствие щелочных и кислых продуктов, однако температурные различия в гидролитической устойчивости образцов не превышают $20-40^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меткин И. А., Милешкевич В. П., Павлова В. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 545.
2. Павлова В. Б., Меткин И. А., Милешкевич В. П. Ж. прикл. химии, 1983, т. 56, № 3, с. 654.
3. Павлова В. Б., Меткин И. А., Южелевский Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 8, с. 563.
4. Меткин И. А., Пиогровский К. Б. Ж. прикл. химии, 1973, т. 46, № 8, с. 1749.
5. Разрушение твердых полимеров / Под ред. Роузена Б. М. М.: Химия, 1971, с. 450.
6. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. Кузьминского А. С. М.: Химия, 1966, с. 33.
7. Игнатюк В. П., Гацура В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 350.
8. Мошай А., Мак-Грат Д. В кн.: Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 398.

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

Поступила в редакцию
16.IX.1982

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА НА УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И ИХ СТРУКТУРУ

Иванов В. М., Савинов В. М., Соколов Л. Б.,
Васильев Б. В., Жегалова Н. Н., Тында Л. Б.

Интерес к разработке процессов синтеза поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и его сополимеров обусловлен наличием комплекса ценных свойств у материалов на их основе [1].

В настоящей работе рассмотрена взаимосвязь химического строения и свойств сополимеров ПФТА с особенностями их синтеза методом низкотемпературной поликонденсации в растворе в DMAA+LiCl. Для получения сополимеров использовали бинарные смеси диаминов: *n*-фенилендиамин + ароматический диамин-сомономер. Синтез сополимеров проводили по методике, описанной в работе [2]. Перечень использованных диами-