

УДК 541.64 : 547.1'128

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕГРАФИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ
НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОГО
ПОЛИМЕРА**

Арутюнова Л. И., Гуль В. Е., Завин Б. Г., Жданов А. А.,
Асеева Р. М., Ломакин С. М., Заиков Г. Е.

Методами ГЖХ изучен состав продуктов термической деструкции сшитого полиметилфенилсилоксана, содержащего дисперсные углеграфитовые наполнители внутри полимерной матрицы. В присутствии углеграфитовых наполнителей наблюдается смещение температуры начала интенсивного разложения полимера в сторону более высоких температур, увеличение вклада вторичных реакций, а также существенное уменьшение выхода продуктов термодеструкции. Это вызвано уменьшением подвижности полимерных цепей в наполненной сшитой полимерной системе вследствие их ориентации на поверхности углеграфитового наполнителя, замедлением диффузии первичных продуктов деструкционных превращений, а также возможной инактивацией силанольных групп полимера на поверхности наполнителя.

Углеграфитовые наполнители наиболее часто употребляют в качестве компонентов электропроводящих полимерных материалов (ЭПМ), предназначенных для изготовления нагревательных элементов различного типа [1].

В условиях эксплуатации нагревателей полимерная матрица ЭПМ подвергается комбинированному воздействию тепла, кислорода воздуха и электрического тока. Под влиянием электрического тока локальная температура может значительно превышать среднюю рабочую температуру материала, ускоряя деструкцию полимера. Поэтому целесообразно использовать для ЭПМ, особенно для тонкослойных нагревателей, термостабильные полимеры, например полиорганосилоксаны.

Известны данные о влиянии техуглерода [2–6] и графита [2, 5, 6] на деструкцию ПЭ [3, 5], НК и СК, их вулканизатов [4], ПА [6].

Влияние углеграфитовых наполнителей на деструкцию полиорганосилоксанов практически не изучено. Показано [7], что техуглерод может реагировать с органическими пероксидами, препятствуя вулканизации эластомеров. Однако вопрос о действии техуглерода на деструкцию этих полимеров детально не рассмотрен.

Цель работы — выяснить влияние углеграфитовых наполнителей, используемых в ЭПМ [1], на термическую деструкцию сшитого метилфенилсилоксанового полимера (ПМФС).

ПМФС — продукт гидролитической поликонденсации метилфенилдихлорсилана, диметилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана, взятых в мольном соотношении 2 : 2 : 1,5; $M \sim 1 \cdot 10^4$. Для ЭПМ использован полимер в виде 32,8%-ного раствора в толуоле.

В качестве углеграфитового наполнителя взята смесь графита и техуглерода в соотношении (по весу) 13 : 1. Использована фракция графита искусственного (ГИФ) (ТУ 482054-75) с диаметром частиц < 45 мкм, с содержанием зольных примесей 0,27%, а также техуглерод ПМЭ-100В (ТУ 3811529-75) с удельной поверхностью 210–220 м²/г и зольностью 0,17 вес. %. Графит и техуглерод предварительно выдерживали в муфельной печи при 350–400° в течение 3 ч. Затем наполнитель диспергирували в растворе ПМФС в бисерной мельнице 2 ч. Скорость диспергирования 2800 об./мин. Объем загружаемого стеклянного бисера составлял $\frac{1}{3}$ объема реактора. Из полученной композиции с помощью краскораспылителя на алюминиевой фольге формировали покрытие толщиной 0,15–0,2 мм, удаляли растворитель при 70–75° и отверждали ПМФС при 220–230° в течение 5 ч. Содержание наполнителя в ЭПМ составляло 52 вес. %. Покрытие отделяли от фольги травлением ее 30%-ным раствором

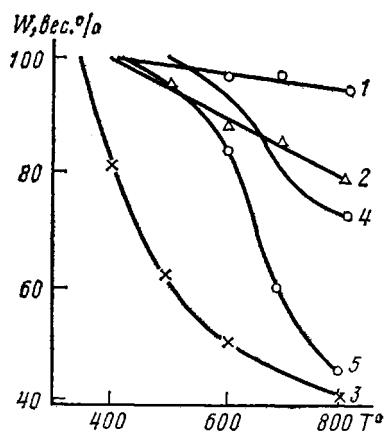


Рис. 1

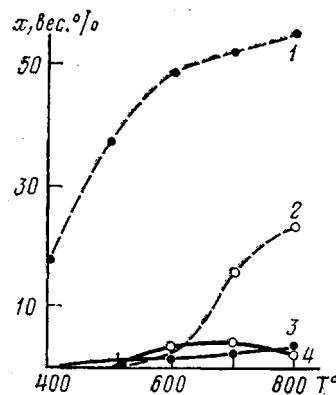


Рис. 2

Рис. 1. Потери веса при пиролизе технического углерода ПМЭ-100В (1), ГИФ (2), ПМФС без наполнителя (3), ЭПМ (4), ПМФС в составе ЭПМ (5) (расчетная кривая). W – остаток веса образца; T – температура пиролиза

Рис. 2. Выход x высококипящих (1, 2) и газообразных (3, 4) продуктов деструкции ПМФС (1, 3) и ЭПМ (2, 4) при их пиролизе в процентах от веса исходного образца

HCl. Пленочные образцы затем многократно промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянного веса. По аналогичной методике получены образцы спеченного ПМФС, не содержащие углеродистого наполнителя.

Термодеструкцию образцов проводили в слабом потоке инертного газа в пиролитической ячейке с регулируемой системой нагревания от 200 до 800° (с точностью $\pm 1\%$ от заданной температуры). Вес образцов 5–10 мг; экспозиция 2 мин.

Для анализа легких газообразных продуктов деструкции ячейку соединяли непосредственно с хроматографом «Цвет-100». Условия анализа: двухметровая стальная колонка диаметром 4 мм. Носитель – Поропак-О. Детектор – катарометр, скорость потока гелия 30 мл/мин, температура колонки 60°. Количественную оценку выхода газообразных продуктов проводили с учетом калибровочных коэффициентов идентифицированных соединений, методом абсолютной калибровки или по известным весовым факторам для катарометров [8].

Для анализа высококипящих продуктов деструкции ПМФС пиролитическую ячейку соединяли с приемником – ловушкой, содержащей толуол. В нем поглощались продукты деструкции, выносимые потоком инертного газа из горячей зоны ячейки в течение 30 мин. Пробу отбирали шприцем и вводили в хроматограф ЛХМ-8МД (модель 5), снабженный интегратором И-02. Условия анализа: двухметровая колонка заполнена носителем Hezasorb с 15% SE-30, детектор – катарометр, поток гелия 30–40 мл/мин, скорость подъема температуры колонки от 50 до 290° составила 12 град/мин.

Прежде всего представляло интерес выяснить природу и содержание продуктов, выделяющихся при высокотемпературном нагревании с поверхности углеродистых наполнителей. Высказывалось предположение [7], что продукты, хемосорбированные на поверхности техуглерода, могут оказывать отрицательное влияние на деструкцию ПОС.

Установлено, что при нагревании наполнителей в инертной среде при 500° потери веса незначительны, при этом наблюдается выделение практически лишь хемосорбированной воды. С увеличением температуры потери веса возрастают (особенно заметно в случае ГИФ) (рис. 1, кривые 1, 2).

При $\geqslant 600^\circ$ образуются углеродсодержащие соединения, преимущественно CO, CO₂ и CH₄ (таблица). При 800° они выделяются из графита в количестве, в 2–3 раза большем, чем из ПМЭ-100В. Мольное соотношение CO : CO₂ немного превышает единицу (1,1–1,2). Выделение этих продуктов связано, по-видимому, с разрушением прочных углерод-кислородных хемокомплексов на поверхности наполнителей, на образование которых влияют зольные примеси. Наличие углеводородов указывает на частичный термораспад краевых циклов в базисных слоях углеродной решетки.

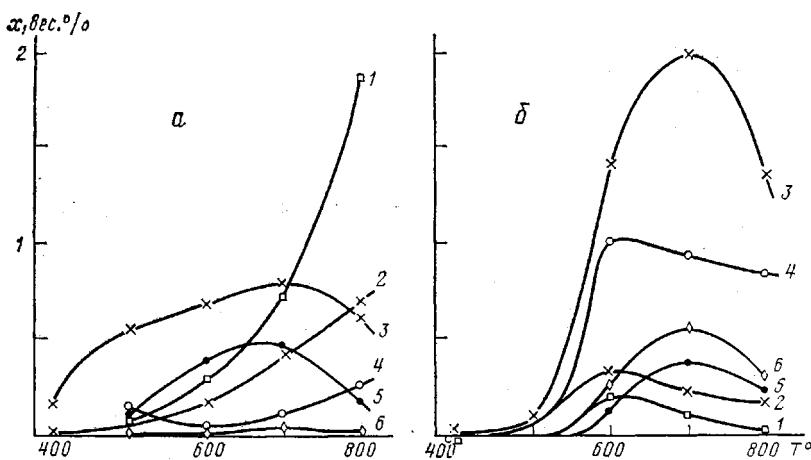


Рис. 3. Температурная зависимость выхода газообразных продуктов деструкции при пиролизе ПМФС (а) и ЭПМ (б) в процентах от веса исходного образца: 1 – CH₄, 2 – CO, 3 – H₂O, 4 – CO₂, 5 – C₂H₄, 6 – C₂H₆

Интенсивное разложение пространственно спицового ПМФС при нагревании его на воздухе начинается при $\geq 300^\circ$. Потеря веса при 360° составляет 10%, а при достижении 800° – 59,6% (рис. 1, кривая 3), что превышает потерю при «выгорании» одного лишь органического обрамления цепей. Основная доля потери веса приходится на высококипящие продукты деструкции полимера (рис. 2). Изменение количества и состава легких газообразных продуктов деструкции ПМФС с температурой показано на рис. 3, а.

Обращает на себя внимание динамика выделения воды. По-видимому, ее источником являются остаточные силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, не-прореагировавшие при отверждении ПМФС по различным причинам. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что по меньшей мере 5–7% от исходного содержания групп Si–OH в исходном ПМФС не реагируют при отверждении и сохраняются в структуре сетки. При разрыве связей основных силоксановых цепей сетки вероятность участия этих групп в деструктивных реакциях возрастает.

Интересно отметить синхронный характер изменения выхода метана и оксидов углерода с увеличением температуры обработки полимера (рис. 3, а). По-видимому, данный факт может быть объяснен тем, что на стадии термического отверждения ПМФС, а также при его термоокислении наряду с силоксановыми мостичными связями в сетчатой структуре полимера образуются в незначительном количестве спивки типа $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ вследствие радикальных процессов с участием метильных групп полимера и кислорода воздуха. Распад связей C–O–C ведет к образованию окиси углерода и метана, а групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ –

Потери веса и идентификация газообразных продуктов при пиролизе углеродитовых наполнителей

Наполнитель	T , пиролиза	Выход газообразных продуктов, вес.%						Общие потери, вес. %
		CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂ O	
ПМЭ-100В	500	–	–	–	–	–	0,019	2,12
	600	0,0013	0,0024	0,0004	–	–	0,084	4,2
	700	0,002	0,017	0,0061	Следы	Следы	0,0046	5,1
	800	0,053	0,063	0,051	0,015	0,0097	0,0097	6,9
ГИФ	500	–	–	–	–	–	0,057	2,99
	600	0,0037	0,0064	0,0055	–	–	0,016	9,2
	700	0,027	0,07	0,013	Следы	–	0,037	14,3
	800	0,058	0,198	0,102	0,138	0,072	0,064	20

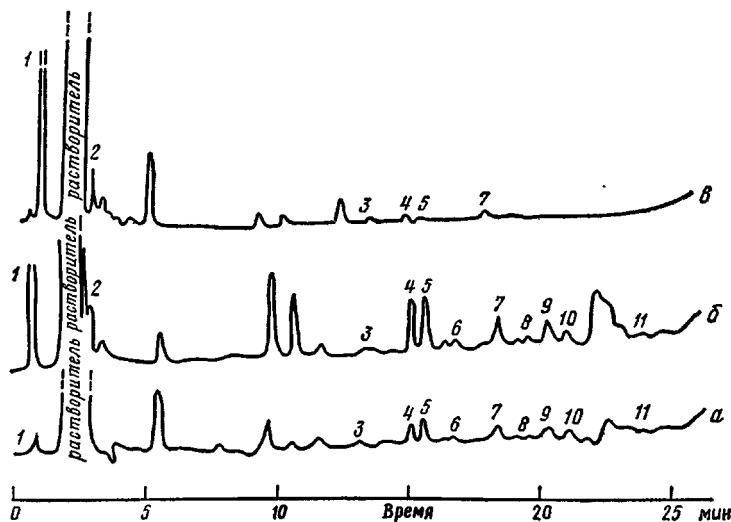
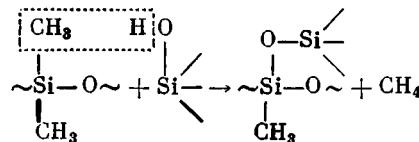


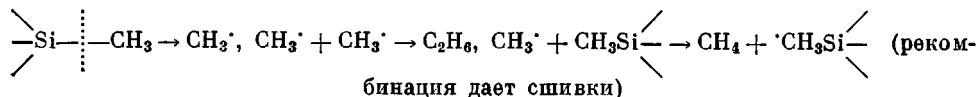
Рис. 4. Хроматограммы высококипящих продуктов деструкции пиролиза ПМФС (a, б) и ЭПМ (c) при температуре пиролиза 450° (a) и 650° (б, в). Температура элюирования 60 (1), 75 (2), 170 (3), 188 (4), 194 (5), 205 (6), 220 (7), 228 (8), 236 (9), 248 (10) и 270° (11)

к образованию этилена. Другими возможными реакциями образования этилена (этана) являются реакции метильных радикалов и индуцированный распад фенильных заместителей. Полученные данные свидетельствуют о том, что в мольном соотношении выход метана в 5 раз превышает выход окиси углерода, а последняя в 5 раз превышает выход двуокиси углерода.

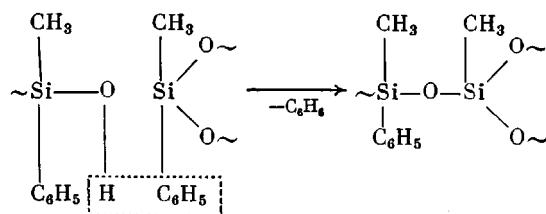
Поэтому можно полагать, что метан образуется не только из спивок, но, например, по известной реакции, идущей с передачей атома водорода от силанольных групп полимера [9]

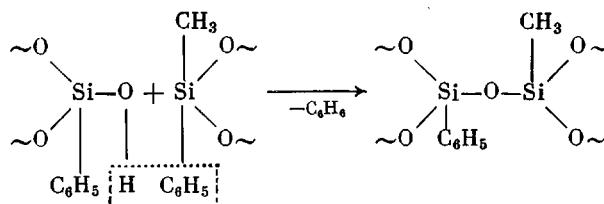


или по радикальному механизму



Характерной чертой термодеструкции исследуемого ПМФС является выделение при высоких температурах бензола. Бензол (рис. 4, пик 1) обнаружен в небольшом количестве при 450°, однако при 650° его выход увеличивается в 14,5 раза (рис. 4, кривые a и б). Бензол может образовываться в результате протолитической реакции с участием концевых и срединных силанольных групп, которая сопровождается спиванием цепей





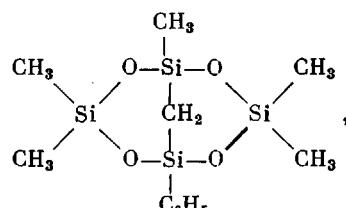
и по радикальному механизму с отрывом наиболее лабильных фенильных заместителей вблизи узлов сетки [10]. Последний механизм предпочтителен при $>600^\circ$.

Как уже отмечено выше, основной вклад в потери веса при термодеструкции отверженного полимера вносят высококипящие продукты. С увеличением температуры их выход существенно возрастает (рис. 2).

Анализ хроматограмм (рис. 4, кривые *a* и *b*) приводит к выводу, что участки сетчатого полимера с диметилсилоксановыми звеньями разрушаются с образованием циклических продуктов $[(CH_3)_2SiO]_n$ с $n=3-10$.

Пики с температурой разделения в области $75-170^\circ$ отнесены к соответствующим *цикло*- и *транс*-изомерам метилфенилцикlosилоксанам $[CH_3(C_6H_5)SiO]_n$ с $n=3-4$. В следовых количествах присутствуют высшие члены гомологического ряда диметилцикlosилоксанов.

Деструкция участков полимерной сетки с метилфенилсилоксановой и смешанной структурой приводит к образованию *цикло*- и *транс*-метилфенилцикlosилоксановых тримеров (пики 8 и 9) и тетramerов (четыре неразрешенных пика в области $248-270^\circ$), а также цикlosилоксанов смешанного типа $[(CH_3)_2SiO]_m[CH_3(C_6H_5)SiO]_n$, где $m+n \geq 3$. Пики 4 и 5 с температурой разделения 188 и 194° отнесены, в частности, к *цикло*- и *транс*-тримеру с $n=2$, $m=1$, а пик 6 с температурой $202-205^\circ$ — к *цикло*- и *транс*-тетрамерам с $n=1$, $m=2$. Соединение, элюируемое при $218-220^\circ$ (пик 7), вероятно, является бициклическим продуктом деструкции и спшивания фрагментов смешанного строения



аналогично найденному в работе [11].

Следует отметить, что температуры, соответствующие хроматографическому разделению и выходу из колонки тяжелолетучих соединений — продуктов деструкции полимера, лежат ниже температур их кипения при нормальных условиях на $\sim 70-75^\circ$.

Сетчатая структура, а также наличие фенильных заместителей в цепи отражаются на специфике термодеструкции полимера. Эта специфика проявляется прежде всего в том, что образование цикlosилоксанов зависит от молекулярной подвижности фрагментов сетки.

Углеродитовый наполнитель оказывает сильное влияние на термическую деструкцию полимера. Как видно из рис. 1 (кривая 4), потери веса при нагревании ЭПМ до 800° составляют всего 27% . Если принять, что наполнитель сохраняется в композиции неизменным, учесть потери веса полимера при его нагревании до высокой температуры, то деструкция ПМФС в ЭПМ опишется расчетной кривой 5 (рис. 1). Видно, что начало интенсивного разложения полимера в присутствии углеродитового наполнителя сдвигается в сторону высоких температур на $\sim 100^\circ$ по сравнению с отверженным ненаполненным ПМФС (рис. 1, кривые 4 и 3 соответственно). Кроме того, до 600° наблюдается более замедленный ход деструктивного процесса, а при 800° потери веса в $\sim 1,5$ раза меньше, чем у полимера без наполнителя.

Термодеструкция ПМФС в присутствии углеррафитового наполнителя характеризуется существенным уменьшением выхода высококипящих и увеличением выхода легколетучих продуктов (рис. 2). Интересно, что при 650° (рис. 4, кривые б и в) количество бензола увеличивается в ~4 раза, а выход метана снижается при этом в 3 раза (рис. 3, а и б). Наблюдаются изменения и в количественном соотношении других легких газов. В частности, при нагревании до 700° возрастает количество выделившейся воды, этана и этилена, тогда как нагревание выше 600° сопровождается снижением количества CH_4 , CO и CH_2 .

Состав высококипящих продуктов деструкции ПМФС в присутствии наполнителя значительно обедняется. Идентифицированы в основном диметилциклооксаны и в незначительном количестве циклооксаны смешанного строения (рис. 4, кривая в).

Таким образом, углеррафитовый наполнитель не только замедляет общую скорость деструкции сетчатого ПМФС, но оказывает сильное влияние на характер этого процесса. По-видимому, это обусловлено тем, что формирование на поверхности углеррафитового наполнителя сетчатого полимера приводит к изменению его надмолекулярной организации по сравнению с системой в отсутствие наполнителя.

Определенная ориентация фрагментов сетки, инактивация свободных силанольных групп, уменьшение подвижности звеньев, содержащих фенильные заместители — все эти факторыказываются на динамике и направленности деструктивного процесса полимера.

Судя по максимальному выходу воды при 700° в ПМФС, отверженном в присутствии наполнителя, по сравнению с обычным полимером содержится почти вдвое больше непрореагировавших остаточных OH -групп. Они в этом случае инактивированы при температурах начала разложения наполненного ПМФС не только за счет стерических затруднений, но и, вероятно, в результате хемосорбции на активных центрах углеродного наполнителя.

Увеличение количества бензола при деструкции ЭПМ нельзя, однако, связать лишь с изменением концентрации силанольных групп в полимере. В присутствии наполнителя явно возрастает вклад радикального отрыва органических заместителей макромолекулы. Этот процесс сопровождается дополнительным сплавлением (структурообразованием) фрагментов цепей, которое препятствует их циклодеполимеризации.

В наполненной сильносшитой полимерной системе диффузия радикальных и молекулярных продуктов деструкции затруднена и становится более значительной роль вторичных реакций. Этим фактом объясняется увеличение, например, выхода этана и уменьшение метана при деструкции ЭПМ по сравнению с исходным полимером ПМФС.

Таким образом, углеррафитовый наполнитель оказывает активное влияние не только на формирование сетчатой структуры ПМФС, но и на динамику и направленность химических реакций при термодеструкции отверженного композиционного материала.

ЛИТЕРАТУРА

- Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. 240 с.
- Брык М. Т., Губарь Т. В., Карданов В. К. // Итоги науки и техники: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 17. М., 1982. С. 225.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б. // Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Кузьминского А. С. М., 1966. С. 27.
- Пиогровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М., 1980. 264 с.
- Магрупов М. А., Юсупов Б. Д., Санходжаев К. Ш., Ахмедова М. М. // Узб. хим. журн. 1973. № 2. С. 41.
- Коршак В. В., Грибова И. А., Некрасов Ю. С., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Авегисян Ю. Л., Серов И. К. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 271
- Бажат Б., Хваловски В., Ратусски И. Силиконы. М., 1960. С. 710.
- Dyetz W. A. // Gas Chromatography. 1967. V. 5. № 1. P. 68.
- Александрова Ю. А., Никитина Т. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1078.

10. Соболевский М. В., Скороходов И. И., Дицент В. Е., Соболевская Л. В., Вовшин Э. И.,
Блех Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 729.
11. Grassic N., Mae Farlane I. G., Francug K. F. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. P. 415.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
19.II.1987

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Институт химической физики
АН СССР

EFFECT OF THE CARBON-GRAFITE FILLER ON THERMAL DEGRADATION OF METHYLPHENYLSILOXANE POLYMER

Arutyunova L. I., Gul' V. Ye., Zavin B. G., Zhdanov A. A.,
Aseeva R. M., Lomakin S. M., Zaikov G. Ye.

Summary

The composition of products of thermal degradation of crosslinked polymethylphenylsiloxane containing dispersed carbon-graphite fillers inside a polymer matrix has been studied by GLC method. In the presence of carbon-graphite fillers the temperature of the beginning of the intensive degradation of a polymer is displaced into the region of higher temperatures, the contribution of secondary reactions is increased and the yield of thermodegradation products is essentially decreased. These changes are related with a decrease of mobility of polymer chains in the filled crosslinked polymer system as a result of their orientation on the filler surface, with retardation of diffusion of primary products of degradation reactions and possible inactivation of silanol groups of a polymer on the filler surface.