

**СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОТВЕРЖДЕННЫХ
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ С МЕТИЛЬНЫМИ И ФЕНИЛЬНЫМИ
БОКОВЫМИ ГРУППАМИ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 20 - 1000°C**
Глебова И.Б.¹, Уголков В.Л.², Шилова О.А.³ Email: Glebova1153@scientifictext.ru

¹Глебова Ирина Борисовна – младший научный сотрудник,
лаборатория строения и свойств стекла;

²Уголков Валерий Леонидович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
лаборатория исследования наноструктур,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской Академии наук;

³Шилова Ольга Алексеевна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией,
лаборатория неорганического синтеза,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской Академии наук,
кафедра химии, физики и биологии наноразмерного состояния,
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),
кафедра наноматериалов и нанотехнологии для электроники,
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
г. Санкт-Петербург

Аннотация: методами малоуглового и широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей и термического анализа исследованы структурные превращения в температурном интервале 20 - 1000°C полиорганосилоксанов с метильными и фенильными боковыми группами, предварительно отвержденных при 200°C. Показано влияние метильных и фенильных групп на гомогенность структуры, ее уплотнение и разрыхление при температурной термообработке. Для органосилоксанов характерна термическая стабильность вплоть до температур 350 - 400°C. Наиболее термически стабильными является полидиметилфенилсилоксаны и их смеси с полифенилсилоксанами.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, широкоугловое рассеяние рентгеновских лучей, термический анализ, полисилоксаны.

**STRUCTURAL AND THERMAL TRANSFORMATIONS OF CURVED
POLYORGANESILOXANES WITH METHYL AND PHENYL SIDE GROUPS IN A
TEMPERATURE INTERVAL OF 20 - 1000°C**
Glebova I.B.¹, Ugolkov V.L.², Shilova O.A.³

¹Glebova Irina Borisovna - Junior Researcher,
LABORATORY OF THE STRAW AND GLASS STACK;

²Ugolkov Valeriy Leonidovich - PhD in tech., Senior Researcher employee,
LABORATORY OF THE NANOSTRUCTURE,

FEDERAL STATE BUDGETARY INSTITUTION OF SCIENCE OF THE ORDER OF THE RED BANNER OF LABOR.
INSTITUTE OF CHEMISTRY OF SILICATES. I.V. GREBENSHCHIKOV RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES;

³Shilova Olga Alekseevna - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory,
LABORATORY OF THE NONORGANIC SYNTHESIS,
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY, RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, PHYSICS AND BIOLOGY OF NANOMETER STATE,
ST. PETERSBURG STATE INSTITUTE OF TECHNOLOGY (TECHNICAL UNIVERSITY),
DEPARTMENT OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY FOR ELECTRONICS,
ST. PETERSBURG ELECTROTECHNICAL UNIVERSITY "LETI",
ST. PETERSBURG

Abstract: structural transformations of polyorganosiloxanes with methyl and phenyl side groups previously cured at 200°C were investigated in the temperature range of 20 – 1000°C using small-angle and wide-angle X-ray scattering (SAXS and WAXS), as well as thermal analysis. The effect of methyl and phenyl groups on the structure homogeneity, its density during temperature thermal processing is shown. Thermal stability is typical for organosiloxanes up to temperature 350 - 400°C. The most thermally stable is polydimethylphenylsiloxanes and their mixtures with polyphenylsiloxanes.

Keywords: SAXS, WAXS, TA, polysiloxanes.

Полиорганосилоксаны уже много десятилетий успешно используются при решении большого количества технических задач. Интерес к ним не пропадает благодаря многим присущим им технически ценным свойствам: химическая инертность, термостойкость, атмосферо- и влагостойкость, хорошие электроизоляционные свойства, стойкость по отношению к биодеструкторам (бактерии, грибы) [1]. Высокая энергия и ионный характер силоксановой связи обуславливают термическую стабильность силоксанов. Свернутая структура силоксановой молекулы с «горчащими наружу» метильными и фенильными группами определяет слабое межмолекулярное взаимодействие. Следствием этого являются относительно низкие вязкость и поверхностное натяжение, высокая гидрофобность.

Представляет интерес проследить, какие структурные и термические превращения происходят с полиорганосилоксанами в зависимости от наличия метильных или фенильных боковых групп при нагреве в температурном интервале 20-1000°C. Весьма информативными методами исследования структуры полимеров являются термический анализ и рентгеновское рассеяние под малыми (SAXS) и большими углами (WAXS) [1-9].

Целью настоящей работы было изучение эволюции структуры и свойств полиорганосилоксанов в процессе нагрева в зависимости от строения боковых групп основной цепи.

Были изучены следующие полиорганосилоксаны:

I. Полифенилсилоксан (ПФС), $[\text{PhSiO}_{1,5}]_m [\text{PhSi}(\text{OH})_3]_{n-m} [\text{Me}_2\text{SiO}]_n * 0.04$.

II. Полидиметилфенилсилоксан (ПДМФС) $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{1.37} [\text{Me}_2\text{SiO}]_n * 0.04$.

III. Полидиметил(метилфенил)фенилсилоксан (ПДМ(МФ)ФС), $\{[\text{PhSiO}_{1,5}] [\text{MePhSiO}]_{0.5} [\text{Me}_2\text{SiO}]_{0.5}\}_n$.

IV. Полидиметилсилоксан (ПДМС IV), $\{[\text{Me}_2\text{SiO}]_{0.5}\}_n$, высокомолекулярный.

V. Полидиметилсилоксан (ПДМС V), $\{[\text{Me}_2\text{SiO}]_{0.5}\}_n$, низкомолекулярный.

VI. Смесь I и II полимеров.

Структура полиорганосилоксанов исследовалась методами SAXS и WAXS. Полимеры предварительно отверждались при температуре 200° в течение 15 часов. Дифрактограммы в области больших углов были получены на установке «RIGAKA» при комнатной температуре. Для исследования отвержденные полимеры нагревались в муфельной печи при температуре от 20 до 600°C с шагом в 50 градусов.

Измерения рассеяния полиорганосилоксанами в области малых углов проводились на малоугловой рентгеновской установке с использованием CuK_α излучения. Интенсивность SAXS измерялась при углах рассеяния от 7' до 400' - 500'. Кривые SAXS были сняты с отвержденных образцов полимеров при нагреве, осуществляемом непосредственно *in situ* в камере прибора при постепенном нарастании температуры нагрева с шагом 50-100°C.

Для проведения термического анализа использовался дифференциальный сканирующий калориметр STA – 429 (NETZSCH). Навески полимеров составляли 5 мг. Исследования проводились в атмосфере воздуха при нагреве в интервале температур 20° – 1000°C. Скорость нагрева составляла 10 град./мин.

Как показали исследования SAXS, интенсивность рентгеновского рассеяния для всех отвержденных полимеров в процессе исследования при комнатной температуре, кроме ПДМС IV, остается постоянной практически во всем диапазоне малых углов до начала вклада в рассеяние под большими углами. Это свидетельствует о том, что при комнатной температуре все исследованные полимеры обладают гомогенной структурой, кроме ПДМС IV. Для кривой SAXS ПДМС IV характерно значительное возрастание интенсивности рассеяния в области малых углов, что свидетельствует о наличии большого количества областей неоднородности, что является проявлением гетерогенной структуры этого полимера.

При повышении температуры до 400-450°C интенсивность увеличивается во всем интервале углов рассеяния для всех полимеров, а характер кривых практически не изменяется. Интересно отметить, что для всех полимеров при более высоких температурах (450-550°C) интенсивность при больших углах на кривых SAXS уменьшается, а при малых увеличивается. Такое изменение угловой зависимости интенсивности SAXS можно объяснить появлением значительного количества областей неоднородности. При температурах выше 450-500°C рост интенсивности SAXS уменьшается во всем диапазоне углов. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 600°C эта тенденция к уменьшению пропадает. Это говорит об окончании процессов структурирования и о возможном начале процессов деструкции.

Дифракционные кривые рассеяния под большими углами свидетельствуют об аморфной структуре всех указанных выше полимеров. На кривых WAXS наблюдается один или два максимума в зависимости от боковых групп полимера. Дифракционные кривые полисилоксана с метильными боковыми группами содержат один дифракционный максимум. Для полисилоксанов с фенильными или одновременно с фенильными и метильными боковыми группами наблюдается два максимума. Первый максимум связан с межмолекулярными интерференционными эффектами, а второй – с внутримолекулярными эффектами. По-видимому, первый максимум можно отнести за счет упорядоченного расположения фенильных колец (для полимеров, содержащих фенильные группы). Второй максимум типичен для большинства

аморфных полимеров и отражает ближнюю упорядоченность отрезков молекулярных фрагментов на молекулярном уровне. Положение максимумов отражено в таблице 1.

Таблица 1. Положение максимумов первого и второго аморфных гало полисилоксанов при комнатной температуре

Полимер	1-ый максимум		2-ой максимум	
	2 θ (град.)	d _{1max} (Å)	2 θ (град.)	d _{2max} (Å)
ПФС	7.67	13.61	18.84	5.60
ПДМФС	8.88	11.48	19.38	5.46
ПДМ(МФ)ФС	9.48	12.07	19.59	5.38
ПДМС	12.08	7.32	-	-
ПФС + ПДМФС	8.71	12.07	19.15	5.51

где d_{1max} и d_{2max} – межцепные и межмолекулярные расстояния, соответствующие максимумам.

Из таблицы 1 видно, что при комнатных температурах наименьшее значение положения межцепных расстояний первого аморфного гало (d_{1max}) относится к полимеру, содержащему только метильные боковые группы, а наибольшее – к полимеру, содержащему только фенильные боковые группы. Полимеры с и теми и другими группами имеют промежуточные значения d_{1max}. Для смеси также наблюдается промежуточное значение d_{1max}. Значения d_{2max} для всех полимеров с повышением температуры меняются незначительно.

Как известно, повышение температуры при отсутствии фазовых переходов рекристаллизационных процессов сопровождается уменьшением интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов, полученных от кристаллических веществ. При этом увеличивается диффузионное рассеяние. Аналогичные изменения наблюдаются обычно на рентгенограммах большинства аморфных веществ, в том числе аморфных полимеров и расплавов кристаллических полимеров: при повышении температуры интенсивности аморфных гало уменьшаются, а ширина их растет [7].

В том числе, предпринимались попытки исследовать структурные превращения в кремнийорганических полимерах (полифенилсилсесквиоксан, полихлорфенилсилсесквиоксан, кристаллический полифенилсилоксан и др.) при повышенных температурах. Д.Я. Цванкин с соавторами [7] обнаружил новое аномальное явление, заключающееся в том, что интенсивность и интегральная интенсивность основного дифракционного максимума ряда аморфных кремнийорганических полимеров при повышении температуры существенно возрастает. Наши исследования также показали рост интенсивности основного дифракционного максимума при повышении температуры до 500-550°C.

В области температур от 20 до 250°C для полимеров, содержащих метильные группы, наблюдается уплотнение матрицы. При повышении температуры от 200°C до 550°C наблюдается заметное её разрыхление. По-видимому, эти явления могут быть объяснены тем, что из двух конкурирующих процессов, происходящих при нагревании полиорганосилоксанов, (тепловое расширение и уплотнение структуры с температурой), преобладает первое. При температуре 550°C наблюдается резкое уменьшение значений d_{1max}, что соответствует интенсивной деструкции полимера.

В таблице 2 представлены температуры начала деструкции, начала стадии интенсивной деструкции и ее окончания.

Таблица 2. Термические характеристики полиорганосилоксанов

Полимер	Tн°C	Tнид°C	Tк	Потеря веса %
I	240	570	710	19,95
II	300	542	700	40,98
III	300	510	860	31,42
IV	300	350	560	35,80
V	320	380	500	55,30
VI (I+II)	380	593	710	41,43

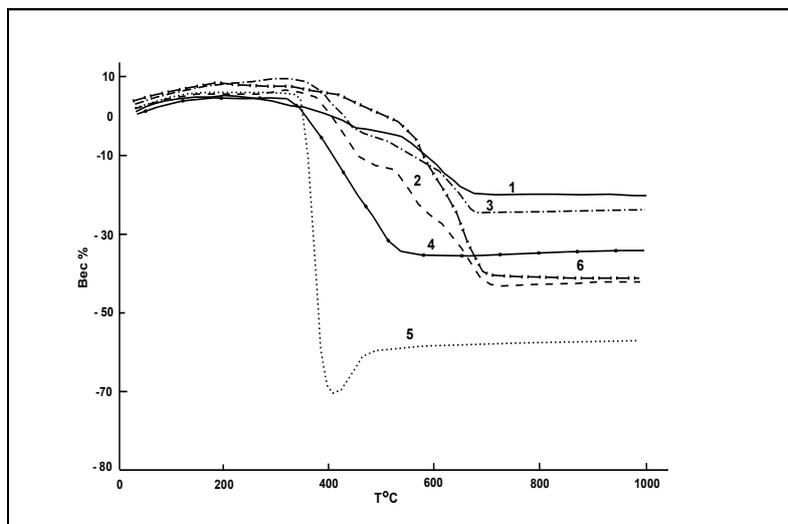
Tн – температура начала деструкции

Tнид – температура начала интенсивной деструкции

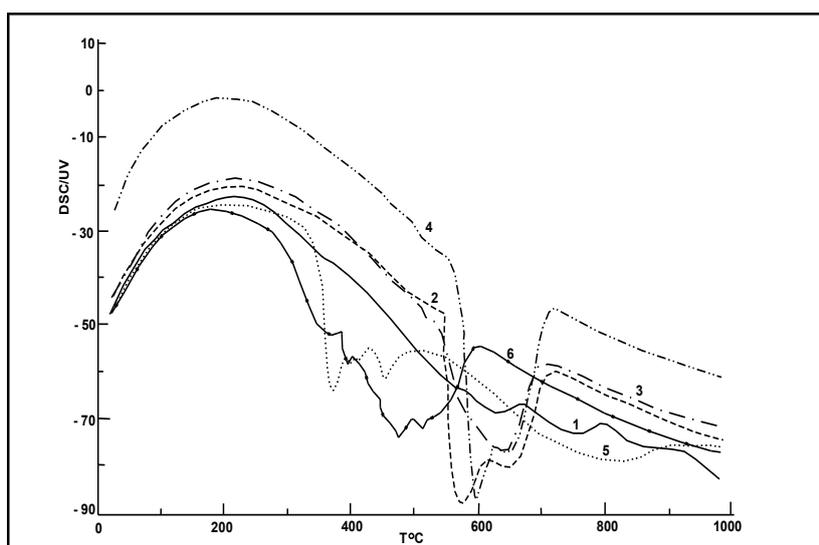
Tк – температура конца деструкции.

Из таблицы 2 видно, что температура начала интенсивной деструкции, Tнид, выше для полимера с фенильными группами. Замещение метильных групп фенильными сдвигает Tнид к большим температурам, что соответствует его большей термостойкости. Потеря массы, по величине которой также можно судить в общем случае о термостойкости полимеров у ПФС значительно меньше, чем у ПДМС (IV, V). (рис.1а) Характер деструктивных превращений совершенно разный для ПДМС,

П(Д)МФС и ПФС. Окислительная деструкция ПДМС проходит в гораздо меньшем интервале температур с одним этапом и с большей потерей массы, чем окислительная деструкция ПФС, которая протекает в широком интервале температур в три этапа (рис. 1б) Полисилоксаны с наличием одновременно и метильных, и фенильных групп занимают промежуточное положение.



a



б

Рис. 1. TG (а) и DTA (б) полиорганосилоксанов: 1 – ПФС; 2 – ПДМФС (II); 3 – ПДМФС (III); 4 – ПДМС (IV); 5 – ПДМС (V); 6 – смесь I и II

Как видно из рис. 1, все полисилоксаны являются термостабильными. Температуры их эксплуатации могут достигать 350-400°C.

Таким образом, кривые интенсивности SAXS исследованных полимеров свидетельствуют о гомогенной структуре всех образцов, кроме четвертого ПДМС. Из данных SAXS следует наличие отчетливо выраженной гетерогенной структуры этого уже полимера при комнатной температуре. В области 20–200°C для полиорганосилоксанов повышение температуры сопровождается некоторым уплотнением их структуры. Далее с ростом температуры в области 400-550°C наблюдается увеличение интенсивности и разрыхление структуры, причем у ПДМС (IV) разрыхление происходит значительно быстрее, чем у полисилоксанов, содержащих фенильные боковые группы. Все полисилоксаны являются аморфными с двумя максимумами на дифрактограммах для полимеров, содержащих фенильные и одновременно фенильные и метильные боковые группы, и одним максимумом при наличии у полимеров только метильных групп. Интенсивность WAXS при температурах до 550°C увеличивается, что характерно для полисилаксанов. Полисилоксаны, одновременно содержащие метильные и фенильные боковые группы, имеют промежуточные значения положения максимумов при переходе от ПФС до ПДМС. Характер и количественные характеристики деструктивных превращений – совершенно разные

для ПМФС и ПДМС. Исходя из данных о начале интенсивной деструкции, к наиболее термостойким можно отнести ПМФС. Все полисилоксаны являются термостабильными. Они пригодны для применения при температурах в диапазоне ~350- 400°C.

Список литературы / References

1. *Eduok U., Faye O., Szpunar J.* Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // *Progress in Organic Coatings*. 2017. V. 111. P. 124–163.
2. *Glebova Irina B. and Ugolkov Valery L.* SAXS and WAXS Investigations and Thermal Analysis of Structural Transformation of Polyorganosiloxane and of the Systems of Polyorganosiloxane – Silicate and Polyorganosiloxane – Oxide within the Temperature Range from 20°C to 600°C // *SMART NANOCOMPOSITES*, 2017. 8 (1). Pp. 33-41.
3. *Wim Bras, Lewis J. Fetters.* Crystallization of a weakly segregated polyolefin diblock copolymer // *Macromolecules*, 1995. 28 (14). Pp. 4932–493.
4. *Lovell R., Mitchell G.R., Windle A.H.* Wide-angle X-ray scattering study of structural parameters in non-crystalline polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1979. 68., Pp. 46-57.
5. *Nakatani A.I., Cnen W., Schmidt R.G., Gordon G.V., Han C.C.* Chain demensions in polysilicate-filled poly(demethyl siloxane) // *Polymer* 2001,42 (8). Pp. 3309-3954.
6. *Yang M.H., Huang W.J., Chien T.C., Chen C.M., Chang H.Y., Chang Y.S., Chou C.* Synthesis and thermal properties of diphenylsiloxane block copolymers // *Polymer*, 2001. 42 (21). Pp. 8841-8846.
7. *Yang B., Manthiram A.* Comparison of the small angle X-ray scattering study of sulfonated poly(etheretherketone) and nafion membranes for direct methanol fuel cells. // *J. Polym. Sci.*, 2006. 153 (1), Pp. 29-35.
8. *Цванкин Д.Я., Левин В.Ю., Папков В.С. и др.* Новый вид температурных изменений рентгеновской дифракции от ряда полимеров // *Высокомолекулярные соединения. Т. (А) XXI. № 9, 1979. Стр. 2126-2132.*
9. *Станкевич В.Г., Свечников Н.Ю., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Соменков В.А., Суханов Л.П., Колбасов Б.Н., Лебедев А.М., Грашин С.А., Меньшиков К.А.* Обнаружение наноструктурных элементов в толстых гомогенных углеводородных плёнках, осаждённых при плазменных разрядах в токамаке т-10. // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*, 2012. Вып. 3. Стр. 19-26.