

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, И. М. ЛУКАШЕНКО, Е. А. АНТИПОВ,
Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, В. А. КОНЧИЦ, Е. С. БРОДСКИЙ, Т. П. МОРОЗОВА,
М. В. ХЛЕБНИКОВА

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Продукты термического разложения полиорганосилоксанов (ПОС) в ряде случаев входят в полимерные композиционные материалы. В литературе имеется описание процессов термодеструкции разветвленных ПОС [1, 2, 4], однако оно не позволяет судить о свойствах указанных продуктов на различных стадиях разложения. Поэтому для правильного выбора и обоснования технологических процессов создания композиционных материалов важно изучить физико-химические и структурные изменения ПОС в процессе термообработки.

С этой целью при помощи комплекса физико-химических методов проведено изучение пространственно-сшитых ПОС, термообработанных в разных условиях. Объектом исследования была разветвленная метилсилоксановая смола $[(\text{SH}_3)_2\text{SiO}]_n \cdot [\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}]_m$, где $n=0,1m$, отвержденная при 180° в течение 6 ч на воздухе (образец I) и прошедшая в дальнейшем термообработку в муфельной печи в изотермическом режиме в течение 2 ч при температурах от 250 до 700° с интервалом 50° (образцы II—XI).

Использовали методы дериватографии, пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) и ИК-спектроскопии. Все образцы были в виде порошков. Дериватограммы получали на дериватографе фирмы МОМ в токе азота со скоростью подъема температуры 10° в 1 мин. ПМС проводили путем пиролиза образцов в ячейке, непосредственно присоединенной к трубке напуска модифицированного масс-спектрометра МХ 1303, в условиях линейно-программируемого нагрева со скоростью 10° в 1 мин в интервале температур 30 — 800° . Подробно методика эксперимента и обработки данных приведена в работе [8]. ИК-спектры исследуемых образцов снимали на приборе UR-20 методом таблетирования с КВг. Кинетику выделения углеродсодержащих газов при пиролизе и содержание углерода определяли на установке, в которую входили нагреватель с программированным нагревом со скоростью от 50 до 500° в 1 мин, окислительная система, для окисления всех выделяющихся углеродсодержащих газов в CO_2 , ловушки для поглощения мешающих примесей (галоген- и серосодержащих газов, окислов азота, воды), детектор, измеряющий теплопроводность газа. Пиролиз проводился в токе азота (175 мл/мин), образец (5 — 10 мг) помещали в кварцевый тигель. Скорость выделения CO_2 , измеряемая детектором, регистрировалась самопишущим прибором. Количество выделившегося CO_2 определяли с помощью интегратора, содержание кремния — весовым методом по методике, описанной в работе [3].

Анализ приведенных в таблице данных показывает, что у образцов, обработанных при температурах 400° и выше (образцы V и XI), изменяются практически все параметры, а у обработанных при более низких температурах (I—IV) они сохраняются.

Светло-серая заполнированная исходная смола после термообработки при температурах до 350° (I—IV) представляет собой твердые темно-коричневые куски с различными изломами и выемками; содержание углерода примерно 12 — 16% , отношение C к $\text{Si} \sim 0,4$ (при расчетном $0,43$). Потеря массы для этих образцов при нагревании до 800° в инертной среде составляет $\sim 6\%$. Близость значений характеристик образцов I—IV указывает, что термообработка до 350° не сопровождается заметными структурными изменениями.

При температурах 400 и 450° резко меняются вид и состояние образцов (V и VI), однако при заданном времени обработки не вся масса переходит в порошкообразное состояние и остаются еще отдельные ее куски. Поэтому нами условно были выделены два типа: порошкообразные (Va и VIa) и твердые куски (Vb и VIb), и анализ их проводился раздельно. Если для образцов Vb и VIb основные характеристики близки к полученным при температурах обработки до 350° , то у порошкообразных Va и VIa резко снижалось содержание углерода — от 12 — 15 до 3 — 5% . Вероятно, при температурах обработки 400 и 450° наряду с перестройкой силоксановой цепи происходит удаление метильных групп, хотя незначительное их количество сохраняется в образцах, обработанных при температурах 400 — 600° . Эти группы легко отщепляются при дальнейшем нагревании в инертной среде. Потеря массы в образцах Va—XI составляет $\sim 3\%$, т. е. она значительно меньше, чем можно было бы предположить по изменению в них количества углерода. По-видимому, в процессе термообработки в окислительной среде кислород присоединяется к силоксановой цепи, что согласуется с данными работы [2].

При температурах 500 и 550° практически исчезают крупные куски и образцы становятся белым порошком. Содержание углерода в них снижается до $0,25\%$. При температуре термообработки выше 600° в образцах появляются включения от темно-коричневого до черного цвета, которые, видимо, свидетельствуют о наличии углерода в форме, отличающейся более высокой термостабильностью. Действительно, после нагревания исследуемых образцов в инертной среде до температуры 800° в зависимости от температуры их обработки

**Физико-химические характеристики отвержденного ПОС
и образцов после термообработки (т/о)**

Образец	t _{т/о} , °С	Потеря массы к 800° по ТГ	Элементный состав, %			Вид и состояние образцов	
			Si	С после т/о	С после ДТГ	до дериватографии	после дериватографии
I	180	5,4	32,2	14,3	—	Куски светло-серо-зеленоватого цвета, отдельные зерна с коричневатым оттенком, имеются пузырьчатые натеки	Черный порошок
II	250	6,7	40,89	15,9	—	Куски коричневато-оранжевого цвета, внутри пузырьки различной формы	То же
III	300	6,3	—	16,2	1,2	Мало отличается от предыдущего	»
IV	350	6,3	33,8	12,5	0,87	То же, но пузырьки больше, а по краям кусков скопление мелких; неравномерные изломы в самой массе	»
Va	400	8,9	—	4,7	0,08	Белый порошок	»
Vб	400	6,8	—	13,8	—	Стекловидная масса с глубокими выемками яйцевидной формы 2—5 мм	
VIa	450	8,3	40,34	2,9	0,05	Белый порошок	»
VIб	450	6,6	41,17	12,6	—	В белой массе раковидные остекленные образования в виде мелких натеков	
VII	500	6,1	43,37	1,1	—	Белый порошок, отдельные агрегаты различной формы от 2—3 до 10 ⁻³ мм	Светло-серый порошок
VIII	550	4,4	—	0,25	0,02	Белый порошок, агрегаты неправильной формы 2—3 мм	
IX	600	3,5	—	1,2	0,02	Светло-серый порошок с остекловатыми удлиненными включениями, раковидные изъязнения в больших агрегатах, включения коричневого цвета	То же
X	650	1,6	40,84	0,4	0,11	Коричневатый порошок с включениями белого и темно-коричневого цвета, частицы <1 мм различной формы	Темно-серый, почти черный порошок
XI	700	0,8	45,51	1,4	0,28	Темно-серый до черного порошок, около 5 % от светло-коричневого до белого.	Черный порошок

изменяется как цвет остатка, так и содержание в нем углерода (по сравнению с имеющимся до нагрева). Так, если количество углерода в остатках не менее 0,05 %, то они приобретают черную окраску, а при содержании углерода ~0,02 % — серую. В остатках образцов, полученных при температуре обработки не более 350°, фиксируется ~7 % углерода от содержащегося до нагревания в инертной среде, при температуре обработки 400—500° — 2 %, а при 650—700° — значительно больше — 20—25 %.

Как видно из рис. 1, максимум выхода

СО₂ при сжигании образцов I—IV (термообработка до 450°) приходится на 450°. Начиная с температуры обработки 500° эти максимумы сдвигаются в область высоких температур, причем самая высокая температура максимума выхода СО₂ 800° отмечена для образца XI. Эти результаты свидетельствуют о том, что в образцах, обрабатываемых при температуре до 450°, углерод присутствует в тех же структурных группировках, что и в исходной полимеризованной смоле, т. е. в виде метильного обрамления. При более высокой температуре обработки, особенно при 600° и

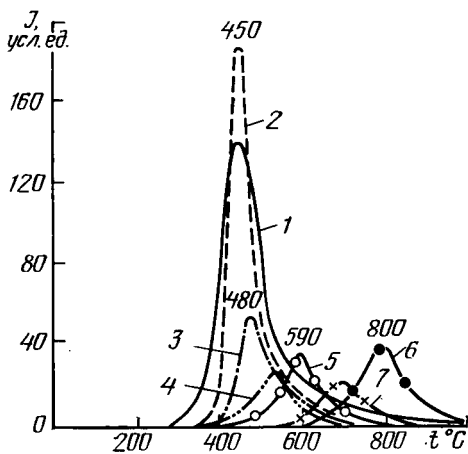


Рис. 1. Кинетика выделения CO_2 при сжигании ПОС.

1 — образец I; 2 — IV; 3 — Va; 4 — VII; 5 — IX; 6 — XI; 7 — X.

выше, основная часть углерода образцов находится в отличных по структуре образованиях, причем их высокая термостабильность является косвенным подтверждением отнесения этих структур к графитоподобным.

Вероятно, термообработка начиная с 600° сопровождается не только деструкционными процессами, но и процессами структурирования углеродсодержащих групп. Так, в работе [6] показано, что при деструкции подобных ПОС в условиях скоростного пиролиза в остатке присутствует до 45% углерода, а в образующихся летучих продуктах наряду с метаном фиксируются этилен, этан, пропилен, пропан. Авторы данной работы объясняют возникновение этих продуктов реакциями рекомбинации метильных радикалов. Повышенное содержание углерода в остатке, образованном в процессе нагрева системы связей C—C, переплетенной со скелетом Si—Si, приводит к нарастанию плотности пространственной сетки.

Анализ дериватогрaмм (рис. 2) показал, что их можно разделить по виду на три типа: первый — от исходной смолы до образцов II—IV (термообработка до 350°); второй — образцы Va—VIII (400 — 600°), третий — образцы IX—XI (600 — 700°). Дериватогрaммы первого типа довольно сходны по виду: на ДТГ кривых в области температур 400 — 710° наблюдаются 2 слабо разрешенных пика с максимумами при 420 — 440 и 630 — 660° , а также пик при 730 — 750° , на ДТА-кривых — соответствующие экзоэффекты. Подобный вид рассмотренных дериватогрaмм свидетельствует о сложности и многостадийности процесса термодеструкции как исходной смолы, так и образцов II—IV.

Аналогичный характер у дериватогрaмм образцов, обработанных при 400 — 450° и находящихся в форме кусков (Vб и VIб). Наряду с указанными пиками выше 400° на соответствующих ДТГ-кривых этих образцов наблюдаются также пики в области низких температур с максимумом 90 — 100° , сопровождающиеся эндоэффектами на ДТА-кривых. Появление пиков на ДТГ-

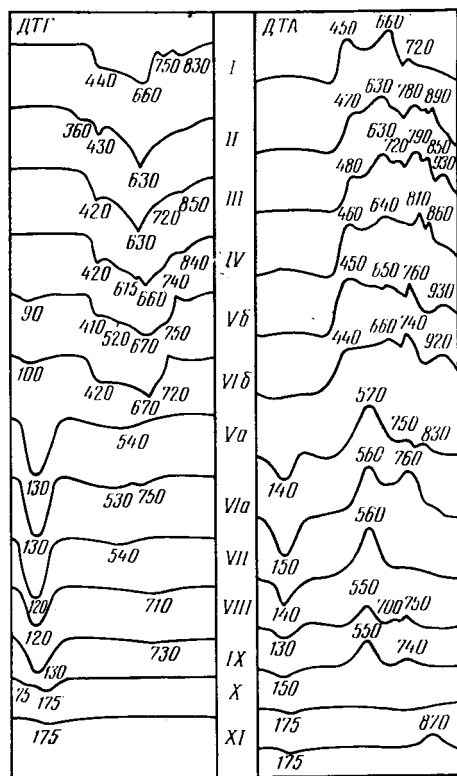


Рис. 2. Дериватогрaммы исходных и термообработанных ПОС.

Обозначения те же, что в таблице.

кривых и соответствующих эндоэффектов на ДТА-кривых в этой области можно объяснить тем, что при нагревании образцов Vб и VIб, кроме деструкции, происходящей при температуре выше 400° , в низкотемпературной области отмечается испарение.

Вид дериватогрaмм второго типа (для образцов Va—VIII, находящихся в порошкообразной форме) резко отличается от первого: в интервале температур 40 — 230° появляются интенсивный пик с максимумом 120 — 130° на ДТГ-кривых и соответствующие эндоэффекты на ДТА-кривых.

Для дериватогрaмм третьего типа (образцы IX—XI) характерны малоинтенсивные эффекты в низкотемпературной области и сдвиг максимумов в сторону более высоких температур. На соответствующих ДТА-кривых наблюдается интенсивный экзоэффект с максимумом при 560° , на ДТГ-кривой выше 400° отмечается один пик с максимумом при 710 — 730° .

Как следует из рис. 3, где приведены кривые суммарного газовыделения, построенные по полному ионному току (ПИТ), выделение продуктов при пиролизе происходит в несколько стадий, что согласуется с данными дериватогрaфии. Для исходной отвержденной смолы характерно три четких максимума на кривой ПИТ при 400 , 600 и 750° , причем последний самый интенсивный. Для образцов II-Vб (250 — 450°), представленных в виде единого блока, характерно наличие на кривой ПИТ размытого пика в области средних температур

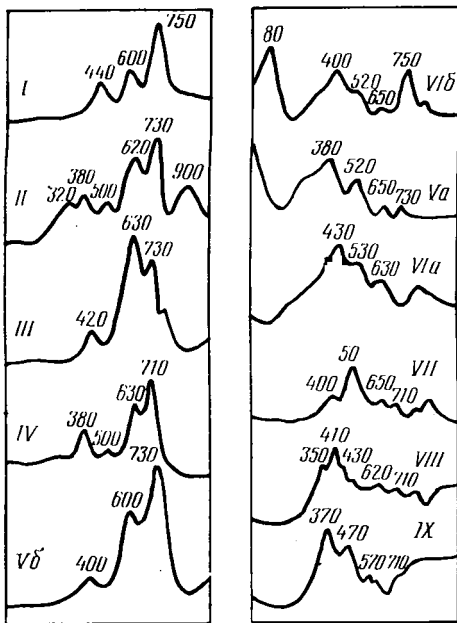


Рис. 3. Масс-термограммы исходных и термообработанных ПОС. Обозначения те же, что в таблице.

300—550° с максимумом при 380—420°, а также двух пиков выше 600° с максимумами при 630 и 730°.

Кривые ПИТ для всех образцов в порошкообразной форме резко различаются по своему виду. Для образцов Va и VI кривые довольно сходны: имеется интенсивный максимум на кривой ПИТ при 80°, размытый пик в интервале температур 200—600° с максимумами при 380—400 и 520° и два пика выше 600° с максимумами при 650 и 730—750°. Для образца VIII (550°) в первой области не отмечается столь интенсивного пика, а на размытом по форме пике в средней области имеется три максимума при 430, 530 и 630°. Начиная с IX образца (600° и выше) на кривой ПИТ, хотя и фиксируется несколько четких максимумов в интервале 300—500°, однако температурной границы выделения продуктов четко провести нельзя, так как в этой области наблюдается по несколько невыразительных пиков.

Самая большая потеря массы при нагревании до 800° в инертной среде наблюдается для образцов, обработанных при температурах 400—450°. Далее ее значение монотонно понижается с увеличением температуры обработки. Следует отметить, что примерно половина потерь массы определяется процессами, осуществляющимися в интервале температур 40—200°, что может быть вызвано выделением адсорбированной воды.

Результаты масс-спектрального анализа подтверждают это предположение. Пики на кривой ПИТ для образцов V—VI (рис. 2) в области температур 40—100° (что соответствует пикам на ДТГ-кривой в интервале 40—200°) в основном относятся к выделению воды. Разное содержание воды в образцах в зависимости от температуры

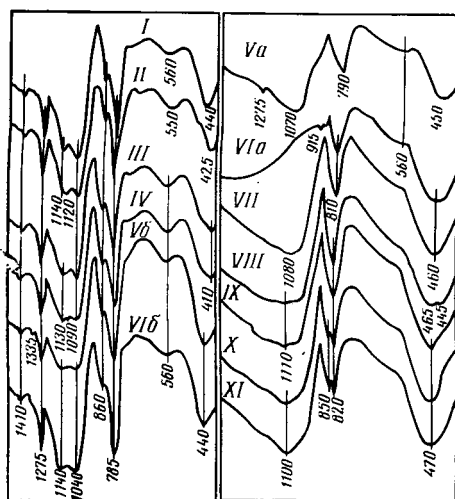


Рис. 4. ИК-спектры исходных и отверженных ПОС. Обозначения те же, что в таблице.

обработки связано с наличием пор в пространственно-сшитых ПОС и поведением пор в процессе нагревания. В работе [7] показано, что в процессе нагревания до определенных температур происходит как уменьшение объемной доли пор, так и увеличение их размеров, при этом поры в первую очередь насыщаются более низкокипящими продуктами, в том числе и парами воды. Исходя из этого можно считать, что при температурах обработки образцов 400—450° имеется самая развитая система пор. Это и определяет наибольшее содержание в таких образцах адсорбированной воды.

Следовательно, при нагревании происходят и процессы испарения, и многостадийные процессы деструкции, причем характер и число этих стадий зависят от температуры обработки образца.

В ИК-спектре (рис. 4) исходной отверженной смолы наблюдаются полосы поглощения 790 и 860 см⁻¹, характерные для валентных колебаний Si—CH₃- и Si(CH₃)₂-групп [4, 5]. Интенсивная полоса поглощения в области 1270 см⁻¹ относится к колебаниям метильных групп, связанных с атомом кремния. В области 1000—1200 см⁻¹ имеются две полосы поглощения 1135 и 1045 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям Si—O—Si-связи. Первая из них характерна для Si—O—Si-связи в тетрамерах и более высокомолекулярных образованиях, а вторая указывает на строение пространственно-сшитых структур.

Характер ИК-спектров, так же как дериватограмм и масс-термограмм, меняется у порошкообразных образцов, термообработанных при 400° и выше: уменьшается и исчезает полоса поглощения 860 см⁻¹ и резко снижается интенсивность полосы поглощения 1270 см⁻¹ (та и другая полосы связаны с колебаниями метильных групп при атоме кремния). В области 1000—1200 см⁻¹ вместо двух разрешенных полос поглощения наблюдается одна неразрешенная полоса с максимумом ближе к

045 см⁻¹, относимая к пространственно-сшитым структурам.

Сопоставление всех приведенных данных позволяет заключить, что деструкционные процессы начинаются с температуры обработки 400° и сопровождаются перестройкой силоксанового скелета. Все это приводит к изменению вида и состояния, а также и свойств смол. В результате термо-

обработки образцов при температурах от 600° и выше наряду с процессами отщепления метильных групп, разрушениями и перестройками силоксановой цепи идут и поликонденсационные процессы с участием продуктов деструкции обрамляющих органических групп, что при температурах обработки 700° приводит к образованию, по-видимому, графитоподобных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 2. Блюменфельд А. Б., Фомина Н. И., Коварская Б. М. и др. Деструкция сшитых полиорганосилоксанов. — Пластмассы, 1976, № 2, с. 45. — 3. ГОСТ 10841.1. — 75. — 4. Осипчик В. А., Акутин М. С., Лебедева Е. Д., Дурин В. В., Фролов В. Г. Термоокислительная деструкция ПОС. Пластмассы, 1973, № 9, с. 13. — 5. Плюснина И. И. ИК-спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ, 1967. — 6. Полякова Э. Н., Жердев Ю. В. Масс-

спектрометрическое исследование продуктов деструкции полимерных материалов при больших скоростях нагрева. — В сб.: Науч. тр. МАИ им. С. Орджоникидзе, 1980, с. 30. — 7. Харитонов Н. И., Островский В. В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. Л.: Наука, 1982. — 8. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.

Статья поступила 16 сентября 1983 г.

SUMMARY

Spatially connected polyorganosiloxanes heated under different conditions were studied by a complex of physical and chemical methods (elementary composition determination, derivatography, pyrolytic mass-spectrometry and IR-spectroscopy).

Heating at 400° and higher is shown to result in destruction processes accompanied by methyl groups off-splitting, breaking and reconstruction of siloxane chain. Under heating samples at more than 600° these processes are supplemented by polycondensational ones, resulting in graphit-like structures at 700°.