

*Діана Ставична, Оскар Кіанторє*

## КІЛЬКІСНІ ПАРАМЕТРИ ТЕРМООКСИДАЦІЙНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ ПОЛІДИМЕТИЛСИЛОКСАНУ

### Вступ

Однією з важливих властивостей поліорганосилоксанів є їх висока термічна стабільність, яка обумовлена полісилоксановим скелетом. Область робочих температур полідиметилсилоксану (ПМС) лежить в межах від  $-70$  до  $+180$  °С, завдяки чому ПМС є досить поширеним полімером і є об'єктом численних досліджень.

У ПМС метильні групи обертаються з незвичайною легкістю навколо зв'язків Si—C, навіть при  $-198$  °С. Таке обертання метильних груп є однією із причин збільшення відстаней між макроланцюгами і ослабленої міжмолекулярної взаємодії в ПМС. Наслідком легкості обертання метильних груп є великий молярний об'єм і низька густина енергії когезії. І саме значно нижча густина енергії когезії ПМС порівняно з іншими полімерами обумовлює такі його властивості, як порівняно невисока температура кипіння, мала теплота випаровування, невеликий поверхневий натяг, велика стискуваність, низька діелектрична проникність у рідкому стані, а також невелика теплота плавлення і помірна адгезія[2, с.5].

Окислення ПМС зазвичай спостерігають за поглинанням кисню, яке носить автокаталітичний характер і починається після індукційного періоду, який зменшується з підвищенням температури. Заміщення метильних груп в ПМС іншими групами значною мірою впливає на швидкості термоокислення[2, с.5].

Заміщення атомів кисню в основному ланцюгу алкеновими групами різко прискорює термоокислення. У полімерному залишку в міру окислення зменшується відношення C:Si і збільшується відношення H:C. Одним з основних продуктів термоокислення ПМС і його співполімерів є формальдегід[1, с.571]. Для повного розуміння особливостей процесу окислення ПМС необхідно знати кінетичні параметри окремих стадій (ініціювання, продовження ланцюга, розгалуження і обрив ланцюга). Ініціювання ланцюгів при окисленні ПМС відбувається не за бімолекулярною чи тримолекулярною реакцією молекул кисню з молекулами ПМС, як в випадку з вуглеводнями, а внаслідок дисоціації зв'язку Si-C. При температурі близько 250 С, як показує експеримент, окислення переходить із кінетичної в дифузійну область, і його швидкість визначається швидкістю транспортування кисню в ПМС. За таких умов окислення відбувається, очевидно, головним чином на границі розділення фаз.

Метою даної роботи був розрахунок параметрів деградації на протязі процесу витримки полімеру у жорстких термічних умовах. За допомогою програмного моделювання визначено концентрації розривів та зшивок на певних інтервалах часу та показано характер змін, які супроводжують процес старіння полідиметилсилоксану.

### Експериментальна частина

Зразки ПМС витримувалися до 1250 год. при 200 °С в стандартній атмосфері і аналізувалися гелі-хроматографічною системою [5, с.67]. В якості розчинника було використано тетрагідрофуран, концентрація розчину - 0,2 %.

Результатом кількісного аналізу були молекулярно-масові розподіли вихідного і деградованого полімеру, за якими було розраховано значення концентрацій розривів та зшивок макромолекул протягом процесу витримки. Обробка експериментальних даних базувалася на моделюванні змін ММР з використанням спеціально розробленої програми DegraSim6. Поданий метод визначення параметрів деградації дає надійні результати і задовольняє вимоги, поставлені до розрахунків подібного характеру [3, с.5; 4, с.216; 6, с.279].

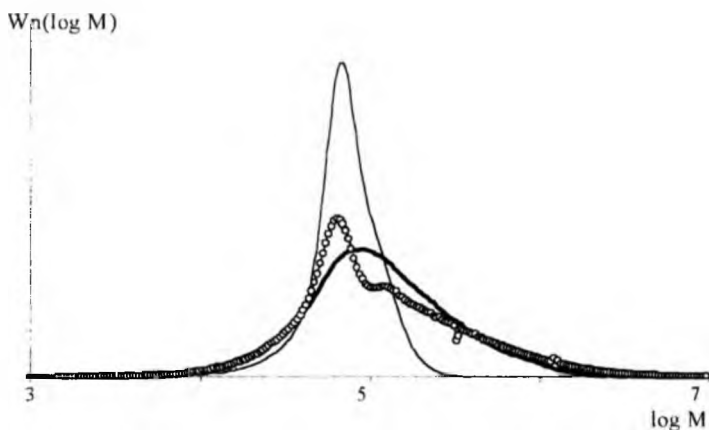


Рис. 1. Молекулярно-масові розподіли полідиметилсилоксану:  
— початковий; — деградований; oooooo модель

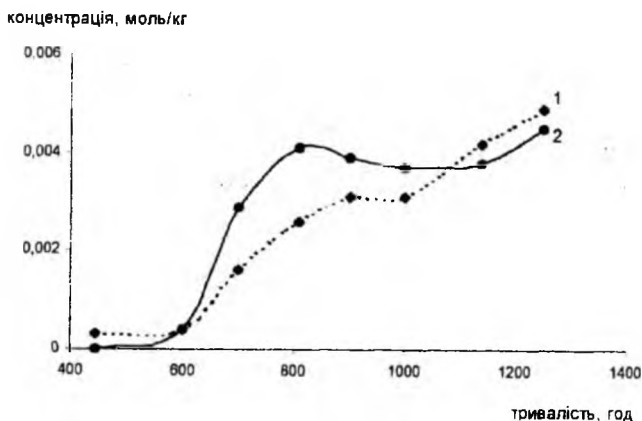


Рис. 2. Залежність концентрації зшивок (1) та розривів (2) макромолекул від тривалості опромінювання

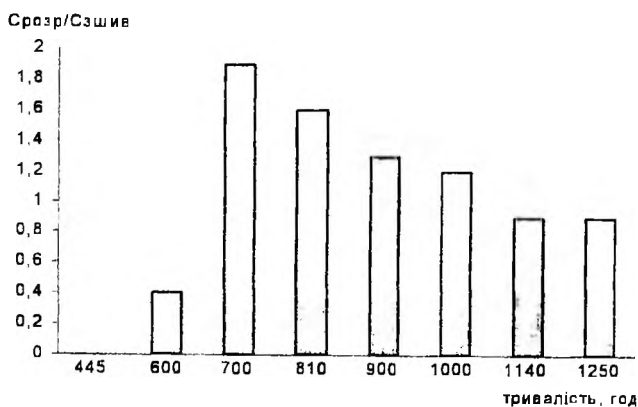


Рис. 3. Співвідношення концентрації розривів та концентрації зшивок у полідиметилсилоксані при різній тривалості опромінення

Молекулярно-масові розподіли полідиметилсилоксану показано на рис. 1. Результати проведених розрахунків для полідиметилсилоксану подано на рис. 2. Результати, що представлені на рис. 2, повністю відображають характер перебігу процесу деструкції. Добре видно, що значення концентрацій розривів та зшивок зростають в міру зростання тривалості опромінення. Співвідношення концентрації розривів до концентрації зшивок подано на рис. 3.

### Висновки

Одержані результати деградаційних змін молекулярно-масового розподілу дали можливість визначити кількісне співвідношення розривів і зшивок макромолекул у термоокисленому полідиметилсилоксані. Знайдені концентрації розривів та зшивок, виражені в моль/кг, чітко відображають картину проходження деградаційних процесів.

1. Голдовский Е.А., // Высокомолекулярные соединения - 1973 – Т. 15Б. - С. 571.
2. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. – Л.: Наука, 1982. – 5 с.
3. Шийчук А.В. Быстрый алгоритм моделирования деструкции полимеров // Укр. хим. журнал. - 1997. - Т.63. - №4.
4. Шийчук А.В., Луцяк В.С. Численная модель изменений молекулярно-массового распределения в ходе деструкции полимера // Укр. хим. журнал. - 1993. - Т. 59 - № 2. - С. 216.
5. Model polydimethylsiloxanes subjected to thermal weathering: effect on molecular weight distributions. E. Valles, C. Sarmoria, M. Villar, M. Lazzari, O. Chiantore // Polymer Degradation & Stability. – 2000. – Vol. 69. – N 1. – P. 67.
6. Shyichuk A.V., Stavychna D.Y., White J.R. Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene // Polymer Degrad. & Stability. - 2001. – Vol. 72. – P. 279.

Stavychna D.Ya., Chiantore O. Quantitative parameters of thermooxidative degradation polydimethylsiloxane. The concentrations of macromolecule scissions and crosslinks have been studied depending on exposition time during 1250 hrs at 200 °C in standard atmosphere. The initial data for the crosslink and scission determination were molecular weight distributions obtained by means of GPC method.

Fig. 3, Litr. 6.