

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Б. Давыдов, В. А. Валовой, Термическая и термо-  
окислительная деструкция композиций на основе крем-  
нийорганических смол, *ТВТ*, 1964, том 2, выпуск 1, 102–  
108

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru под-  
разумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.83

19 января 2025 г., 06:51:10



УДК 541.6:66.092

## ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СМОЛ

*А. В. Давыдов, В. А. Валовой*

Исследовались явления, происходящие в кремнийорганических полимерах при нагревании их в присутствии кислорода воздуха и в вакууме до температур порядка 900—1100° К, а также устойчивость к нагреванию их смесей с наполнителем (асбестом). Устанавливались весовые потери, изменения в химическом составе полимеров, кинетика выделения газообразных продуктов разложения, в отдельных случаях устанавливался химический состав продуктов деструкции.

В связи с ростом применения пластмасс в установках и приборах, работающих при высоких температурах, поведение полимеров в этих условиях представляет большой интерес.

Имеющиеся литературные данные [1—8] по термической и термоокислительной деструкции полимеров различных классов свидетельствуют о том, что наибольшей стабильностью при повышенных температурах обладают пространственные, «сшитые» полимеры из-за малой подвижности отдельных участков макромолекул и из-за того, что на отрыв каждой молекулярной единицы от полимерной структуры затрачивается значительно больше энергии, чем в случае линейного полимера.

Из применяемых в настоящее время полимерных материалов наибольшей теплостойкостью обладают пластические массы на основе кремнийорганических смол, которые используются в производстве асбо- и стеклопластиков [9—11], в качестве компонентов теплостойких клеев [12—13] и других материалов [14]. В ряде случаев изделия из них могут работать при температурах порядка 1300° К и выше [10, 13].

В большинстве опубликованных работ по исследованию термодеструкции кремнийорганических полимеров изучались процессы, происходящие в температурном интервале от 420 до 620° К (670° К), причем, как правило, ограничивались определением весовых потерь полимеров и изменений химического состава коксовых остатков. В настоящей работе исследовались явления, происходящие в кремнийорганических полимерах при нагреве их до температур порядка 870—1100° К в присутствии кислорода воздуха и в вакууме.

### 1. Термоокислительная деструкция

Образцы смол получали отверждением исходных полимеров при 523° К в течение 3 час, затем они измельчались, помещались в фарфоровые тигли и выдерживались в термошкафу при заданных условиях. В процессе термообработки устанавливались изменения в весе и составе материалов путем периодического взвешивания и отбора проб после охлаждения образцов в эксикаторах над хлористым кальцием. С целью выяснения влияния природы органических радикалов, связанных с атомами кремния, на термостойкость кремнийорганических композиций были определены потери в весе образцов полиметилсилоксановой (ПМС), полиметилфенилсилоксановой (ПМФС) и полифенилсилоксановой (ПФС) смол.

На рис. 1 показана кинетика потерь в весе указанных смол при температурах нагревания 620—870° К. Для сравнения стабильности различных смол расчет весовых потерь производится на органическую часть полимера  $\Delta W = (P/g) \cdot 100$ , где  $P$  — потеря в весе образца полимера (вес. ч.),  $g$  — органическая часть макромолекулы (вес. ч.).

Приведенные данные показывают, что смолы ПМФС\* и ПФС имеют достаточно высокую устойчивость при температуре порядка 620° К; заметную деструкцию указанные смолы начинают претерпевать при температурах выше 670° К. При 620° К степень разложения для них весьма

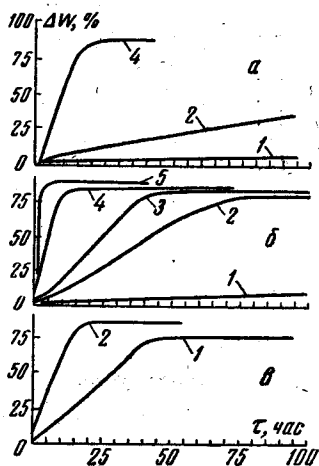


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика термоокислительной деструкции смол

а — ПФС; б — ПМФС; в — ПМС. 1 — 623° К; 2 — 673° К; 3 — 723° К; 4 — 773° К; 5 — 873° К

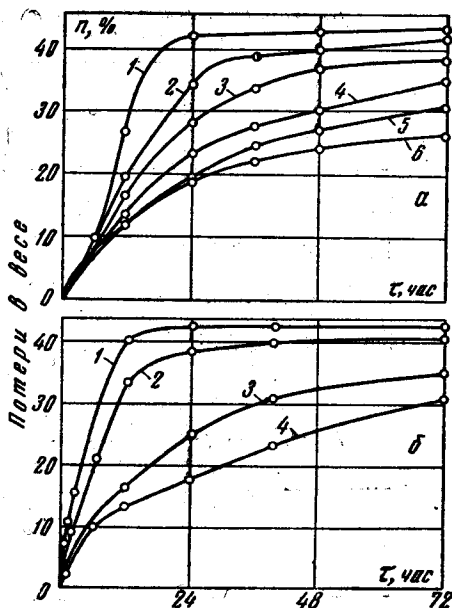


Рис. 2

Рис. 2. Влияние добавок асбеста на термоокислительную деструкцию ПМФС-смолы

а — при 723° К; 1 — ПМФС; 2 — ПМФС + Асб. (1 : 0,1); 3 — ПМФС + Асб. (1 : 0,2); 4 — ПМФС + Асб. (1 : 0,4); 5 — ПМФС + Асб. (1 : 0,75); 6 — ПМФС (1 : 1). б — при 773° К. 1 — ПМФС; 2 — ПМФС + Асб. (1 : 0,1); 3 — ПМФС + Асб. (1 : 0,4); 4 — ПМФС + Асб. (1 : 0,75)

незначительна, в то время как для смолы ПМС указанная температура является, очевидно, предельной: воздействие ее в течение около 50 час приводит к весьма глубокому разрушению полимера.

Как установлено [13, 15], различные наполнители могут вступать во взаимодействие со связующим с образованием сополимерных структур с высокой теплостойкостью и термостабильностью. С целью изучения влияния наполнителя (асбеста) на термоокислительную устойчивость кремнийорганических композиций к смоле ПМФС добавлялся специально обработанный (механически и термически) хризотилловый асбест М-5-60.

Согласно [16], между функциональными группами смолы и оксигруппами асбеста может осуществляться реакция взаимодействия, завершающаяся возникновением неорганог-элементоорганических структур. Следует ожидать, что указанное структурообразование скажется положительно на термической устойчивости кремнийорганических композиций. На графиках рис. 2 показано влияние содержания асбеста в композициях

\* Смолы ПМФС, обладающая лучшими физико-механическими свойствами и нашедшая разнообразное применение в технике, обследовалась нами в большем объеме по сравнению с другими смолами.

на скорость и степень деструкции при 723 и 773° К. Одновременно определялись изменения в составе коксовых остатков в процессе термоокислительной деструкции. В табл. 1 и 2 приводятся результаты элементарного анализа исследуемых композиций.

Данные графиков рис. 2, а также табл. 1 и 2 показывают, что введение асбеста в состав кремнийорганической смолы стабилизирует процессы тер-

Таблица 1

*Изменение химического состава коксовых остатков в процессе термоокислительной деструкции при 723° К*

Композиция	Анализы	Время термообработки (час)			
		0	1	4	12
ПМФС	С	48,0	48,8	42,9	34,9
	Н	4,25	4,45	3,66	3,2
ПМФС + 0,3 Асб.	С	46,5	45,5	43,1	40,0
	Н	4,44	4,40	4,7	3,9
ПМФС + 0,5 Асб.	С	45,0	42,7	—	39,8
	Н	4,7	4,5	—	4,35
ПМФС + 0,75 Асб.	С	46,5	43,1	45,0	39,7
	Н	5,2	5,0	3,89	4,52

Таблица 2

*Изменение химического состава коксовых остатков в процессе термоокислительной деструкции при 723° К*

Композиция	Анализы	Время термообработки (час)			
		0	1	4	12
ПМФС	С	48,0	6,3	0,67	0,65
	Н	8,25	1,12	0,65	0,7
ПМФС + 0,3 Асб.	С	46,5	9,0	2,6	2,1
	Н	4,44	1,43	0,97	1,23
ПМФС + 0,5 Асб.	С	45,0	9,68	2,63	1,12
	Н	4,72	1,73	1,17	1,49
ПМФС + 0,75 Асб.	С	46,5	11,3	2,36	—
	Н	5,08	1,62	1,62	—

моокислительной деструкции композиций и проявляется в замедлении разложения и уменьшении весовых потерь. Следует указать также, что наибольший эффект от введения в композиции асбеста был получен для полиметилфенилсилоксановой смолы, наименьший — для полиметилсилоксановой.

## 2. Термическая деструкция

Термическая деструкция кремнийорганических композиций осуществлялась в специально разработанной вакуумной установке, схема которой приведена на рис. 3. Эксперимент проводился следующим образом. Нанеска измельченной композиции в кварцевом стаканчике 1 помещалась в термобирку 2, после чего включались насосы 10 и 9 и в системе создавался вакуум порядка  $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  н/м<sup>2</sup>. Вакуумирование продолжалось в течение 1—1,5 час, после чего система отключалась и с помощью трубчатой электропечи 3 осуществлялся нагрев термобирки. Температура нагрева контролировалась с помощью термопары. Изменение давления в системе за счет выделения газообразных продуктов разложения определялось по показаниям ртутного и лампового вакуумметров 4 и 8. Таким образом, кинетику выделения газообразных продуктов можно было устанавливать, не прерывая течения процесса деструкции. Продукты деструкции улавливались в азотных ловушках 6.

Так как при 620—720° К для установления кинетики терморазложения в вакууме требовалось сравнительно длительное нагревание, то оценка стабильности композиций проводилась при нагревании до более высоких температур (1020—1070° К). Для этого в цепь нагревающего элемента включался прибор-регулятор (на схеме не показан), который позволял

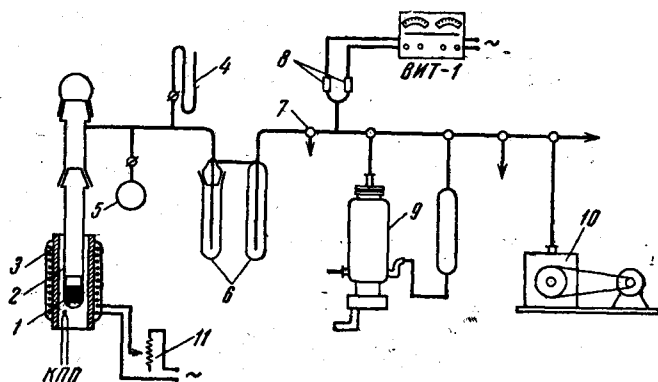


Рис. 3. Вакуумная установка для определения процессов и продуктов отверждения и деструкции полимеров

1 — стаканчик с образцом; 2 — кварцевая пробирка; 3 — трубчатая электропечь; 4 — ртутный вакуумметр; 5 — тарировочная колба; 6 — ловушка для продуктов деструкции; 7 — край для отбора газообразных продуктов; 8 — лампы вакуумметра ВИТ-1; 9 — диффузионный вакуум-насос ММ-40А; 10 — форвакуумный насос ВН-461; 11 — автотрансформатор; 12 — термopара

осуществлять постепенный нагрев исследуемого образца с любой заданной скоростью. В табл. 3 приведены результаты, полученные при нагреве композиций на основе ПМФС с постоянной скоростью (3 град/мин).

Таблица 3

Зависимость количества газообразных продуктов термического разложения кремнийорганических композиций от температуры обработки

Температура нагрева, °К	ПМФС	ПМФС + 0,3 Асб.	ПМФС + 0,4 Асб.	ПМФС + 0,3 Асб.
	V · 10 <sup>-4</sup> , м <sup>3</sup> /н			
573	0	0	1,4	0
623	0	1,4	2,8	—
673	1,4	3,5	6,2	—
723	2,8	9,1	12,5	5,6
773	14	52	19,5	10,5
823	46	04,5	47,5	29,4
873	79,5	28,5	—	54,5
923	140	125	10,9	105
973	190	188	182	182
1023	244	—	250	226
1073	349	312	287	263

Объем газообразных продуктов, приведенный к нормальным условиям, подсчитывался на основании данных манометрических измерений по формуле

$$V = \frac{p V_{\text{сист}}}{p_0}$$

где V — объем газообразных продуктов на 1 н смолы, м<sup>3</sup>/н; p — давление газообразных продуктов в системе; p<sub>0</sub> — нормальное давление; V<sub>сист</sub> —

объем системы при температуре опыта,  $m^3$ ;  $n$  — вес смолы в навеске исследуемой композиции,  $n$ .

Из приведенных данных видно, что смола ПМФС сохраняет свою стабильность до температур порядка  $600^\circ K$ , заметная термическая деструкция начинается при  $770^\circ K$  и выше. Композиции, содержавшие в своем составе асбест, начинали разрушаться при более низких температурах, чем чистая смола ПМФС, однако максимальная степень деструкции для них была значительно меньше. Начальная, несколько повышенная скорость деструкции композиций с наполнителем, по всей вероятности, вызвана катализирующим действием асбеста, имеющего слабощелочную реакцию; замедление деструкции и снижение ее степени на последующих стадиях обработки обусловлено указанными выше процессами структурообразования.

### 3. Продукты термической деструкции

Были предприняты попытки установить природу продуктов термического разложения полимеров, составляющих основу кремнийорганических композиций. В качестве методов идентификации были выбраны ИК-анализ и масс-спектроскопические определения.

Опыты по ИК-анализу проводились с использованием описанной выше вакуумной установки. Объектами исследования были газообразные и конденсированные продукты, собранные в азотных ловушках, а также бензольные экстракты коксовых остатков. Газообразные продукты после размораживания отбирались с помощью газовых кювет; конденсированные продукты анализировались после предварительного таблетирования с бромистым калием. Результаты анализов приведены в табл. 4.

Изучение продуктов деструкции кремнийорганических смол масс-спектрометрическим методом в условиях, аналогичных или близких к условиям наших опытов, не производилось [18].

Таблица 4

Результаты ИК-анализа продуктов термической деструкции смол ПМС и ПМФС

Исследуемый образец	Призма в приборе ИКС-11	Частоты поглощения $\nu$ , $cm^{-1}$	Вероятное вещество [17].
Газообразные продукты деструкции смолы ПМС	LiF	2986	CH <sub>3</sub> — (этан)
		2878	
		2946	
Конденсированные продукты деструкции смолы ПМС	LiF	Интенсивная полоса поглощения 892—1026	Si — O — Si (тример или сильно напряженные пространственные циклы)
		1303	
		910	
		950	
		918	
		939	
Экстракт из коксового остатка смолы ПМС	NaCl	941	CH <sub>3</sub> — Si — Продукты не идентифицированы Si — O — Si
		1031	
		1298	
		2990	
		2954	
		3125	
		3063	
3078			
Газообразные продукты смолы ПМФС	LiF	772	CH <sub>2</sub> — CH <sub>3</sub> —  Бензол и другие ароматические соединения
		788	
		1025	
		772	
		788	
		1025	
Экстракт из коксового остатка смолы ПМФС	NaCl	772	Si — O — Si (тример)
		788	
		1025	

Регистрируемые положительные ионы могут образовываться при ионизации осколков термического разложения полимера, а также при диссоциативной ионизации, часто сопровождаемой рекомбинацией ионов и миграцией атомов водорода в электронной пушке масс-спектрометра. Благодаря снижению энергии электронов удалось исключить большинство ионов, полученных в результате вторичных процессов. Стабилизированный обогрев напускной системы к прибору МИ-1305 (рис. 4) позволял анализировать смеси, кипящие при  $133,322 \text{ н/м}^2$  до  $520^\circ \text{ К}$ . Чувствительность определений составляла  $0,01\%$  (объемных). Ампула с образцом помещалась в трубчатую печь, температура которой регулировалась до  $1070^\circ \text{ К}$ .

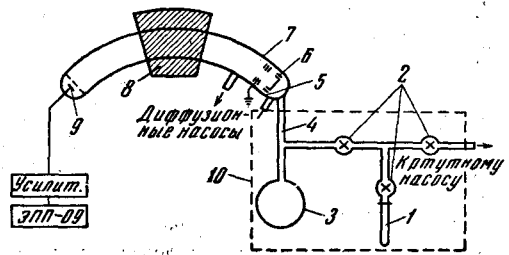


Рис. 4. Блок-схема масс-спектрометра

1 — ампула; 2 — сильфонный вентиль; 3 — резервуар; 4 — нагреватель; 5 — катод; 6 — ионизационная камера масс-спектрометра; 7 — ионно-оптическая система; 8 — магнитное поле; 9 — коллектор; 10 — термостат

На рис. 5 показаны масс-спектры продуктов деструкции ПМФС- и ПМС-смола. Для метана приведена 15-я линия, свободная от фонового наложения. Сложность корреляции спектра (рис. 5, б) со строением осколков объясняется, вероятно, наличием короткоживущих ионов с ненасыщенными связями, поэтому в тех случаях, где интерпретация не может проводиться однозначно, даны только массы. На рис. 5, а, б до 78 массы интенсивности даны с учетом чувствительностей прибора к указанным ионам и имеющихся литературных данных [19].

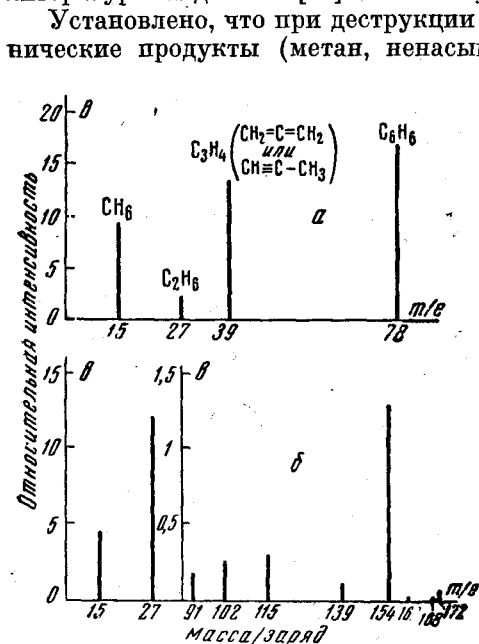


Рис. 5. Масс-спектрограмма продуктов деструкции смол  
а — ПМФС; б — ПМС

Установлено, что при деструкции ПМФС-смола образуются лишь органические продукты (метан, ненасыщенные соединения, бензол) без заметного количества силиконовых производных. При деструкции ПМС-смола процесс терморазложения протекает значительно глубже, затрагивая основные силиконовые цепи: обнаружено большое количество производных кремния, переходящих в газовую фазу.

При введении в композиции асбеста последний, очевидно, может вступать во взаимодействие с макромолекулярными осколками за счет рекомбинации их химических связей, освобождающихся при отщеплении органических радикалов. Естественно, что в этом случае сохранность основных силиконовых цепей полимера должна во многом определять возможность стабилизации композиций, что, очевидно, и наблюдается при использовании смолы ПМФС.

Авторы приносят благодарность Л. А. Дорошиной, выполнившей анализ элементарного состава коксовых остатков, и Ю. В. Жердеву, принимавшему участие в разработке установки и проводившему ИК-анализ.

Москва

Поступила в редакцию  
3 VII 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. Oakes, R. B. Richards, J. Chem. Soc., 2929, 71, 1949.
2. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров. Изд-во иностр. лит., 1959.
3. М. Б. Нейман, Л. И. Голубенкова, Б. М. Коверская. Исследование термической деструкции конденсационных смол. Высокомолек. соед., 1, № 10, 1531, 1959.
4. Термическая деструкция полимеров, как функция молекулярной структуры. Research, 222, 1955.
5. Образование стабильных свободных радикалов в процессе отверждения и термической деструкции фенольно-формальдегидных смол. Высокомолек. соед., 2, № 8, 1167, 1960.
6. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. Хим. пром-сть, № 6, 329, 1955.
7. C. W. Lewis, J. Polymer Sci., 37, № 132, 425, 1952.
8. К. А. Андрианов, Термоокислительная и гидролитическая стабильность полимеров с неорганическими цепями молекул. Пластические массы, № 12, 23, 1962.
9. N. E. Wahl, SAE J., 67, № 11, 54, 1959.
10. D. V. Rosato, Brit. Plast., 31, № 11, 452, 1958.
11. Modern Plastics, 38, № 2, 135 сл., 1960.
12. Aviation week, 73, № 3—4, 54, 1960.
13. З. Г. Иванова, А. Б. Давыдов, Теплоустойкие кремнийорганические клеи ВК-2 и ВК-6. Пластические массы, № 4, 37, 1963.
14. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Неметаллические материалы и их применение в авиационной промышленности, Оборонгиз, 1958.
15. В. В. Каршак, К. К. Мозгова, Неорганические высокомолекулярные соединения. Успехи химии, 28, вып. 1, 1959.
16. А. Б. Давыдов, З. Г. Иванова, Образование неорганогенноорганических структур в клеевых композициях с применением асбеста. Хим. пром-сть, № 5, 44, 1961.
17. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул. Изд-во иностр. лит., 1957.
18. B. J. Veunon. Mass-spectroscopy and its application, N. Y., 1960.
19. Catod of mass spectral Date 1952—1958. Pittsburg.