

## ПИРОЛИЗ ОЛИГООРГАНОСИЛСЕСКВИАЗАНОВ

Васильева Т. В., Чукова В. М., Киреев В. В.,  
Членова Л. Г.

В литературе сравнительно подробно описан пиролиз олигооргансилесквиоксанов [1–3] и практически отсутствуют данные по закономерностям термораспада органосилесквиазанов.

В настоящей работе объектами исследования были выбраны олигооргансилесквиазаны (ООСА) с различными органическими радикалами у атома кремния.

ООСА синтезированы по методике [4] и охарактеризованы элементным анализом и ИК-спектрами. Они имели полидиэтическое строение и при удалении растворителя приходили в неплавкое нерастворимое состояние. Состав ООСА соответствует бруттоформуле  $[RSi(NH)_{1.5}]_x [RSi(NH_2)(NH)_{0.5}]_y$ .

ООСА нагревали в кварцевой трубке со скоростью 10 град/мин в среде азота или аргона. Выделяющийся аммиак поглощали 1%-ным водным раствором  $H_3BO_3$ , а водород и углеводороды определяли методом газовой хроматографии, используя в качестве сорбента  $\gamma$ -оксид алюминия.

Терморазложение ООСА начинается с 200–250° с выделения аммиака. Кривые выделения аммиака носят экстремальный характер с максимумом

Таблица I

## Летучие продукты пиролиза олигооргансилесквиазанов

R в олигомере	Олигомер	Температура 50%-ного выделения летучих, °C	Количество летучих, моль/осново-моль *				
			NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
CH <sub>3</sub>	ОМСА	750	0,34 0,29	0,30 0,13	0,48 0,67	0,039 0,02	0,03 ** 0,018
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ОФСА	900	0,35 0,44	1,52 0,74	0,36 0,21	0,0011 0,0017	0,0062 *** 0,0038
CH <sub>3</sub> : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (1 : 1)	ОМФСА	850	0,40 0,30	0,60 0,73	0,28 0,35	0,002 0,0015	0,0036 *** 0,0038
CH <sub>2</sub> =CH-	ОВСА	700	0,22 0,34	0,29 0,25	0,58 0,21	0,018 0,024	0,021 **** 0,029
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	ОГСА	840	— 0,33	— 1,36	— 0,15	— 0,012	— 0,02

\* В числителе — в атмосфере азота при нагревании до 950°, в знаменателе — в атмосфере аргона при нагревании до 1200°.

\*\* До 950° в азоте также выделяется 0,0061 моль/осново-моль пропана и 0,015 моль/осново-моль пропилена.

\*\*\* В составе летучих обнаружены также бензол и толуол.

\*\*\*\* До 950° в азоте выделяется 0,004 моль/осново-моль пропана и 0,026 моль/осново-моль пропилена.

при 500–550° (рис. 1). Выделение углеводородов и водорода наблюдается выше 500°.

Сопоставление приведенных в табл. I результатов по составу газообразных продуктов пиролиза позволяет сделать следующие заключения. Если для ОМСА и ОВСА основными летучими продуктами являются углеводороды (в основном CH<sub>4</sub>), то в случае ОФСА в составе продуктов газовыделения преобладает H<sub>2</sub>. Несколько неожиданным оказалось наличие в летучих продуктах пиролиза ОФСА значительных количеств CH<sub>4</sub> (18 об. %), образование которого может быть обусловлено превращениями, затрагивающими ароматические радикалы. Метилфениловый олигомер по составу летучих и динамике их выделения занимает промежуточное положение между ОМСА и ОФСА.

Была исследована зависимость изменения состава газов пиролиза от температуры. Анализ кривых, приведенных на рис. 2, показывает, что у всех исследованных ООСА в летучих продуктах с повышением температуры растет содержание водорода, в то время как относительная доля их уменьшается, по-видимому, за счет вторичных процессов, приводящих к

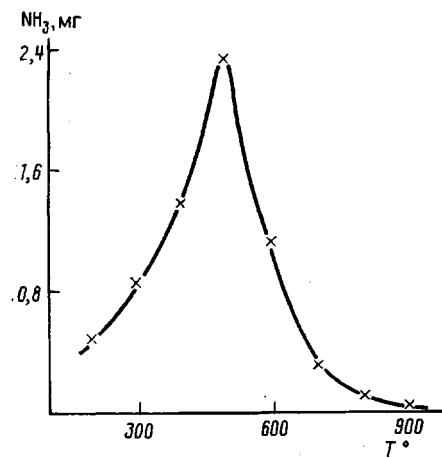


Рис. 1. Выделение NH<sub>3</sub> в зависимости от температуры при пиролизе ОФСА

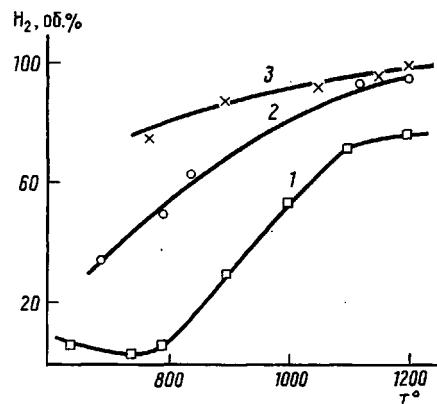
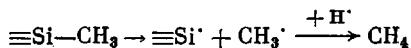


Рис. 2. Изменение содержания H<sub>2</sub> в газообразных продуктах пиролиза ООСА:  
1 — ОМСА, 2 — ОМФСА, 3 — ОФСА

формированию карбидоподобных структур. Таким образом, потери углерода в виде летучих прекращаются.

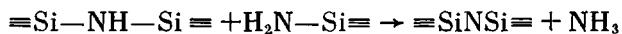
Наличие значительного содержания водорода в газах пиролиза свидетельствует об интенсивном гомолитическом расщеплении связей C—H и >N—H.

При пиролизе ОМСА основным продуктом деструкции является метан. Это позволяет предположить, что ответственным процессом за его образование является разрыв связи ≡Si—C



Более сложные углеводороды (этан, этилен, ароматические) получаются за счет превращений первичных радикалов.

Образование аммиака возможно за счет следующих реакций:



Масса твердых остатков пиролиза ООСА при 950° составляет от 75 до 80% (табл. 2). Масса остатков после пиролиза ООСА при 1200° колеблется в интервале от 53 до 75%, максимальный пиролитический остаток у ОВСА — 74,92%. Особенностью пиролиза ООСА является практически полное удаление водорода, за исключением олигомера с гексильным радикалом.

Сравнение массы пиролитических остатков, полученных при 830 и 950°, показывает, что несмотря на продолжающееся образование газообразных продуктов, масса твердого остатка увеличивается (на 5%), по-видимому, за счет взаимодействия активных фрагментов молекул силазанов с газообразным азотом. Это согласуется с описанным в литературе взаимодействием металлического кремния с азотом при температуре выше 875° [5].

Разный состав пиролитических остатков (табл. 2) влияет на их свойства. Например, в соответствии с уменьшением микротвердости, что, види-

мо, обусловлено разным содержанием углерода, они могут быть расположены в следующий ряд: ОМСА>ОВСА>ОМФСА>ОФСА.

Рентгенофазовый анализ пиролитических остатков показал отсутствие в них кристаллической фазы.

Таблица 2

Состав пиролитических остатков  $\text{SiC}_n\text{N}_m$

Олигомер	Пиролиз в азоте до 950°			Пиролиз в аргоне до 1200°		
	масса остатка, %	n	m	масса остатка, %	n	m
ОМСА	79	0,16	1,57	64	0,08	1,32
ОФСА	76	4,26	1,07	60	2,91	1,30
ОМФСА	66	3,23	1,28	53	0,33	1,33
ОВСА	80	1,09	1,51	75	1,31	1,07
ОГСА	—	—	—	63	2,99	1,32 *

\* Продукт соответствует формуле  $\text{SiC}_{2,09}\text{N}_{1,32}\text{H}_{3,5}$ .

Спектр ЭПР продукта пиролиза ОФСА состоит из одной линии; концентрация ПМЦ составляет  $8,64 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Скороходов И. И., Соболевский М. В., Дицент В. Е., Вовшин Э. И., Соболевская Л. В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 4. С. 250.
2. Музрафарова М. Н., Бебчук Т. С., Матюхин В. В. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 8. С. 1852.
3. Резанов В. И., Васильева Т. В., Петровнина Н. М., Бабичева В. А. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 24.
4. Brewer S., Haber C. J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 3883.
5. Пат 4166841 США.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
24.VII.1987

УДК 541.64 : 539.3

#### ВЛИЯНИЕ НАПОЛНЕНИЯ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ЗАРЯД ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ

Гольдаде В. А., Воронежцев Ю. И., Пинчук Л. С.,  
Снежков В. В., Струк В. А.

В последнее десятилетие существенно возрос объем применения электропроводящих полимерных композитов и волокон [1–3], антистатических полимерных материалов [4], наполненных полимерных пьезо-, пиро- и сегнетоэлектриков [5]. Значительно меньшее техническое применение получили электреты на основе наполненных полимеров, что обусловлено отсутствием строгого теоретического обоснования параметров их поляризации и недостаточным количеством экспериментальных данных о процессах образования и релаксации зарядов.

Ранее была показана возможность регулирования величины электретного заряда в полимерах в зависимости от физических свойств и концентрации наполнителя [6]. В настоящей работе исследовали процесс термостимулированной деполяризации (ТСД) и влияние деформации растяжения на величину эффективной поверхностной плотности заряда σ электретов из наполненного ПЭ. Выбор полимера обусловлен следующими