

УДК 541.64 : 547.1'128 : 536.4

© 1991 г. В. В. Киреев, Б. И. Дьяченко, В. П. Рыбалко,
С. В. Ведякин, О. В. Лычковская, Н. М. Цветаева,
А. В. Бринд

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТРЕХМЕРНОГО ПОЛИМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА

Методами изотермического ТГА и ИК-спектроскопии исследованы термические превращения трехмерного полиметилсилесквиксана в интервале температур 197–465°. В указанном температурном интервале протекает конденсация остаточных SiOH-групп, формально подчиняющаяся закономерностям реакций второго порядка с энергией активации 34 кДж/моль, и перестройка циклических силоксановых фрагментов с повышением относительной доли циклов большего размера.

Поликонденсация является одной из основных реакций при получении кремнийорганических полимеров. Известные работы по изучению кинетических закономерностей конденсации SiOH-групп касаютсяmono- и дифункциональных соединений кремния [1–3]. Довольно многочисленные исследования более сложных объектов, обобщенные в монографии [4], проведены в основном лишь на примере растворов поликремневых кислот непрямыми методами.

В то же время изучение процессов структурирования пространственно сшитых систем, в частности полиорганосилесквиксанов (ПОССО) – $[RSiO_{1.5}]_n[RSiO(OH)]_m$, представляющих большой практический интерес, является исключительно важной задачей. Особенно интересно знание закономерностей этого процесса на последних стадиях, когда окончательно формируются пространственные структуры, ответственные за эксплуатационные характеристики материалов на основе ПОССО. Существующие предположения о том, что поликонденсация ПОССО до 200° может протекать по ионному механизму, а выше 400° в основном по радикальному [5, 6], экспериментально не проверены.

Цель настоящей работы – изучение процесса термических превращений ПОССО на примере полиметилсилесквиксана (ПМССО) при температурах до 450°, т. е. до начала его деструкции с участием метильных заместителей.

Объектом исследования был пространственно-сшитый ПМССО – порошок белого цвета, синтезированный гидролитической поликонденсацией метилтрихлорсилана без растворителей при прикатывании на лед. Образовавшийся хлористый водород удаляли из продукта многократной промывкой водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору. После отделения от воды полимер высушивали до постоянного веса при 150°.

Образцы исследуемого полимера в количестве 20–30 мг помещали в кварцевую ампулу и подвергали изотермическому воздействию в токе инертного газа на установке на базе газового хроматографа модели ЛХМ-80-6, пиролитической приставки к хроматографу «Цвет» и цифрового и дискового интеграторов марки ИЦ-26 и К-201 соответственно. Печь пиролиза была непосредственно присоединена ко входу хроматографической колонки через обогреваемую до 170° трубку с непрерывной продувкой образца полимера газом-носителем для избежания конденсации воды на холодных участках блока пиролиза. Потери массы определяли взвешиванием с точностью до 5·10⁻⁶ г на аналитических весах ВЛР-20, после того как было установлено соответствие площадей хроматографических пиков и потерь массы для ПМССО и гидрата сульфата меди.

План кинетического эксперимента включал получение 12 зависимостей потерь массы Δm от времени t в изотермическом режиме в интервале 197–465°. С целью повышения достоверности определения порядка реакции n было предусмотрено получение большего количества экспериментальных точек на всех участках кинети-

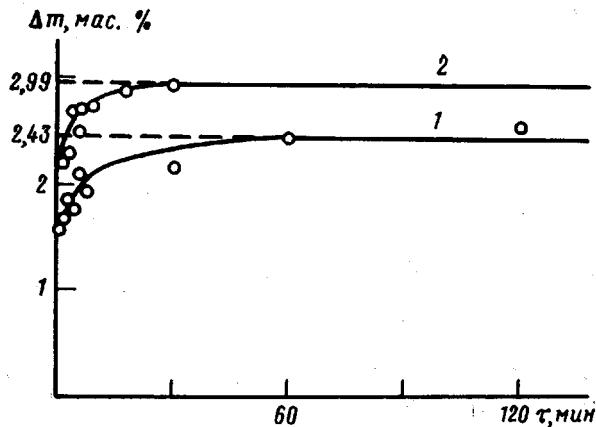


Рис. 1. Кинетические данные дегидратации ПМССО и их описание по уравнению второго порядка для двух температур; точки – эксперимент, кривые – расчет по: 1 – для 370° $y = 2,43 \cdot [1 + 1/(45,08 \cdot t + 1)]$, $R_{\phi}^2 = 99,54 > R_{0,001}^2$ (2,8) = 71,74; 2 – для 450° $y = 2,99 \cdot [1 + 1/(92,24 \cdot t + 1)]$, $R_{\phi}^2 = 99,90 > R_{0,001}^2$ (2,6) = 81,90

ческой кривой – 11 и 9 для 370 и 450° соответственно (рис. 1); для остальных температур число опытов было сокращено до четырех с учетом трехпараметричности уравнений формальной кинетики; для тех результатов, где вид асимптотической функции $\Delta m = f(t)$ был неоднозначен, привлекали дополнительные опыты. Общее число опытов составило 65 для 370°, 20 для 450°, и 45 для остальных 10 исследуемых температур.

ИК-спектры образцов ПМССО, термообработанных при 200, 300 и 400°, снимали на спектрофотометре «Specord IR-75» в вазелиновом масле. Для повышения информативности спектров были разработаны методики приготовления образцов полимера и фиксирования полос поглощения для широких и плохо разрешенных пиков [7].

Изучение дегидратации ПМССО при 200–450° показало, что кинетические кривые выделения воды имеют асимптотический характер, и предельные значения потерь массы растут с увеличением температуры.

Этот достаточно необычный факт позволяет предположить, что процесс дегидратации с какого-то момента времени при данной температуре застораживается, а при повышении ее – возобновляется, т. е. из образцов ПМССО, выдержанных до постоянной массы при какой-то температуре, при повышении ее опять выделяется вода. В свете этого результаты исследований по оценке термостойкости ПМССО, например, по данным дериватографии [8–11], в значительной степени зависят от температурного режима подготовки образцов¹.

Подробное исследование кинетики дегидратации при 370° в течение 1–120 мин и при 450° в интервале 1–30 мин (рис. 1) позволило выбрать порядок этого процесса. При этом с применением специально разработанного нелинейного метода наименьших квадратов (МНК) для оценки параметров уравнений формальной кинетики [15] было установлено, что максимальный коэффициент детерминации $R_{\text{опт}}^2$ [16] в ряду $n=1-3$ соответствует для 370° $n_{\text{опт}}=2,2$ (рис. 2, а) и для 450° $n_{\text{опт}}=2$ (рис. 2, б).

Анализ всех полученных результатов подтвердил выводы о протекании дегидратации ПМССО по второму порядку: качество аппроксимации моделью [17]

$$\Delta m = \Delta m_{\infty} \left(1 - \frac{1}{k \cdot \Delta m_{\infty} \cdot t + 1} \right) \quad (1)$$

¹ В настоящее время существует ряд фактов, позволяющих высказать предположение, что процесс дегидратации может протекать вплоть до 600–800°, а не заканчиваться при 100–200°: выделение летучих при 200–350° наблюдали в работе [8] (авторы объясняют этот факт началом деструкции), выделение воды было зафиксировано в работе [12] методом масс-спектроскопии вплоть до 600°. Кроме того, известен факт высокой стабильности SiOH-групп (выше 1000°) для различных форм кремнезема [4], а также для ПМССО [13] при термоокислительной деструкции при температурах до 450° и для органосиликатных материалов [14] (до 1000°).

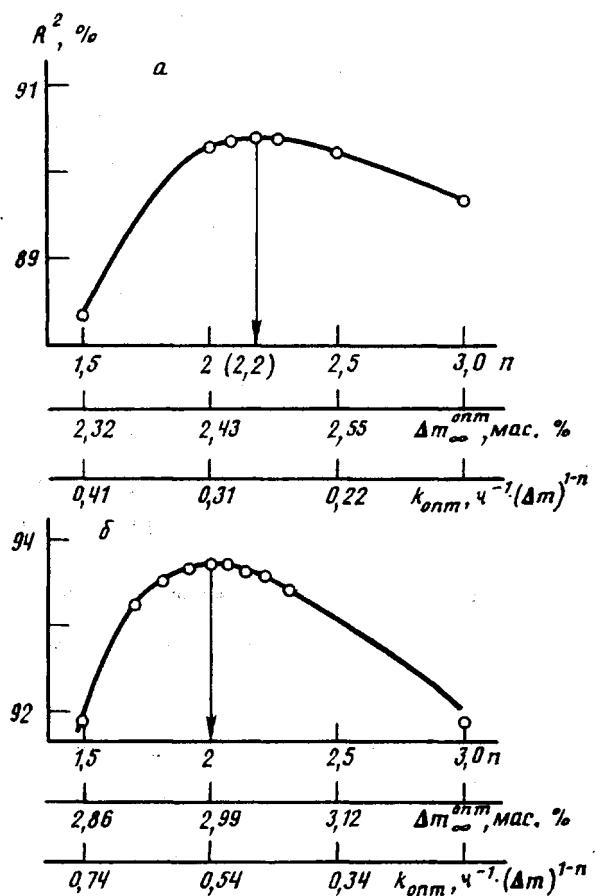


Рис. 2. Качество аппроксимации уравнениями формальной кинетики разных порядков данных по дегидратации ПМССО при 370 (а) и 450° (б) при оценке нелинейным методом наименьших квадратов

лучше на всем температурном интервале (табл. 1); при этом точность описания составляет $\pm 0,21$ мас. %.

Зависимости предельных потерь массы Δm_∞ от температуры (табл. 2), представленные в виде уравнения Вант – Гоффа²

$$K = \frac{\Delta m_\infty}{4,3 - \Delta m_\infty} = B e^{-\Delta H / RT}, \quad (2)$$

преобразованного к сигмоидальной (логистической) форме

$$\Delta m_\infty = \frac{4,3}{1 + B_1 e^{\Delta H / RT}}, \quad (3)$$

($B_1 = 1/B$), позволило предположить, что наличие предельного количества выделившейся воды при данной температуре может быть обусловлено достижением равновесия между двумя различными состояниями фрагментов силоксановых цепей полимера — одни содержат изолированные OH-группы, у других — взаимные контакты этих групп более вероятны. При повышении температуры протекает перестройка цепей полимера, которая приводит к сближению OH-групп и их взаимодействию, а в результате — к установлению нового равновесного состояния. При этом значения параметров уравнения (3) составили $\Delta H = 24$ кДж/моль, $B = 6,619 \cdot 10^{-3}$.

² Предельное значение потерь массы за счет дегидратации, равное $4,3 \pm 0,49$ мас. % (табл. 2), было определено при исследовании термической деструкции ПМССО при 700–1000° после того, как было установлено, что продуктами пиролиза являются только вода, метан и водород.

Таблица 1

Выбор кинетической модели для описания дегидратации ПМССО в рамках нелинейного МНК

Характеристика серии	Критерий качества описания *	Значения критериев, найденные по			
		уравнению массопереноса [18]	уравнению формальной кинетики $w = k(\Delta m - \Delta m_\infty)^n$		
			$n=1$	$n=2$	$n=3$
Две температуры 370 и 450° с числом опытов 11 и 9	$e_{S_w^2}$ $\pm \Delta_1$	0,3285	0,03668	0,01869	0,02108
		0,39	0,41	0,29	0,31
Десять температур в интервале 197–465° с числом опытов 4–6	$e_{S_w^2}$ $\pm \Delta_2$	0,0242	0,0181	0,00080	0,0068
		0,46	0,26	0,19	0,18
Все исследованные температуры	$e_{S_w^2}$ $\pm \Delta_3$	0,0284	0,0230	0,0112	0,0120
		0,34	0,31	0,21	0,22

* $e_{S_w^2} = SS_e / (N - l)$, $SS_e = (\Delta m_i - \hat{\Delta m}_i)^2$ — сумма квадратов невязок, N — число опытов в серии; $\pm \Delta_i = (e_{S_w^2})^{0.5} \cdot t \left(\sum f \right)$, t — коэффициент Стьюдента [19]; число степеней свободы $f = N - l$ ($l = 3$ — число коэффициентов в модели).

Таблица 2

Предельные значения потерь массы при термической деструкции ПМССО

T°	Время нагревания, ч	Потери массы, мас. %			
		после ступенчатого прогрева *	после пиролиза	за счет CH ₄ и H ₂ **	за счет H ₂ O
700	2,0	3,51	12,03	7,47	4,57
750	2,0	3,22	13,79	8,80	4,99
800	2,2	2,78	14,27	10,75	3,53
850	2,2	3,14	14,85	11,06	3,79
900	2,0	3,62	15,76	11,00	4,76
950	2,2	3,44	15,65	11,19	4,47
1000	4,6	3,59	15,43	11,31	4,12
				4,3 ± 0,49	

* Перед началом деструкции образец выдерживали по 30 мин при 300, 400, 450 и 500°.

** Оценку потерь массы за счет метана и водорода проводили по площадям хроматографических пиков и соответствующим калибровочным уравнениям.

Нелинейная оценка параметров уравнения Аррениуса

$$k = A e^{\Delta E / RT} \quad (4)$$

для температурной зависимости констант скорости поликонденсации дала при $R_\phi^2 = 96,99\% > R_{0,001}^2 (1,9) = 71,74$ значение $\Delta E = 34$ кДж/моль, что соответствует значениям энергии активации конденсации гидроксилсодержащих кремнийорганических соединений в растворах [1]; низкое значение предэкспоненты $A = 1,292$ л/моль·с, по-видимому, отражает стericическую затрудненность протекания исследуемой реакции в твердой фазе.

Примененный в работе план кинетического эксперимента является максимально насыщенным: дальнейшее сокращение числа опытов (например, до 45) привело бы к неопределенности при установлении вида кинетической модели (табл. 1).

Найденная зависимость $\Delta m_\infty = f(T)$ (рис. 3) позволяет статистически эффективно описывать нелинейные оценки Δm_∞ , определенные по модели (1) для каждой исследованной температуры, что дало возможность определить расчетные значения Δm_∞ , по которым были скорректированы зна-

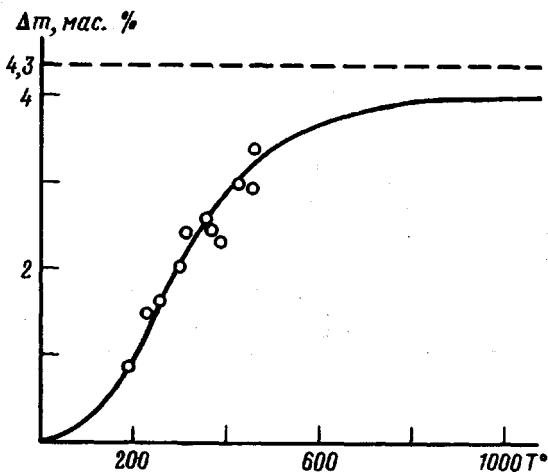


Рис. 3. Температурная зависимость предельных значений потерь массы при дегидратации ПМССО; точки – нелинейная оценка Δt_∞ по модели (1); кривая – расчет по уравнению (3)

$$\Delta t_\infty = \frac{4,3}{1 + 6,619 \cdot 10^{-3} e^{2400/8,31 \cdot T}}$$

$$R_\Phi^2 = 95,07 > R_{0,001}^2 (1,11) = 64,45$$

чения констант скорости в уравнении (4). Если же проводить оценку Δt_∞ и k одновременно, то для значений k наблюдается сильный разброс, и коэффициент детерминации для линейной формы уравнения (4) равен $R_\Phi^2 = -46,26\% < R_{0,01}^2 (1,9) = 54\%$.

Для подтверждения выводов о перестройке силоксановых цепей ПМССО при повышении температуры было проведено исследование структурных характеристик ИК-спектров этого полимера.

1. Положений полос поглощения деформационных колебаний CH_3 -групп (δ_{CH_3}), а также высоко- и низкочастотных компонент асимметричных валентных колебаний связи SiOSi ($\nu_{as}^{\text{v}}\text{SiOSi}$ и $\nu_{as}^{\text{h}}\text{SiOSi}$) и маятниковых деформационных колебаний CH_3 -групп ($\rho_{\text{CH}_3}^{\text{v}}$ и $\rho_{\text{CH}_3}^{\text{h}}$).

2. Соотношений пропусканий низко- и высокочастотных компонент $\nu_{as}\text{SiOSi}$ (h_2/h_1) и ρ_{CH_3} (h_4/h_3) (рис. 4).

При изучении изменения этих характеристик при 200, 300 и 400° было установлено, что статистически эффективны и закономерно изменяются при увеличении температуры и времени термообработки $\nu_{as}^{\text{v}}\text{SiOSi}$, $\rho_{\text{CH}_3}^{\text{v}}$, h_2/h_1 и h_4/h_3 . Это позволяет следить за изменением размеров и содержания больших и малых циклических структурных фрагментов (БЦСФ и МЦСФ), составляющих структуру ПОССО [7, 18].

Конкретно смещение $\nu_{as}^{\text{v}}\text{SiOSi}$ и $\rho_{\text{CH}_3}^{\text{v}}$ в коротковолновую область и изменение соотношения пропусканий компонент этих полос h_2/h_1 и h_4/h_3 свидетельствует о том, что в процессе перестройки цепей макромолекул ПМССО при дегидратации размеры МЦСФ увеличиваются, БЦСФ – уменьшаются, и возрастает доля БЦСФ. При этом каждой температуре соответствует определенное соотношение БЦСФ/МЦСФ.

Оценки параметров зависимости предельных значений исследуемых характеристик от температуры не противоречат оценкам термодинамических параметров ($\Delta H = 24$ кДж/моль, $B = 6,619 \cdot 10^{-3}$), полученных при изучении дегидратации ПМССО термogrавиметрическим способом.

Полученные по данным ИК-спектроскопии значения энергии активации процесса перестройки циклических структурных фрагментов ПМССО, оцениваемые по изменению положений $\rho_{\text{CH}_3}^{\text{v}}$ и $\nu_{as}^{\text{v}}\text{SiOSi}$, составляют

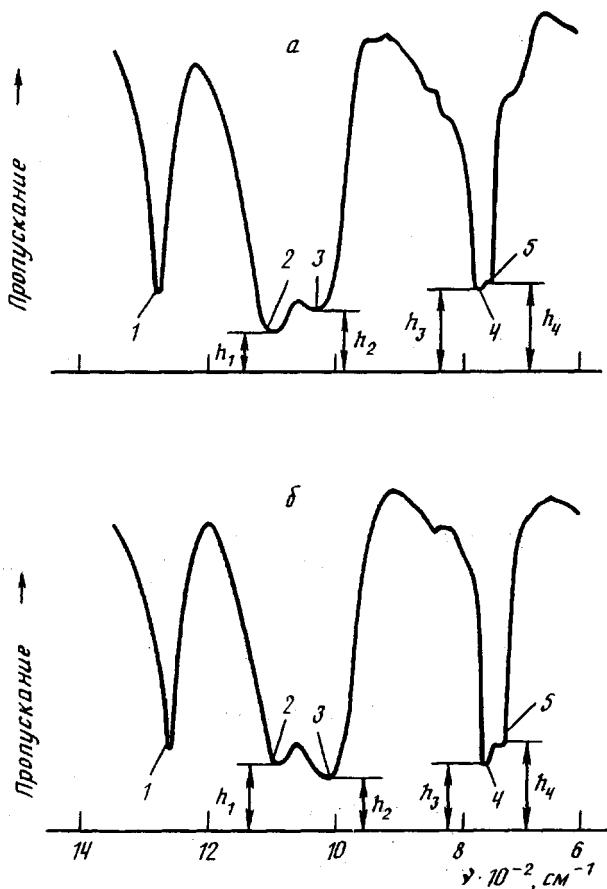


Рис. 4. ИК-спектры исходного ПМСО (а) и после дегидратации при 450° в течение 30 мин (б). Полосы поглощения: 1 – δ_{SiH} ; 2 – ν_{as}^{v} SiOSi; 3 – ν_{as}^{n} SiOSi; 4 – ρ_{SiH} ; 5 – ρ_{SiH}

139 кДж/моль; это соответствует известным данным по перестройке диметилсилоксановых цепей [8].

Значения ΔE процессов, найденные по изменению отношений h_2/h_1 и h_4/h_3 , равны соответственно 24 и 49 кДж/моль; следовательно, отношение h_1/h_2 позволяет следить за поликонденсацией, а h_3/h_4 является смешанной характеристикой, описывающей оба процесса — поликонденсацию и перегруппировку циклов.

Таким образом, в результате изучения термопревращений пространственно-сшитого ПМСО установлено, что этот процесс протекает путем конденсации остаточных SiOH-групп вплоть до 1000°C и имеет такую же энергию активации, как и конденсация гидроксилсодержащих кремнийорганических соединений в растворах. Установлен также факт зависимости предельных потерь массы при дегидратации ПМСО от температуры, свидетельствующий о протекании процессов перестройки силоксановых цепей ПМСО и повышении плотности упаковки за счет выравнивания размеров циклических фрагментов пространственной сетки ПМСО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск, 1976. 416 с.
2. Lasocki L., Michalska Z. // Bulletin de L'akademie polonaise des sciences. 1966. V. XIV. № 11/12. P. 819.
3. Chojnowski J., Chrzciszowicz S. // Bulletin de L'akademie polonaise des sciences. 1966. V. XIV. № 1. P. 17.
4. Айлер Р. Химия кремнезема. М., 1982. 1128 с.

5. Топышин А. М., Камарицкий Б. А., Спектор В. Н. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1365.
6. Андрианов К. А., Спектор В. Р., Камарицкий Б. А. // Докл. АН СССР, 1979. Т. 246. № 4. С. 903.
7. Дьяченко Б. И., Рыбалко В. П., Цветаева Н. М., Лычковская О. В., Яценко Е. Б., Киреев В. В. М., 1988. 17 с. – Деп. в НИИТЭХИМ. 1988. № 808-хп88.
8. Музарболова М. Н., Бебчук Т. С., Матюхин В. В. // Журн. прикл. химии. 1983. № 8. С. 1852.
9. Блюмменфельд А. Б., Фомина Н. И., Коварская Б. М. // Пласт. массы. 1976. № 2. С. 45.
10. Чубаров В. А., Масенкис М. А., Жердев Ю. В., Королев А. Я., Аврасин Я. Д., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 12. С. 2627.
11. Резанов В. И., Васильева Т. В., Петровнина Н. М., Бабичева В. А. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 24.
12. Андрианов К. А., Коваленко В. Я., Пустыльник М. Л., Пашичева Г. И., Жердев Ю. В., Недоросол В. Д. // Изв. АН СССР. 1977. № 2. С. 420.
13. Рыбалко В. П., Федотова Е. Ф., Мельниченко Л. С., Дьяченко Б. И. // Новые связующие для армированных пластиков. М., 1982. С. 93.
14. Харитонов Н. П. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Л., 1968. 252 с.
15. Дьяченко Б. И., Лычковская О. В., Рыбалко В. П., Ведякина Т. Н., Киреев В. В. М., 1987. 45 с. – Деп. в НИИТЭХИМ, 1987. № 992-хп87.
16. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. М., 1986. 600 с.
17. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1974. 400 с.
18. Маслов В. В. Влагостойкость электрической изоляции. М., 1973. 200 с.
19. Закс Л. Статистическое оценивание. М., 1976. 600 с.
20. Дьяченко Б. И., Рыбалко В. П., Цветаева Н. М., Лычковская О. В., Киреев В. В. М., 1988. 20 с. – Деп. в НИИТЭХИМ, 1988, № 807-хп88.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
31.05.90

V. V. Kireev, B. I. D'yachenko, V. P. Rybalko,
S. V. Vedyakin, O. V. Lychkovskaya, N. M. Tsvetaeva,
A. V. Brind

**FEATURES OF THERMAL TRANSFORMATIONS
OF THREE-DIMENSIONAL POLYMETHYLSILSESQUIOXANE**

S u m m a r y

Thermal transformations of network polymethylsilsesquioxane (PMSSO) have been studied by the isothermal TGA and IR-spectroscopy methods in the 197–465° temperature range. In this range the condensation of residual SiOH groups formally obeyed the regularities of a second-order reaction with the activation energy being equal to 34 kJ/mol and the rearrangement of cyclic siloxane fragments resulting in increase of the relative fraction of cycles of the greater size proceed.