

УДК 541.64:542.943:547.1'128

СТРОЕНИЕ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

© 2008 г. В. В. Киреев, **Б. И. Дьяченко**, В. П. Рыбалко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 30.08.2007 г.
Принята в печать 20.11.2007 г.

Проведено сопоставление строения высокосетчатых полиметилсилесквиоксанов и их термоокислительной устойчивости в интервале 400–700°C. С использованием нелинейного многофакторного регрессионного анализа получены статистически эффективные уравнения для сравнительной оценки строения основных структурных фрагментов полиметилсилесквиоксанов, определения состава твердых продуктов термоокисления этих полимеров, а также прогнозирования их термоокислительной устойчивости. Установлено, что такие характеристики, как степень деструкции по углероду и потери массы, а также содержание групп OH в продуктах термоокисления полиметилсилесквиоксанов, определяются размером межцепных пространств и энтропией сетчатой структуры полимеров. Показано, что стойкость к окислению метильных заместителей и степень превращения групп OH при термоокислительных превращениях полиметилсилесквиоксанов коррелируют с положением и интенсивностью полос деформационных колебаний групп CH₃ и асимметричных валентных колебаний силоксановой связи.

Полиорганосилесквиоксаны (ПОССО) общей формулы [RSiO_{1.5}]_n (R – органический заместитель) находят все возрастающее применение в различных областях техники (при получении термостойких и дугостойких пластмасс [1], керамических материалов [1–5], диэлектрических покрытий [6–8], гибридных органо-неорганических композиций [9, 10] и т.п.), дорожного и промышленного строительства [11, 12], а также в медицине [13–16].

Высокая энергия связи Si–O, полицикличность полигидроксилированных полиметилсилесквиоксанов и особый характер термодеструкции (при которой не затрагивается силоксановый скелет макромолекулы и происходит преимущественно разрушение связей Si–C, сопровождающееся образованием дополнительных силоксановых связей, которые ограничивают доступ кислорода к оставшимся заместителям) обусловливают высокую термическую стойкость и долговечность материалов на основе указанных полимеров.

В связи с этим одним из наиболее перспективных и практически важных направлений химии и технологии ПОССО является создание на их ос-

нове высокотермостойких полимерных материалов, выявление путей регулирования строения исходных олигосилесквиоксанов и установление корреляций между строением высокосетчатой структуры ПОССО и термостойкостью этих полимеров. Ниже представлен анализ литературных и собственных данных авторов по строению и термоокислительной стабильности полиметилсилесквиоксанов (ПМССО) как наиболее термостойких из всех ПОССО [17, 18].

В работе [19] гидролитической поликонденсацией метилтрихлорсилана в смеси ацетон–толуол в различных условиях были синтезированы три образца ПМССО (I–III). Для удаления следов растворителей и завершения поликонденсации олигомеры I–III были подвергнуты термообработке на воздухе по 24 ч при 100, 150 и 250°C. Полимер IV был получен простым смешением CH₃SiCl₃ с водой и выдержкой образовавшегося геля на воздухе при 250°C в течение 48 ч.

Сравнение стойкости к окислению при нагревании ПМССО I–IV оценивали по величинам потерь массы после выдержки в течение 30 мин на воздухе при 550, 650, 700, 750 и 800°C (рис. 1).

¹ E-mail: kireev@muctr.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

Увеличение массы образцов I и IV в интервале температур 550–650°C, видимо, обусловлено окислением метильных заместителей по схеме



Хорошее совпадение найденных и вычисленных значений привеса демонстрирует образец IV. Этот же ПМССО и образец III обнаруживают наименьшую потерю массы при 800°C (9.9%), близкую к рассчитанной (10.48%) для окисления по схеме

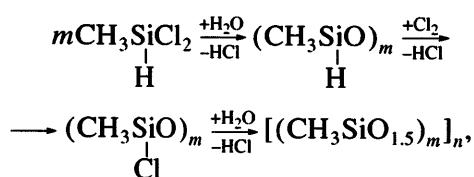


Потеря массы полимеров I и II при 800°C составляет 11.0–11.6%, что близко к вычисленной (11.95%) для превращения



Различия в величинах изменения массы ПМССО I–IV в интервале 550–650°C и в потере массы при 800°C могут быть связаны только с особенностями строения сетчатой структуры этих трехмерных полимеров, заложенной еще при синтезе исходных олигомеров.

Для возможной оценки различий мы обратились к анализу полученных в 50–60-х годах XX века результатов работ Н.Н. Соколова, обобщенных в монографии [20]. Им синтезирован ряд модельных ПМССО:



где $m = 3–7$.

Таблица 1. Элементный состав твердых продуктов термоокисления (400°C, 2 ч) и степень деструкции по углероду полиметилсилесквиоксанов различного строения

ПМССО	Элементный состав, %			Степень деструкции ПМССО по углероду P_C , %
	H	C	H : C	
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{3n}$	1.48	5.61	3.17	68.65
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{4n}$	3.34	13.35	2.98	25.40
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{5n}$	1.47	5.36	3.30	70.05
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{6n}$	4.46	17.86	2.99	0.20
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{7n}$	4.10	16.01	3.05	10.53

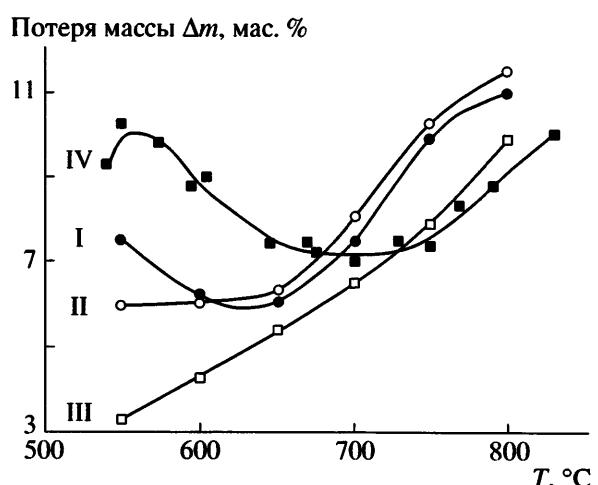
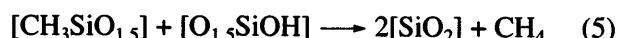


Рис. 1. Зависимость потерь массы ПМССО I–IV от температуры (при каждой из указанных температур образцы выдерживали на воздухе по 30 мин).

Были получены ПМССО на основе циклов заданного размера – с тремя, четырьмя, пятью, шестью и семью силоксановыми связями. Плоскостное изображение трехмерных полимеров, построенных из циклов разного размера, Н.Н. Соколов представил как показано на рис. 2.

Исследование термоокислительной деструкции модельных полимеров было проведено на воздухе при 400°C в течение 2 ч. Наряду с реакцией (1) автор включил в рассмотрение следующие превращения:



Продукты деструкции резко отличались по содержанию углерода и водорода (табл. 1). Эти различия Н.Н. Соколов связал с размером циклов в ПМССО и их “фактором четности”: ПМССО, содержащие в структуре циклы большего размера,

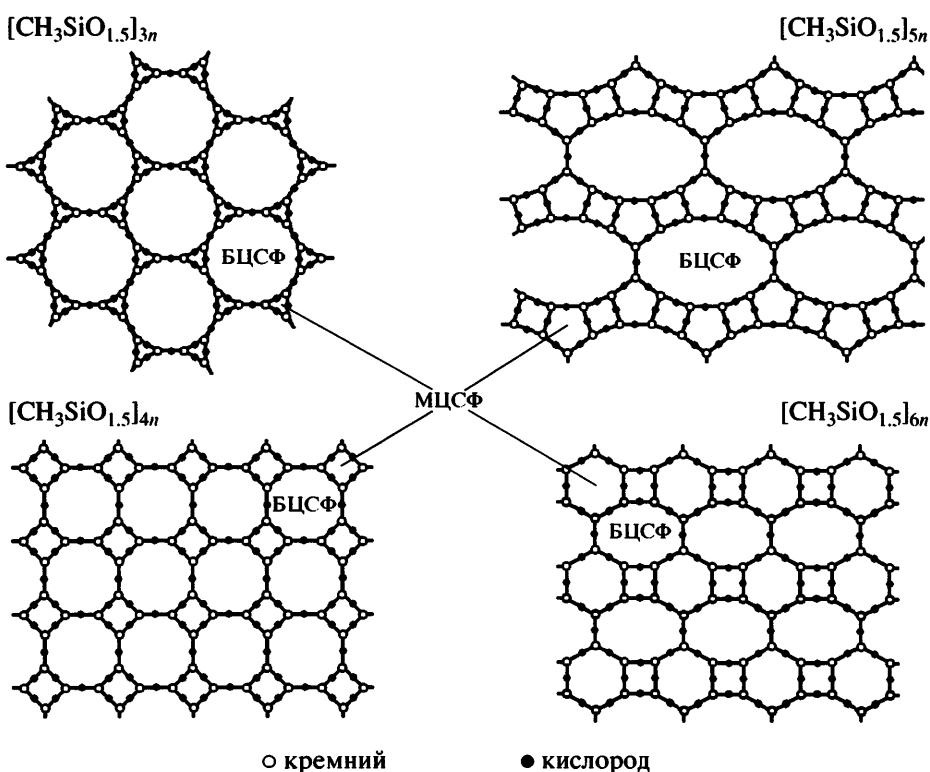


Рис. 2. Имитационные модели строения образцов ПМССО (по Н.Н. Соколову), полученных из направленно-синтезированных циклов заданного строения.

имели меньшую степень деструкции; ПМССО с четным числом звеньев Si—O в циклических фрагментах были более термоустойчивы, чем ПМССО с нечетным числом таких звеньев в исходных циклах.

Мы провели подробный количественный анализ влияния строения модельных ПМССО, полученных Н.Н. Соколовым, на их термоокисление.

Так, вначале было установлено, что зависимость содержания водорода (\bar{H} , г-атом/100 г ПМССО) от содержания углерода (C , г-атом/100 г ПМССО) в твердых продуктах термоокисления ПМССО (“пирополимере”) аппроксимируется нелинейным (степенным) уравнением² со свободным членом:

$$\hat{H} = 0.264 + 2.754C^{1.062}$$

$$\text{или } \frac{\hat{H}}{C} = \frac{0.264}{C} + 2.754C^{0.062}, \quad R^2 = 0.9992$$

Из этого уравнения следует, что, во-первых, даже при полном удалении метильных групп в “пирополимере” сохраняется водород в количестве 0.264 г-атом/100 г ПМССО (или $H : Si = 0.177$); во-вторых, отношение $H : C$ “пирополимера” зависит от содержания углерода, т.е. от степени деструкции ПМССО по углероду.

При этом отношение $H : C$ всегда больше трех, и с увеличением степени деструкции ПМССО по углероду растет, что свидетельствует о накоплении групп OH в “пирополимере” с увеличением степени его термоокисления. Полученные результаты, безусловно, свидетельствуют о наличии в составе “пирополимера” трех структурных фрагментов: $[CH_3SiO_{1.5}]_l$, $[HOSiO_{1.5}]_m$ и $[SiO_2]_k$.

Решение специально полученной нами системы уравнений (A), в которой известными параметрами являются содержание углерода и водорода в твердых продуктах термоокисления ПМССО и

² Уравнение позволило получить скорректированные данные по содержанию водорода (\hat{H}), которые были использованы в дальнейших расчетах.

Таблица 2. Состав твердых продуктов термоокисления модельных ПМССО, содержание групп OH и степень превращения $[HOSiO_{1.5}]$ -звеньев P_{OH} , %

Полимер	C, %	Н, %	$[CH_3SiO_{1.5}]_l (q_0)$	$[HOSiO_{1.5}]_m (q_1)$	$[SiO_2]_k (q_2)$	OH, % (24.616 q_1)	$P_{OH}, \% \left(\frac{q_2}{1 - q_0} \times 100 \right)$
$[CH_3SiO_{1.5}]_{3n}$	5.61	1.50	0.31350	0.06201	0.62449	1.5264	90.97
$[CH_3SiO_{1.5}]_{4n}$	13.35	3.37	0.74602	0.00741	0.24657	0.1824	97.08
$[CH_3SiO_{1.5}]_{5n}$	5.36	1.44	0.29952	0.06513	0.63535	1.6032	90.70
$[CH_3SiO_{1.5}]_{6n}$	17.86	4.50	0.99804	0.00015	0.00181	0.0037	92.35
$[CH_3SiO_{1.5}]_{7n}$	16.01	4.03	0.89466	0.00148	0.10386	0.0364	98.60

потеря массы (Δm) продуктов, образующихся из $[CH_3SiO_{1.5}]_n$ по реакциям (1), (2), (4) и (5)

$$\begin{cases} C, \% = 17.895q_0 \\ H, \% = 4.5051q_0 + 1.4588q_1 \\ \Delta m, \text{ мас. \%} = -2.9388q_1 + 10.482q_2 \\ 1 = q_0 + q_1 + q_2 \end{cases}, \quad (A)$$

позволило оценить значения мольных долей $[CH_3SiO_{1.5}]_l$, $[HOSiO_{1.5}]_m$ и $[SiO_2]_k$ или q_0 , q_1 и q_2 соответственно (табл. 2).

Установлено, что с ростом степени деструкции по углероду ($P_C, \% = (1 - q_0) \times 100$) и потерей массы Δm образцов ПМССО увеличивается и содержание фрагментов $[HOSiO_{1.5}]$ в “пирополимере” (рис. 3), при этом зависимости степени превращения образующихся групп OH от P_C и Δm носят экстремальный характер (рис. 3)³.

Полученные результаты могут быть объяснены различной плотностью упаковки силоксановых циклических фрагментов макромолекул: чем она больше (т.е. чем меньше размер межцепочных пространств), тем меньше вероятность диффузии кислорода и соответственно ниже степень деструкции ПМССО по углероду и содержание групп OH, но одновременно больше вероятность

взаимодействия образующихся групп OH и большее степень их конденсации. В свою очередь, резкое понижение степени превращения групп OH при уменьшении P_C от 9.1273 до 0% (Δm от 0.9863 до 0 мас. %) обусловлено уменьшением количества образующихся групп OH и, следовательно, уменьшением вероятности их взаимодействия.

Как отмечено выше, Н.Н. Соколов для объяснения полученных им данных о влиянии строения ПМССО на степень их термоокислительной деструкции привлек общепринятые представления о структурной решетке природных модификаций кремнезема и (ограничиваясь рассмотрением силоксановых связей на плоскости) схематически представил строение различных образцов ПМССО (рис. 2).

Нами проведен количественный анализ этих имитационных моделей строения образцов ПМССО, включающий расчет их основных статистических характеристик (табл. 3), и на основании полученных данных сформулированы основные параметры строения сетчатой структуры ПМССО.

В общем виде сетчатую структуру ПМССО можно представить как набор циклических структурных фрагментов (ЦСФ) различного размера – малые МЦСФ (с тремя, четырьмя, пятью и шестью атомами Si) и большие БЦСФ (с семью, восемью и двенадцатью атомами Si). При этом БЦСФ, входящие в сетчатую структуру ПМССО, могут быть только одного вида (размера), а МЦСФ могут быть как одного вида (заданный – МЦСФ-1), так и двух (заданный и образующийся – МЦСФ-2).

³ Максимальная степень превращения групп OH (98.62%) достигается при $P_C = 9.1237\%$ или $\Delta m = 0.9863$ мас. % (рис. 3), а максимально возможное содержание групп OH в твердых продуктах термоокисления ПМССО (4.49%) при $P_C = 100\%$ или $\Delta m = 8.034$ мас. %. Интересно, что при дальнейшем увеличении потери массы до 10.482 мас. % (т.е. до значения, соответствующего полному удалению органических заместителей) содержание групп OH резко падает до нуля.

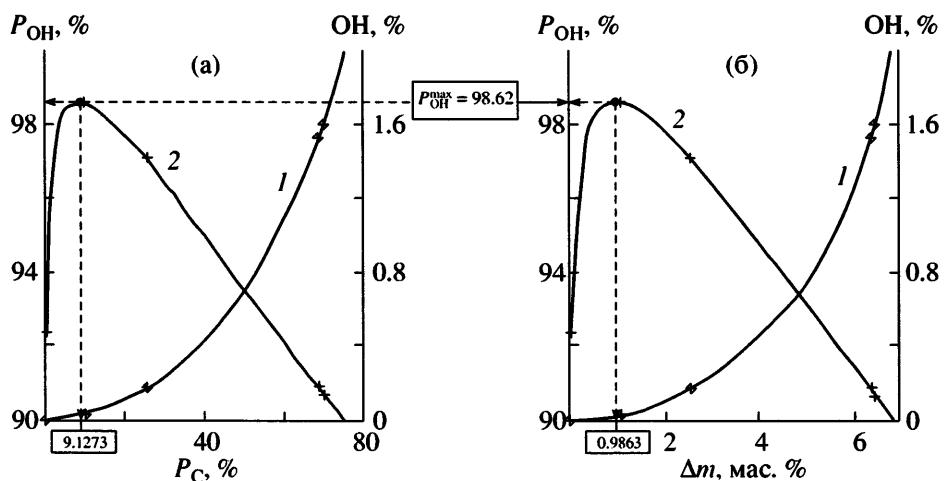


Рис. 3. Зависимость содержания (1) и степени превращения (2) образующихся групп OH от степени деструкции по углероду (а) и от потери массы (б) образцов ПМССО. Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет. Цифры в рамках – значения P_C (а) и Δm (б), при которых достигается максимальное значение P_{OH} .

При этом доля ρ заданных МЦСФ-1 в сетчатой структуре ПМССО обратно пропорциональна их размеру:

$$\rho_{\text{МЦСФ-1}} = \frac{2}{N_{\text{МЦСФ-1}}}, \quad R_{\phi}^2 = 1.0,$$

а “фактор четности” определяет размер (число атомов Si) образующихся БЦСФ (для нечетных он равен двенадцати, а для четных – восьми).

Установлено, что распределение ЦСФ по размерам бимодальное⁴. При этом мода (т.е. средний взвешенный размер ЦСФ) для МЦСФ-распределения нелинейно (сигмоидально) зависит от размера направленно-синтезированного ЦСФ; она принимает значения от трех до пяти и асимптотически стремится к шести; мода для БЦСФ-распределения соответствует размеру образующегося большого циклического структурного фрагмента, однако средний взвешенный размер ЦСФ для общего распределения всегда равен шести.

Влияние размера заданного при синтезе цикла – МЦСФ-1 (x_1) и его “фактора четности” ($x_2 : x_2 = +1$ для четных МЦСФ-1 и $x_2 = -1$ для нечетных МЦСФ-1) на отклики ($\hat{N} : C, P_C, \Delta m$) оказалось аддитивным, и, как показал подробный

дисперсионный анализ полученных уравнений, влияют указанные факторы примерно одинаково (на 40–60%) (табл. 4).

При анализе имитационных моделей строения ПМССО обнаружено, что изучаемые отклики главным образом (>89%) зависят от другого фактора – размера образующегося БЦСФ (табл. 5). И чем больше размер БЦСФ (т.е. чем больше межцепные пространства), тем выше степень деструкции, потери массы и количество непрореагировавших силанольных групп в “пирополимере”.

Решение системы трех приведенных в табл. 5 уравнений дает возможность оценить размер межцепных пространств (БЦСФ) и энтропию сетчатой структуры реальных образцов ПМССО по легко определяемым экспериментально показателям: степени деструкции по углероду, потерям массы и отношению $\hat{N} : C$, найденным после соответствующих испытаний (400°C, выдержка 2 ч).

Для расширения представлений о влиянии строения сетчатой структуры ПМССО на изучаемые отклики ($P_C, \Delta m, \hat{N} : C$) в рамках смесевой задачи (т.е., когда $\sum \rho_{\text{ЦСФ-}i} = 1$ и известны размеры и доли $\rho_{\text{ЦСФ-}i}$ соответствующих МЦСФ-1, МЦСФ-2 и БЦСФ) нами получена оценка индивидуального и коллективного вкладов каждого ЦСФ, входящего в сетчатую структуру ПМССО.

Решение этой задачи показало, что все отклики могут быть описаны статистически эффективными

⁴ Сам факт такой “бимодальности” пространственно сшитых систем, видимо, не является чем-то уникальным; так, в работе [22] были получены результаты, свидетельствующие о бимодальном распределении размеров ячеек сетчатой структуры вулканизованного натурального каучука.

Таблица 3. Количественный анализ имитационных моделей строения ПМССО (рис. 2) и информационная энтропия H_S сетчатой структуры этих полимеров

Число атомов Si в циклах N			Число ЦСФ на 100 атомов Si ($K_{\text{ЦСФ}-i}$)			Доля ЦСФ $\rho_{\text{ЦСФ}-i}^*$			Мода для распределений \bar{N}^{**}			H_S^{***}
МЦСФ-1	МЦСФ-2	БЦСФ	МЦСФ-1	МЦСФ-2	БЦСФ	МЦСФ-1	МЦСФ-2	БЦСФ	МЦСФ	БЦСФ	общее	
3	—	12	33.3	0	16.6	2/3	0	1/3	3	12	6	0.92
4	—	8	25	0	25	0.5	0	0.5	4	8	6	1.00
5	4	12	20	20	10	0.4	0.4	0.2	4.5	12	6	1.52
6	4	8	16.6	16.6	16.6	1/3	1/3	1/3	5	8	6	1.58
4	3	7	200/14	25/14	475/14	2/7	1/28	19/28	3.889	7	6	1.07

* $\rho_{\text{ЦСФ}-i} = K_{\text{ЦСФ}-i} / \sum K_{\text{ЦСФ}-i}$.

** $\bar{N} = \sum N_{\text{ЦСФ}-i} \rho_{\text{ЦСФ}-i}$.

*** $H_S = -(\sum \rho_{\text{ЦСФ}-i} \log_2(\rho_{\text{ЦСФ}-i}))$ [21].

Таблица 4. Зависимость изучаемых откликов от размера заданного при синтезе цикла – МЦСФ-1 (x_1) и его “фактора четности” (x_2)

Уравнение	R^2_ϕ	Переменные и степень их влияния, %	
		$x_1 = (N_{\text{МЦСФ-1}} - 3)^n$	x_2
$P_C = 49.62 - 0.966(N_{\text{МЦСФ-1}} - 3)^3 - 23.30x_2$	0.99010	40.41	58.60
$\Delta m = 4.561 - 0.055(N_{\text{МЦСФ-1}} - 3)^{3.346} - 2.158x_2$	0.99120	39.46	59.66
$\hat{H} : C = 3.109 - 5.746 \times 10^{-6}(N_{\text{МЦСФ-1}} - 3)^{7.543} - 0.093x_2$	0.99390	56.36	43.03

Таблица 5. Зависимость изучаемых откликов от энтропии сетчатой структуры ПМССО ($H_S = x_3$) и от размера БЦСФ (x_4^*)

Уравнение	R^2_ϕ	Переменные и степень их влияния, %		
		x_3	x_4	x_3x_4
$P_C = 68.474 - 54.137x_3 - 0.3796x_4 + 11.285x_3x_4$	0.99999	4.434	90.703	4.862
$\Delta m = 6.5813 - 5.3383x_3 - 0.1242x_4 + 1.0995x_3x_4$	0.99971	5.336	89.116	5.519
$\hat{H} : C = 3.0212 - 0.0188x_3 + 0.0057x_4 + 0.0020x_3x_4$	0.99999	0.144	99.492	0.363

* Для степени деструкции по углероду и потеря массы $x_4 = (N_{\text{БЦСФ}} - 7)$, для отношения $\hat{H} : C x_4 = (N_{\text{БЦСФ}} - 7)^2$.

уравнениями, включающими линейную (аддитивную) часть (характеризующую индивидуальную роль каждого ЦСФ) и совместные эффекты (характеризующие взаимодействие МЦСФ и БЦСФ):

$$Y_n = \underbrace{\sum_i b_i \rho_{\text{МЦСФ}-i} + b_n \rho_{\text{БЦСФ}}}_{\text{аддитивная часть}} + \underbrace{\sum_i B_{i,n} \rho_{\text{МЦСФ}-i} \rho_{\text{БЦСФ}}}_{\text{суммарный совместный эффект}}, \quad (\text{Б})$$

где b_i (b_n) и $B_{i,n}$ – параметры аддитивной и совместной частей уравнения (Б) соответственно (индексы i (или n) указывают на размер МЦСФ (или БЦСФ), а i, n – на взаимодействие МЦСФ i -го размера с БЦСФ n -го размера).

При этом значения параметров (инкрементов) аддитивной части уравнения (Б) (табл. 6) соответствуют свойствам “виртуальных” образцов ПМССО, сетчатая структура которых состоит только из одного вида ЦСФ ($H_S = 0$ и $N_{\text{ЦСФ}} = 3-12$).

Таблица 6. Оценки параметров b_i , b_n и $B_{i,n}$ в зависимости от степени деструкции по углероду (P_C , %), потери массы (Δm , мас. %) и отношения $\hat{H} : C$

Y_n	Значения $b_{i(n)}$ для $N_{\text{ЦСФ}}$						
	3	4	5	6	7	8	12
P_C	69.9924	69.6128	69.2332	68.8536	68.4740	68.0944	66.5760
Δm	7.3481	7.2239	7.0997	6.9755	6.8513	6.7271	6.2303
$\hat{H} : C$	3.0269	3.0269	3.0269	3.0269	3.0269	3.0269	3.0269

Y_n	Значения $B_{i,n}$						
	$B_{3,7}$	$B_{4,7}$	$B_{4,8}$	$B_{6,8}$	$B_{3,12}$	$B_{4,12}$	$B_{5,12}$
P_C	-1197.7	-151.12	-173.81	-444.10	-0.9162	6.5412	8.4138
Δm	-100.28	-17.851	-17.651	-44.962	-2.7531	-3.8129	-2.5271
$\hat{H} : C$	-0.3488	-0.0869	-0.0692	-0.1720	0.7443	1.1143	1.1894

Оценка вкладов аддитивной и совместной части уравнения (Б) показала, что для всех исследованных откликов аддитивная часть постоянна и соответствует свойствам “виртуальных” образцов ПМССО, сетчатая структура которого состоит из ЦСФ с шестью атомами Si (что совпадает со средним взвешенным размером ЦСФ). Свойства ПМССО в основном определяются суммарным вкладом эффектов взаимодействия МЦСФ и БЦСФ в сетчатой структуре полимера; эти эффекты зависят от размеров указанных циклов, и, по-видимому, характеризуют уровень конформационной подвижности отдельных участков этих циклов.

Таким образом, с использованием нелинейного многофакторного регрессионного анализа получены статистически эффективные ($R^2_\phi > 0.99$) уравнения для оценки строения ПМССО, состава твердых продуктов их термоокисления, а также прогнозирования термоокислительной стойкости этих полимеров. В качестве основной характеристики пространственно-сшитой структуры предложено использовать параметры бимодальных кривых распределения по размеру циклических фрагментов, из которых состоит полимер.

Безусловно, что даже для полиметилсилексиоксана не все приведенные выше зависимости являются универсальными (при температурах, отличающихся от 400°C, параметры уравнений, приведенных, например, в табл. 4, 5, будут другими); однако решение системы уравнений (А) и последующее определение таких характеристик,

как степень деструкции по углероду, содержание групп OH и степень их превращения, позволяют с большой степенью достоверности предположить строение сетчатой структуры полиорганосилексиоксанов⁵.

На основании такого анализа данных по потере массы и элементному составу продуктов термоокисления ПМССО I–III [17, 19] можно отметить (табл. 7), что при 550°C полимер III имеет наибольшую стойкость к окислению (степень деструкции по углероду $P_C = 35.55\%$), более чем в 2 раза превышающую аналогичный показатель полимеров I и II. Это позволяет предположить, что строение ПМССО III отличается от строения ПМССО I и II; отличие может быть связано с плотностью упаковки структурных элементов, т.е. полимер III может иметь в своем составе МЦСФ большего размера по сравнению с полимерами I и II, но меньшие по размеру БЦСФ.

В свою очередь полимеры I и II близки по стойкости к окислению (степень деструкции по углероду равна 77.83 и 72.30% соответственно), но существенно различаются по содержанию групп OH и по степени превращения звеньев $[\text{O}_{1.5}\text{SiOH}]$ в $[\text{SiO}_2]$. Последнее позволяет утверждать, что строение у этих полимеров разное и зависит от другой характеристики – удаленности заместителей друг от друга, что сказывается на

⁵ Реальные сетки состоят из полициклических элементов объемного строения. Приведенные рассуждения сделаны для плоскостных структур, полученных “сечением” объема плоскостью в произвольном направлении.

Таблица 7. Степень деструкции ПМССО по углероду (P_C , %), содержание групп OH, степень их превращения P_{OH} и состав твердых продуктов термоокисления ПМССО

$T, ^\circ\text{C}$	ПМССО	$P_C, \%$	OH, %	$P_{OH}, \%$	Содержание фрагментов, %		
					[CH ₃ SiO _{1.5}] _l	[HOSiO _{1.5}] _m	[SiO ₂] _k
550	I	77.83	1.30	93.21	22.17	5.28	72.55
	II	72.30	3.24	81.58	27.70	13.32	58.98
	III	35.55	0.88	89.96	64.45	3.57	31.98
650	I	97.75	7.12	70.43	2.25	28.90	68.85
	II	94.38	7.64	67.14	5.62	31.03	63.36
	III	94.53	8.64	62.88	5.47	35.09	59.44

Таблица 8. Характеристики ИК-спектров ПМССО I–III и потери массы этих полимеров после выдержки при 550°C в течение 30 мин

ПМССО	Положение полос, см ⁻¹				Отношение интенсивностей пропусканий				$\Delta m, \text{ мас. \%}$
	v_{as}^B	v_{as}^H	$\rho_{\text{CH}_3}^B$	$\rho_{\text{CH}_3}^H$	$h_2 : h_1$	$(h_2 : h_3)^{0.25}$	$\lg(h_3 : h_4)$	$h_5 : h_4$	
I	1117.0	1014.8	773.9	762.4	0.780	0.973	-0.068	0.974	7.53
II	1116.2	1017.8	779.4	762.2	0.752	1.023	-0.164	1.072	5.93
III	1120.8	1022.2	780.3	757.2	0.836	1.016	-0.106	1.028	3.27
$\bar{\Delta}^*$	1.49	1.20	1.77	1.46	0.041	0.020	0.038	0.016	0.21

* Максимально возможная ошибка при фиксировании положения полос и интенсивностей пропусканий.

интенсивности протекания конденсации групп OH (реакция (4)), а главное – на гетеролитическом расщеплении связи Si–C под действием групп SiOH (реакция (5)), которое при 550°C проходит с большой скоростью. Причем строение сетки изучаемых ПМССО таково, что наибольшей удаленностью метильных заместителей друг от друга характеризуется полимер II, и по этому показателю он превосходит даже полимер III, обладающий максимальной стойкостью к окислению.

Заметим, что при 650°C, когда диффузия кислорода перестает лимитировать окисление CH₃-заместителей, доля сохранившегося полимера q_0 невелика и термостойкость ПМССО определяется только их сетчатой структурой ($q_0(\text{II}) > q_0(\text{III}) \gg q_0(\text{I})$), появляется значительное количество групп OH, начинаются интенсивные перестройки участков цепей, картина дальнейших превращений усложняется и влияние строения ПМССО на термоокисление становится неоднозначным.

Естественно, что для подтверждения (или опровержения) и уточнения сделанных заключений необходимо привлечение других методов ис-

следования сетчатой структуры пространственно-разветвленных систем, и одним из таких методов может быть ИК-спектроскопия.

Даже качественное рассмотрение ИК-спектров ПМССО I–III в области 1200–1000 см⁻¹ показывает их очевидное различие (рис. 4а, 4б). В спектрах наблюдается две компоненты v_{as} связи Si–O–Si (низкочастотная v_{as}^H и высокочастотная v_{as}^B), и наиболее сильное различие между ними проявляется не столько в положениях максимумов поглощения (1116–1121 и 1014–1022 см⁻¹), сколько в соотношении между их интенсивностями ($h_2 : h_3)^{0.25}$ (рис. 4б, табл. 8). При этом смещение положения v_{as}^H в область высоких частот совпадает со стойкостью к окислению CH₃-заместителей в исследованных ПМССО (табл. 7).

Очень интересным фактом является наличие дублета в области 762–780 см⁻¹ (рис. 4а, 4в), характеризующего маятниковые колебания группы CH₃ [23]. Наличие дублета связано, по-видимому, с особенностями положения метильных групп в

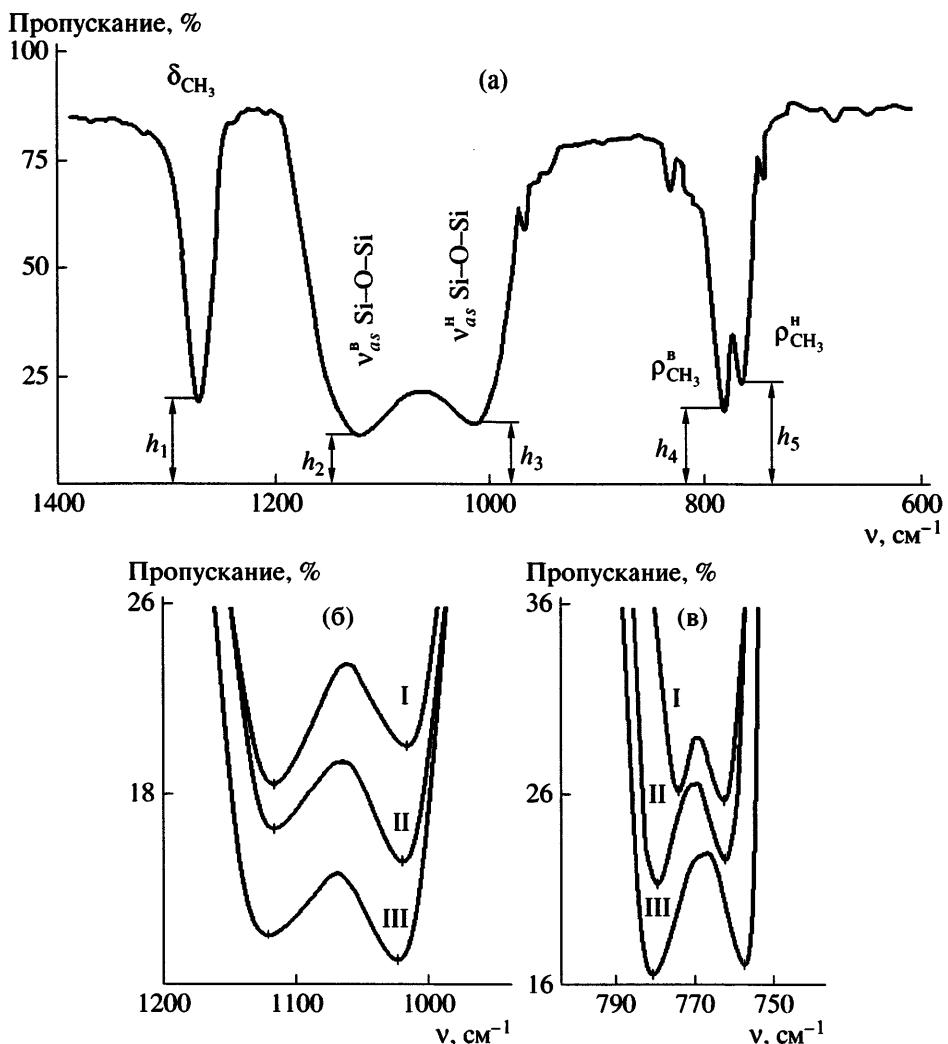


Рис. 4. ИК-спектры ПМССО I–III: а – общий вид, б – асимметричные валентные колебания (ν_{as}) связи Si–O–Si, в – маятниковые колебания групп CH₃.

различных структурных фрагментах исследуемых полимеров.

Последнее не противоречит тому, что положения $\rho_{CH_3}^B$ и $\rho_{CH_3}^H$, как и ν_{as}^H , коррелируют со стойкостью к окислению q_0 (табл. 7) исследованных ПМССО – чем больше разница в положениях этих компонент в ИК-спектре полимера, тем выше стойкость к окислению. Соотношение $h_5 : h_4$ между интенсивностями низко- и высокочастотной компонент этой полосы ($\rho_{CH_3}^B$ и $\rho_{CH_3}^H$) уменьшается в ряду полимеров II–III–I и соответствует увеличению в данном ряду степени превращения [HOSiO_{1.5}]-звеньев ПМССО (табл. 7), которое может быть обусловлено существованием CH₃-за-

местителей с разной степенью удаленности друг от друга.

Различное положение CH₃-заместителей у изучаемых полимеров прослеживается и при рассмотрении их ИК-спектров после термического воздействия в течение 30 мин при 550°C: исчерпание групп CH₃ (оцениваемое по уменьшению интенсивности ρ_{CH_3}) сопровождается несинхронным уменьшением интенсивности обеих компонент, а преимущественно низкочастотной $\rho_{CH_3}^H$.

Различия структурных фрагментов цепей ПМССО находят свое объективное отражение не только в изменении соотношения интенсивностей пропусканий $h_5 : h_4$ между $\rho_{CH_3}^H$ и $\rho_{CH_3}^B$, но и в от-

ношении ($h_2 : h_3$)^{0.25} между ν_{as}^{B} и ν_{as}^{H} : чем больше отношение $h_5 : h_4$, тем выше и ($h_2 : h_3$)^{0.25}. Структурную чувствительность полос ИК-спектров групп CH_3 можно проследить и при изучении поглощения полосы в области 1271 см^{-1} , характеризующей угловые деформационные колебания групп CH_3 (δ_{CH_3}). При этом между логарифмом отношения пропусканий $\lg(h_3 : h_1)$ и отношением $h_5 : h_4$ для всех трех ПМССО существует обратная связь; отношение пропусканий $h_2 : h_1$ (между ν_{as}^{B} и δ_{CH_3}) не коррелирует ни с одной из рассмотренных характеристик ($\Delta t, P_C, P_{\text{он}}$).

Бесспорно, что для установления более четких количественных корреляций между особенностями строения ПМССО и характеристиками их ИК-спектров необходимо привлечение новых данных, однако уже имеющиеся результаты позволяют считать совокупность методов термоокисления и ИК-спектроскопии весьма перспективной для количественного описания строения трехмерных полиорганосилsesквиоксанов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 5. P. 1409.
2. Аринушкин В.В., Дьяченко Б.И., Рыбалко В.П., Рыжов В.Н., Гудков Н.В., Киреев В.В. А.с. 1756945 СССР // Б.И. 1992. № 31. С. 196.
3. Hennige V.D., Haubelt J., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Windmann T. // J. Eur. Ceramic Soc. 1999. V. 19. № 16. P. 2901.
4. Burns G.T., Taylor R.B., Xu Y., Zangvil A., Zank G.A. // Chem. Mater. 1992. V. 4. № 6. P. 1313.
5. Wilson A.M., Zank G., Eguchi K., Xing W., Yates B., Dahn J. R. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 7. P. 1601.
6. Тоншин А.М., Камарицкий Б.А., Спектор В.Н. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1365.
7. Камарицкий Б.А., Тоншин А.М., Спектор В.Н. // Электроника органических материалов / Под ред. А.А. Овчинникова. М.: Наука, 1985. С. 118.
8. Yu S., Wong T.K.S., Hu X., Pita K. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. № 1–2. P. 111.
9. Bauer F., Glasel H.-J., Decker U., Ernst H., Freyer A., Hartmann E., Sauerland V., Mehnert R. // Progr. Organic Coatings. 2003. V. 47. № 2. P. 147.
10. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В., Снегир С.В., Покровский В.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 2111.
11. Михальчук В.В., Киреев В.В., Натрусов В.И., Дьяченко Б.И., Рыбалко В.П., Шарова Н.В. // Трансп. стр-во. 1996. № 11–12. С. 25.
12. Липатова Л.Г., Сатянов С.В., Деркач С.Г., Рыбалко В.П., Дьяченко Б.И., Киреев В.В. // Безопасность труда в пром-сти. 2004. № 4. С. 34.
13. Воронков М.Г., Муринов Ю.И., Пожидаев Ю.Н., Антилогоева Г.Р., Колядина О.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1175.
14. Энтеросорбция / Под ред. Н.А. Белякова. Л.: Центр сорбционных технологий, 1991.
15. Schmider M. Diss. zur Erlangung der Doktorwurde. Freiburg: Albert-Ludwigs Universitat, 2006.
16. Antonucci J.M., Dickens S.H., Fowler B.O., Xu H.H.K., McDonough W.G. // J. Res. of the National Institute of Standards and Technology. 2005. V. 110. № 5. P. 541.
17. Лычковская О.В., Рыжов В.Н., Рыбалко В.П., Дьяченко Б.И., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2453.
18. Киреев В.В., Дьяченко Б.И., Рыбалко В.П., Ведякин С.В., Лычковская О.В., Цветаева Н.М., Бринд А.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 997.
19. Рыбалко В.П., Федотова Е.Ф., Мельниченко Л.С., Дьяченко Б.И., Киреев В.В. // Новые связующие для армированных пластиков. М.: ВНИИСПВ, 1982. С. 41.
20. Соколов Н.Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1959.
21. Венецкий И.Г., Венецкая В.И. Основные математико-статистические понятия и формулы в экономическом анализе. М.: Статистика, 1974.
22. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Серенко О.А., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. 1996. Т. 40. № 1. С. 121.
23. Лазарев А.Н., Игнатьев И.С., Тенишева Т.Ф. Колебания простых молекул со связями Si–O. Л.: Наука, 1980.

The Structure and Thermooxidative Transformations of Polymethylsilsesquioxanes

V. V. Kireev, **B. I. D'yachenko**, and V. P. Rybalko

*Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia
e-mail: kireev@muctr.ru*

Abstract—The structure and thermooxidative stability of highly crosslinked polymethylsilsesquioxanes in the temperature range 400–700°C were compared. Using nonlinear multifactor regression analysis, the statistically effective equations were obtained allowing the comparative estimation of the structure of basic fragments of polymethylsilsesquioxanes, the determination of the composition of solid products of thermooxidation of these polymers, and prediction of their thermooxidative stability. It was found that stability characteristics, such as the degree of degradation by carbon, mass loss, and the amount of OH groups in the products of thermooxidation of polymethylsilsesquioxanes, are determined by the interchain distances and the entropy of the polymer network structure. It was shown that the oxidation stability of methyl substituents and the degree of conversion of OH groups upon thermooxidative transformations of polymethylsilsesquioxanes correlate with the position and intensity of the bands of bending vibrations of CH₃ groups and asymmetric stretching vibrations of the siloxane bond.