

مروری بر سازوکارهای احتمالی تخریب گرمایی پلی سیلوکسان‌ها

A Review on Probable Thermal Degradation Mechanisms of Polysiloxanes

الهام ندیم^{۱*}، مهران عزیزی^۲، قاسم نادری^۱

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵-۱۱۵

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۴۴۳۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۶/۲۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۸/۱۵

سیلیکون‌ها دسته خاصی از پلیمرها هستند که به‌طور گسترده به شکل سیالات سیلیکونی، رزین‌ها و شبکه‌های سیلیکونی استفاده می‌شوند. مقاومت‌های گرمایی و گرما اکسایشی از مهم‌ترین ویژگی‌های پلی سیلوکسان‌هاست. روغن دی‌متیل‌سیلیکون در خلأ یا محیط‌های بی‌اثر قابلیت تحمل دما را تا 300°C در یک بازه زمانی محدود دارد. پایداری گرمایی سیالات سیلیکونی با افزایش مقدار استخلاف‌های فنیل‌دار افزایش می‌یابد. متیل‌فنیل‌سیلیکون‌های با وزن مولکولی زیاد قابلیت تحمل دماهای تا حدود 250°C را در هوا برای چند صد ساعت دارند. آنها مدت زمان کوتاهی تا دمای 450°C در مجاورت گازهای بی‌اثر تاب می‌آورند. در مقاله حاضر، نحوه پایداری گرمایی و سازوکارهای تخریب این دسته از مواد بررسی می‌شود.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال دوم، شماره ۳

صفحه ۳۳-۲۵، ۱۳۹۱

ISSN: 2252-0449

چکیده



الهام ندیم



مهران عزیزی



قاسم نادری

واژگان کلیدی

سیلوکسان،

تخریب،

مقاومت گرمایی،

مقاومت گرما اکسایشی،

سازوکار

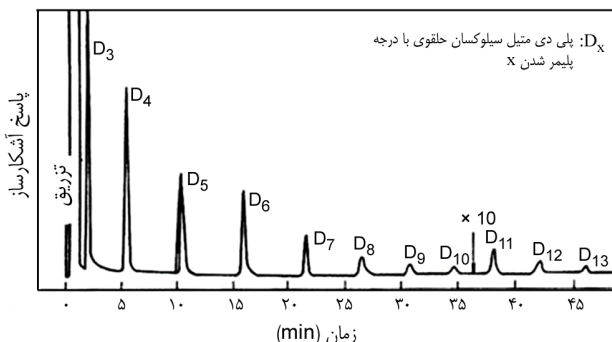
مقدمه

سیلیکون‌ها دسته خاصی از پلیمرها با فرمول شیمیایی $(R_m Si(O)_{4-m/2})_n$ هستند که در آنها $m=1-3$ و $n>2$ است. معمول‌ترین سیلوکسان‌ها پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) است. مقاومت‌های گرمایی و گرماکسایشی از مهم‌ترین ویژگی‌های پلی‌سیلوکسان‌ها از نظر فنی است. به‌طور معمول، این پلیمرها قابلیت تحمل دماهای زیاد یا ماندگاری در این دماها را دارند. برای مثال، دما برای تخریب گرمایی بازگشت‌ناپذیر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان $[-Si(CH_3)_2O]_n$ ممکن است به $300-400^\circ C$ برسد [۱، ۲] که حدود $150-250^\circ C$ بیش از تخریب گرمایی پلیمرهای دارای پیوند C-C است. از آنجا که دماهای انتقال شیشه‌ای بسیاری از استخلاف‌های آلکیلی روی پلی‌سیلوکسان‌ها کمتر از $70^\circ C$ است و در برخی موارد به $150^\circ C$ هم می‌رسد، بسته به گروه‌های استخلافی ملحق متصل به زنجیر $-[Si-O]_x-$ ، از این پلیمرها الاستومرهای خوبی با حداقل گستره دمایی $200-250^\circ C$ به‌وجود آمده است [۲]. در این مقاله، ضمن معرفی سازوکارهای تخریب این دسته مهم از پلیمرها، روش‌های به‌کار رفته برای افزایش مقاومت گرمایی سیلیکون‌ها شرح داده می‌شود.

ویژگی‌های عمومی تخریب پلی‌سیلوکسان‌ها

مقاومت پلی‌سیلوکسان‌ها در دماهای زیاد، به دلیل برخی از خواص ذاتی آنهاست. این خواص عبارتند از:

- ۱- مقاومت ذاتی پیوند سیلوکسانی $(Si-O)$ [۳]،
 - ۲- انعطاف‌پذیری بخش‌های زنجیر $-[Si-O]-$ [۲-۶، ۳] و
 - ۳- مقاومت انتروپی بیشتر سیلوکسان‌های حلقوی با وزن مولکولی کم در مقایسه با بخش‌های خطی زنجیر با وزن مولکولی بیشتر در دماهای تخریب [۲].
- هم‌افزایی خاصیت یونی جزئی و پیوند دوگانه، مقاومت جزیی



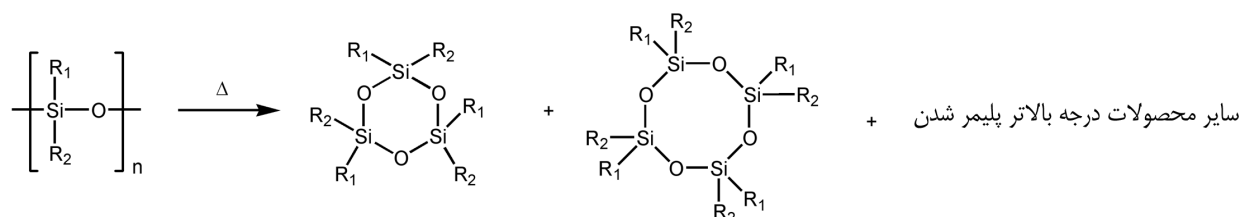
شکل ۱- کروماتوگرافی گاز-مایع (GLC) مخلوطی از محصولات فرار تخریب شده حاصل از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در دمای $500^\circ C$ در محیط بی‌اثر [۹].

در برابر گسستگی جور (homolytic cleavage) در اتصالات سیلوکسانی را به همراه دارد. خواص بنیادی این اتصالات، انرژی تفکیک را بسته به ماهیت استخلاف‌های آلی روی فلز سیلیکون به محدوده $100-120$ kcal/mol افزایش می‌دهد. از آنجا که این انرژی به‌طور قابل ملاحظه‌ای بیش از انرژی پیوندهای C-C ($82/6$ kcal/mol)، C-O ($85/5$ kcal/mol) و C- C_{arom} (98 kcal/mol) است، اتصال Si-O می‌تواند گرماهای بیشتری را نسبت به اتصالات شناخته شده قبلی در پلیمرهای آلی تحمل کند.

تخریب گرمایی و پایداری پلی‌سیلوکسان‌ها

پلی‌سیلوکسان‌های خطی با گرمادهی در محیط بی‌اثر، به مخلوطی از اولیگومرهای حلقوی با وزن مولکولی کم تنزل می‌کنند که در دماهای تخریب فراراند و ترکیب شیمیایی یکسانی با پلیمر اصلی دارند [۲]. مثلاً در PDMS، وقتی مخلوط شامل حلقه‌های $[(CH_3)_2SiO]_n$ است، درجه پلیمر شدن (n) در محدوده ۳ تا ۲۰ است (شکل ۱) [۷-۱۴].

عدم تولید باقی‌مانده غیرقابل ذوب در این فرایند، بیانگر آن است که سازوکار شامل واکنش توزیع مجدد پیوندهای Si-O زنجیر اصلی و نه گسستن پیوندهای Si-C یا C-H در گروه‌های جانبی



شکل ۲- نمای واکنش تخریب گرمایی به شکل واپلیمر شدن [۵].

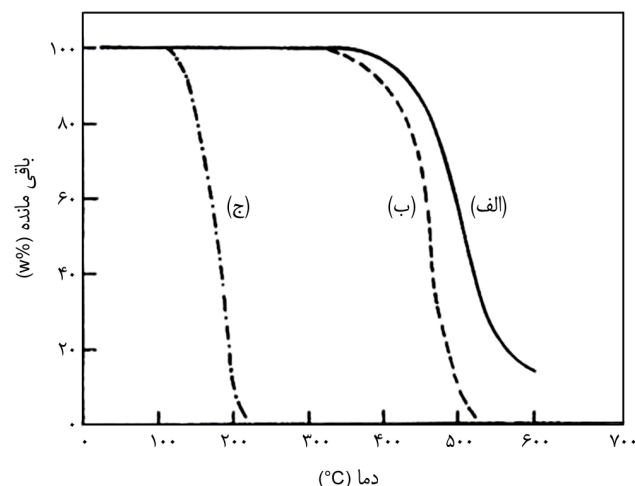
۳- سازوکار کاتالیز شده خارجی (externally catalyzed) [۱۵-۱۷].

سازوکارهای تخریب گرمایی پلی سیلوکسان

پلی سیلوکسان‌های شامل هر یک از گروه‌های انتهایی سیلانول (Si-OH) و هیدروکسی آلکیل (Si-O-OH) با سازوکار تخریب واپلیم می‌شوند [۱۶]. به‌خاطر ماهیت انعطاف‌پذیر زنجیر -[Si-O]-، این گروه‌های انتهایی قابلیت گرفتن از پشت مولکول‌های پلیمری خود را برای آغاز یک تعویض درون مولکولی یا نوآرایی دارند که به تشکیل انواع حلقه‌ها با وزن مولکولی کم منجر می‌شود (شکل ۴).

سیلوکسان‌های حلقوی سه‌تایی و چهارتایی برجسته‌ترین محصولات این قطعه‌قطعه شدن هستند، زیرا آنها پایدارترین گونه‌ها از نظر ترمودینامیکی در دماهای تخریب‌اند و تبخیر آنها نیروی محرکه اضافی را برای تکمیل فرایند تخریب فراهم می‌سازد. در عین حال که واپلیم شدن از نقاط انتهایی زنجیر منجر به نابودی درشت‌مولکول‌های پلیمر اصلی می‌شود، هیچ نوع تغییری در ترکیب شیمیایی محصولات به‌دست آمده نسبت به پلیمر اولیه به‌وجود نمی‌آید. با اینکه پلیمر گرما داده می‌شود، در ابتدا وزن مولکولی آن با انرژی فعال‌سازی حدود ۸/۵ kcal/mol به‌سرعت افزایش می‌یابد. این افزایش معمولاً مختص واکنش‌های تراکمی سیلانولی است و در نتیجه نمایانگر یک واکنش بین مولکولی در نقاط انتهایی زنجیر پلیمر است. واکنش یاد شده در دماهای حدود ۲۶۰-۲۵۰°C به بیشینه شدت خود می‌رسد و بر واپلیم شدن غلبه می‌کند. در نهایت، واکنش با کاهش در وزن مولکولی پلیمر و شکل‌گیری حلقه‌های فرار آشکار می‌شود [۱۷]. کاهش وزن مولکولی پلیمر به‌طور خطی با مقداری تبخیر انجام می‌شود که نسبت به ماهیت مرحله‌ای فرایند تشکیل بخش‌های فرار، ثابت است و عموماً مشخصه‌ای برای سازوکار واکنش گسستگی است [۱۶، ۱۷].

از آنجا که نیاز ضروری برای واپلیم شدن درون مولکولی پلی سیلوکسان‌ها در فرایند جدا شدن، وجود هر یک از گروه‌های



شکل ۳- نمودارهای گرماوزن‌سنجی تفاضلی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در نیتروژن: (الف) پلیمر با گروه‌های انتهایی تری‌متیل‌سیلیل، (ب) با گروه‌های انتهایی سیلانول و (ج) همراه با ۵٪ پتاسیم هیدروکسید اضافه شده به ب [۱۱].

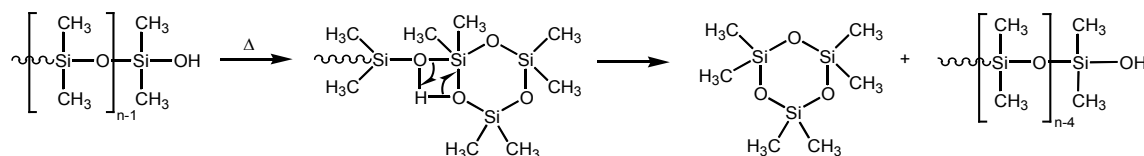
است. در حقیقت این فرایند تخریب، نشان دهنده یک واکنش واپلیم شدن است (شکل ۲) [۵].

به هر حال، این ترکیبات کلی جزء مشخصه همه سیلوکسان‌ها هستند. تفاوت‌های قابل توجه در رفتار تخریب ممکن است، بین نمونه‌های مختلف پلیمری با ترکیبات کاملاً یکسان رخ دهد. این تفاوت‌ها ممکن است شامل مشخصه دماهای تخریب نیز باشد (شکل ۳).

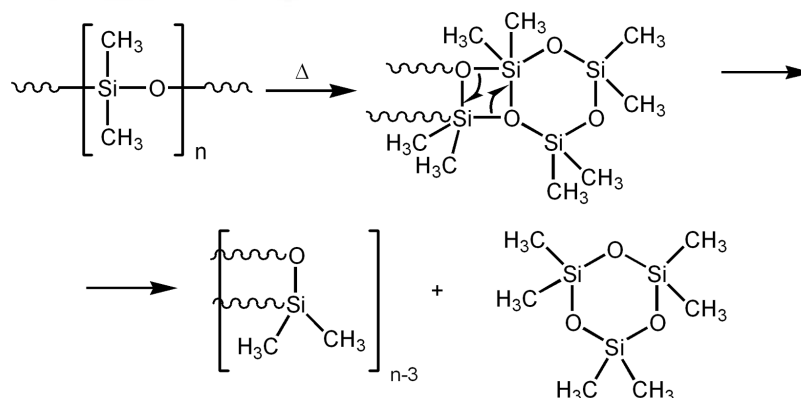
این قضیه از آنجا ناشی می‌شود که تفاوت‌های رفتار تخریب این قبیل نمونه‌ها از دو عامل اساسی نتیجه می‌شود:

- ۱- نوع و غلظت نسبی گروه‌های انتهایی پلیمر و
 - ۲- خلوص نمونه‌های مورد آزمایش (مثلاً وجود یا عدم وجود مقادیر کاتالیزوری ناخالصی‌های یونی، شامل افزودنی‌ها یا کاتالیزور باقی‌مانده).
- به‌عنوان یک نتیجه منطقی، تخریب پلی سیلوکسان‌ها با سه سازوکار انجام می‌شود:

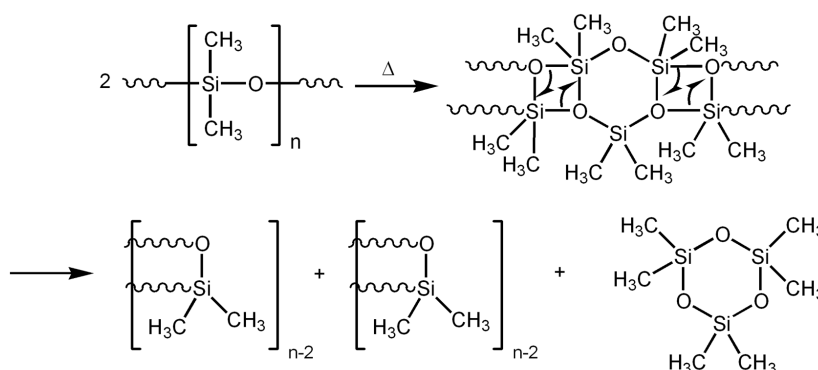
- ۱- سازوکار جدا شدن (unzipping)،
- ۲- سازوکار گسستگی اتفاقی (random scission) و



شکل ۴- سازوکار جدا شدن [۱۶].



(الف)

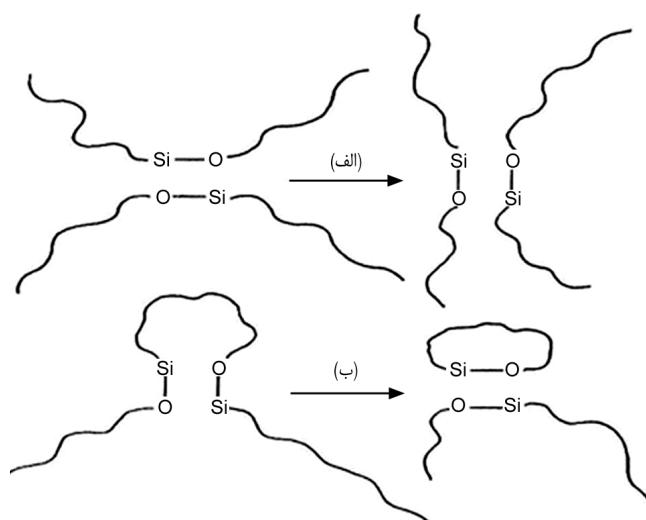


(ب)

شکل ۵- سازوکار برش اتفاقی: (الف) واپلیم شدن بین مولکولی و (ب) واپلیم شدن درون مولکولی [۱۵].

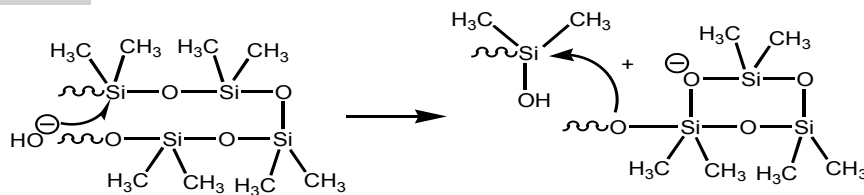
واکنش‌ها فقط نیازمند موارد زیراند:

- انعطاف‌پذیری کافی بخش‌های زنجیر پلیمری،



شکل ۶- واکنش توزیع مجدد سیلوکسان: (الف) بین مولکولی و (ب) درون مولکولی [۱۹].

انتهای سیلانول و Si-R-OH است، این مشتقات کور کننده از این راه دست‌خوش تخریب نمی‌شوند. در عوض، آنها با هر یک از واکنش‌های درون مولکولی و بین مولکولی توزیع مجدد سیلوکسان تخریب می‌شوند که به‌طور اتفاقی در بین پیوندهای سیلوکسانی موجود در درون زنجیرهای پلیمری رخ می‌دهد. به‌واسطه این فرایند، تشکیل ماده واسطه‌ای که دارای چهار مرکز انتقال است، منجر به تولید سیلوکسان‌های حلقوی فرار می‌شود (شکل ۵) [۱۵]. به دلیل اینکه فرایند مزبور به‌کمک انعطاف‌پذیری زنجیر پلیمری و عوامل سینتیکی کنترل می‌شود، به‌طور شگفت‌انگیزی انرژی فعال‌سازی کمی دارد. این انرژی بسته به شرایط تخریب معمولاً در محدوده ۳۵ تا ۴۵ kcal/mol قرار می‌گیرد [۱۸]. این مقدار حتی نیمی از انرژی لازم برای شکست جور پیوند سیلوکسانی نیست. به علاوه، این نوع از واکنش‌های توزیع مجدد ممکن است در یک نقطه در درون زنجیر پلیمری رخ دهد، جایی که تاب‌خوردگی یا تشکیل حلقه موقت محتمل است (شکل ۶) [۱۹]. بنابراین، نیازی به وجود گروه‌های انتهایی واکنش دهنده نیست. در مقابل، این



شکل ۷- سازوکار تخریب کاتالیز شده خارجی با گونه‌های آنیونی [۱۷].

است مهم‌ترین مشخصه‌ها و خواص مطلوب این پلیمرها را از قبیل پایداری گرمایی زیاد کاملاً از بین ببرد. در پلی‌آکیل سیلوکسان‌ها، وجود استخلاف فنیلی روی پلی‌سیلوکسان‌ها در دماهای بیش از 450°C ، منجر به تولید مقادیر نسبتاً زیاد محصولات تخریب می‌شود که به‌حالت گازی و نامحلول‌اند [۲۰]. عقیده بر این است که این پلیمرها در دو مرحله تخریب می‌شوند:

- ۱- در دماهای کمتر از 450°C که متحمل واکنش‌هایی مشابه با توزیع مجدد سیلوکسانی می‌شوند.
- ۲- در دماهای بیش از 450°C که جدا شدن گروه‌های فنیلی از زنجیر اصلی، سازوکار غالب واکنش است و در نتیجه شکل‌گیری رادیکال آزاد واکنش‌های شبکه‌کننده مختلف آغاز شده و محصولات تخریب را تولید می‌کند [۱۹] (شکل ۸).

تخریب گرمااکسایشی و پایداری پلی سیلوکسان‌ها

وقتی نمونه در معرض گرمادهی در مجاورت هوا یا اکسیژن باشد، پلی‌سیلوکسان‌ها به دلیل استعداد ذاتی فلز سیلیکون به پیوندیافتن با اکسیژن و شکل‌گیری سیلیکای خالص، اکسید می‌شوند. در آزمون گرماوزن‌سنجی تفاضلی (DTGA)، دو مرحله افت وزن مشاهده می‌شود. دمای تخریب در مرحله اول عموماً بسیار نزدیک به دماهای تخریب گرمایی در محیط خنثی است، در حالی که مرحله دوم تقریباً در 350°C و انرژی فعال‌سازی آن حدود $30-20 \text{ kcal/mol}$ است [۲۱] (شکل ۹).

در مراحل ابتدایی، باور بر این است که تخریب در خلال شکل‌گیری زنجیر جانبی پروکسیدی رخ می‌دهد و از جدا شدن گروه‌های جانبی پیروی می‌کند. در مقایسه با تخریب گرمایی نوع خالص، محصولات فرار ناشی از فرایند گرمااکسایش به هیچ وجه حاوی سیلوکسان‌های حلقوی نیستند. اما به جای آن، معمولاً شامل اجزای زیر است:

CO حدود ۲۵٪، H_2O حدود ۱۷٪، CH_2O حدود ۴٪، CO_2 حدود ۲٪، متانول و مقادیری فرمیک اسید.

برای درک این مشاهدات، سازوکار رادیکال آزاد برای توضیح

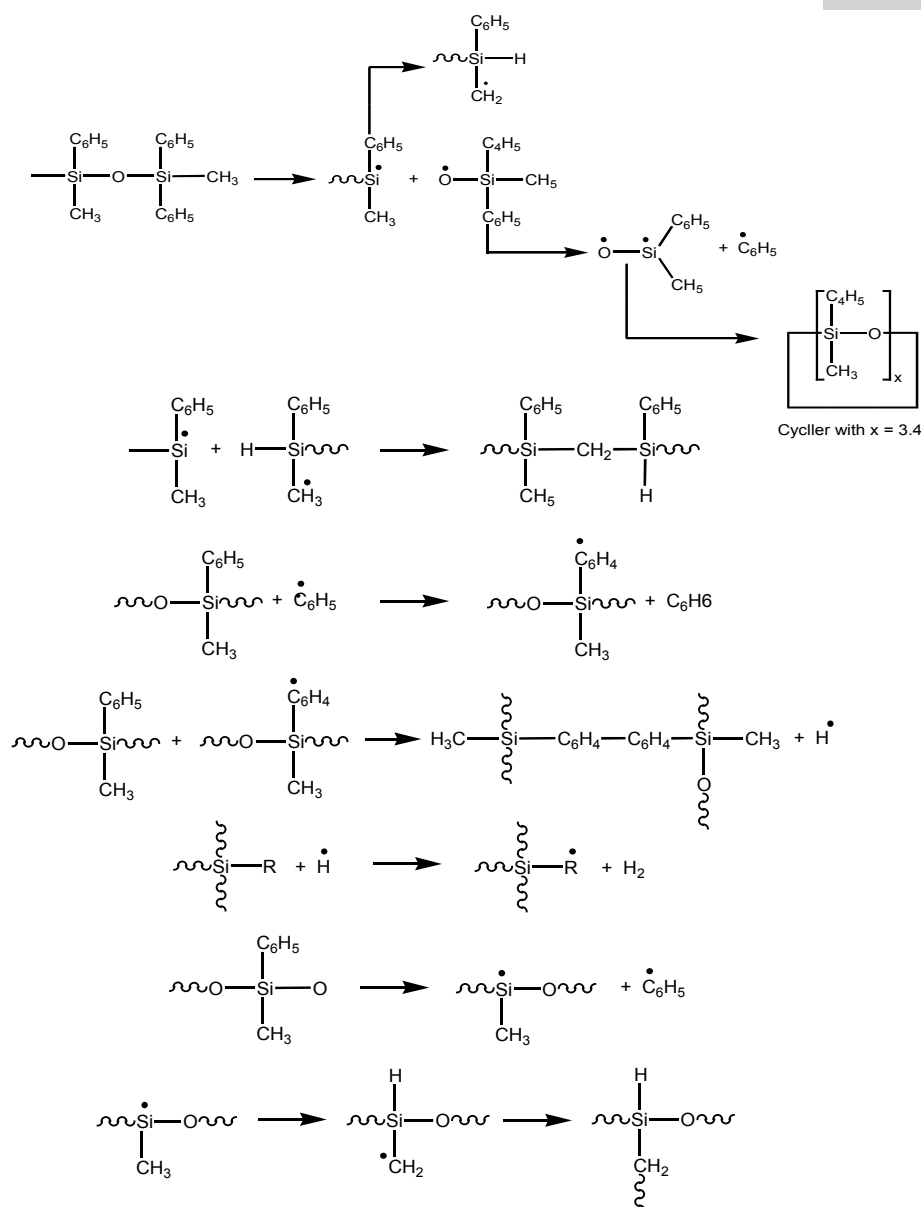
- قطبیت زیاد پیوندهای سیلوکسانی و

- پایداری ترمودینامیکی بیشتر محصولات حاصل از تخریب (مثل سیلوکسان‌های حلقوی با وزن مولکولی کم) در دماهای تخریب.

از آنجا که همه این نیازها کاملاً با مشخصات بنیادی پلی‌سیلوکسان‌ها مطابقت دارند، وقتی این پلیمرها در معرض گرمادهی کافی باشند، سازوکار برش اتفاقی محتمل است. از این رو، سازوکار رایج تخریب این پلیمرها ارتباطی با ساختارهای ظریف (مانند نقاط انتهایی زنجیر کور شده یا کور نشده، گروه‌های جانبی ویژه و غیره) و درجه واقعی خلوص نمونه ندارد.

در یک مقایسه واضح با روش جداسازی، سازوکار برش اتفاقی باعث کاهش چشم‌گیری در وزن مولکولی پلیمر در شروع فرایند تخریب می‌شود و همزمان با آن پهن شدن توزیع وزن مولکولی اتفاق می‌افتد. هر دو اثر، برای یک فرایند اتفاقی متداول است. آنها از این حقیقت ناشی می‌شوند که محتمل‌ترین مکان برای رخداد برش اتفاقی نزدیک به مرکز زنجیرهای پلیمری است. با این حال، سازوکار دیگری برای تخریب گرمایی پلی‌سیلوکسان‌ها پیشنهاد شده است که در برگیرنده ناخالصی‌های یونی، قطبی یا افزودنی‌ها حتی در مقادیر بسیار ناچیز است [۹، ۱۰، ۱۸]. این سازوکار، در مقایسه با دو سازوکار قبلی، شامل شکست ناجور پیوندهای Si-O به‌وسیله گونه‌های خارجی می‌شود. آغاز این فرایند در شکل ۷ نشان داده شده است [۱۷].

همان‌طور که انتظار می‌رود، انرژی فعال‌سازی برای این فرایند تخریب بسیار کم است (در محدوده $5-15 \text{ kcal/mol}$) [۱۸] و اگر فقط چند درصدوزنی از یک باز مثل KOH در نمونه وجود داشته باشد، آغاز کاهش وزن پلیمر در $100-120^{\circ}\text{C}$ خواهد بود [۱۷]. همانند سازوکار برش اتفاقی، این سازوکار نیز با ماهیت گروه‌های انتهایی پلیمر محدود نمی‌شوند، ولی به‌طور متناوب محصول جانبی غیرمعمول از قبیل متان تولید می‌کنند که ناشی از واکنش‌های تولیدکننده سیلوکسان‌های حلقوی است [۶]. در حقیقت، وجود ناخالصی‌های یونی در پلی‌سیلوکسان‌ها ممکن

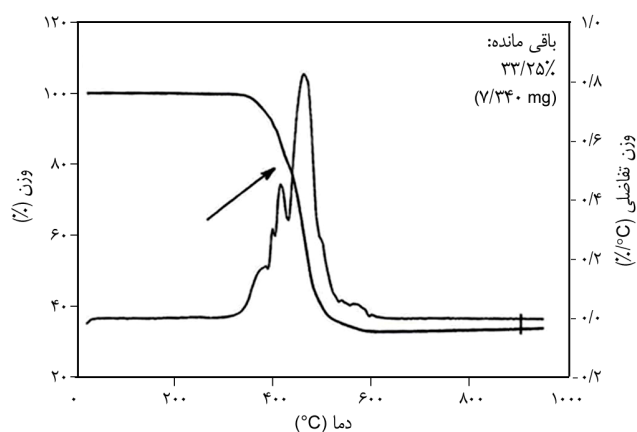


شکل ۸- واکنش تخریب و تشکیل شبکه [۱۹].

رخداد واکنش در دماهای کمتر از $350-400^{\circ}\text{C}$ پیشنهاد شده که مطابق واکنش‌های توزیع مجدد سیلوکسانی در دماهای بیشتر است (شکل ۱۰) [۱۲]. در توافق با این سازوکار، پایداری گرمااکسایشی پلی سیلوکسان‌ها به‌طور برجسته با ماهیت گروه‌های جانبی و مقدار پایداری آن توضیح داده می‌شود [۲۰]:



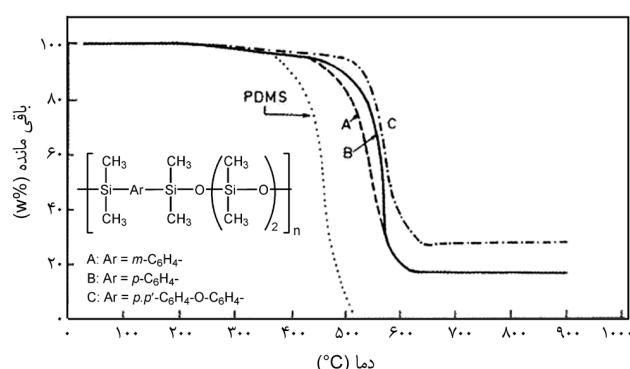
در هوا، پلی سیلوکسان‌ها به‌طور عادی انعطاف‌پذیری خود را برای هزاران ساعت در دماهای بیش از 200°C و چند ساعت در دمای 220°C حفظ می‌کنند. ازدست دادن انعطاف‌پذیری در آغاز شبکه‌ای شدن نمایان می‌شود، از کاهش وزن مولکولی و تشکیل



شکل ۹- نمودار DTGA پلی‌دی‌متیل سیلوکسان اختتام یافته با تری‌متیل سیلیل در هوا با سرعت گرمادهی $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [۲۰].

ممانعت فضایی حلقه‌ها از تشکیل محصولات حلقوی در تخریب جلوگیری می‌کند یا آنها را به حداقل می‌رسانند. طی بررسی‌های انجام شده، بهترین نتایج از سیل‌آلکاریلن-سیلوکسان، کربوران-سیلوکسان و سیلاریلن-سیلوکسان به دست آمده است [۱۹]. بسیاری از این پلیمرها (به‌ویژه پلیمرهای شامل گروه‌های حلقوی *m*-فنیلن [۲۲]، *p*-فنیلن یا *p*-فنیلن-تر) [۲۳، ۲۴] به‌طور ذاتی در آزمون DTGA تا دمای 450°C دچار کاهش وزن نشده و در شرایط گرمادهی هم‌دما برای پنج ساعت، در دمای 400°C در نیتروژن و در دمای 255°C در هوا بیش از ۵٪ وزن اصلی خود را از دست نمی‌دهند (شکل‌های ۱۲ و ۱۳). برخی از پلیمرهای سیلاریلن-سیلوکسانی (به‌ویژه *p* و *m*-فنیلن دمای شیشه‌ای خود را تا دماهای کمتر از 60°C حفظ می‌کنند [۲۳]، بنابراین گسترش بازه دمایی کاربردی بیش از 150°C – 100°C مربوط به این دسته از پلیمرها می‌شود.

سازوکارهای گوناگونی برای تخریب پلیمرهای سیلاریلن-سیلوکسانی پیشنهاد شده است. یکی از سازوکارهای نسبتاً ساده که شبیه واپلیم شدن PDMS و شامل بخش‌های سیلوکسانی متصل به گروه‌های حلقوی است، شکل پیچیده شیمیایی-گرمایی دارد و فرایند تخریب آن وابسته به دماست [۲۵–۳۱]. آخرین سازوکار تعمیم داده شده، سازوکار تخریب سه‌مرحله‌ای است که با واکنش‌های گروه‌های جانبی پلیمر شروع می‌شود. این واکنش‌ها منجر به شکل‌گیری محصولات گازی همچون H_2 ، CH_4 ، CH_3CH_3 ، $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ و CO می‌شود [۲۶]. این سازوکار در خلال واکنش‌های جانشینی درون مولکولی یا بین مولکولی سیلوکسانی ادامه می‌یابد که موجب تشکیل حلقه‌های دی‌متیل سیلوکسانی و بازآرایی اسکلت



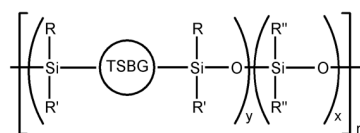
شکل ۱۲- مقایسه نمودارهای گرمایزن سنجی تفاضلی پلیمرهای سیلاریلن-سیلوکسان با گروه‌های حلقوی با سرعت گرمادهی $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$: (الف) *m*-فنیلن، (ب) *p*-فنیلن و (ج) *p*-فنیلن-تر و پلی‌دی‌متیل سیلوکسان در نیتروژن [۱۹].

محصولات فرار تخریب در این دماها جلوگیری می‌کند و آنها را بسیار کاهش می‌دهد. از این‌رو در مقایسه با بسیاری از مواد مشابه آلی، پلی‌سیلوکسان‌ها در معرض هوا در دماهای زیاد به سرعت رو به زوال نمی‌گذارند، ولی در عوض با گذشت زمان دچار تضعیف تدریجی خواص مکانیکی می‌شوند [۱۲].

پلیمرهای سیلوکسانی دما بالا

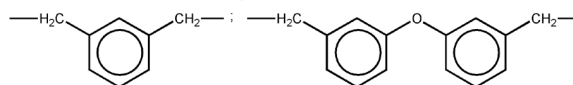
در تلاش برای بهبود پایداری گرمایی پلی‌سیلوکسان‌ها با حفظ انعطاف‌پذیری در دماهای پایین، مطالعات بسیاری روی پلیمرهای مشتق شده از ترکیبات سیلوکسانی انجام شده است. موفق‌ترین تلاش‌ها ناشی از پلیمرهایی با گروه‌های حجیم گرما مقاوم متصل به زنجیرهای سیلوکسانی است (شکل ۱۱). این قبیل گروه‌ها به‌واسطه

۱- ساختار پلیمرهای تعمیم یافته

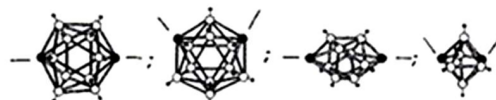


TSBG: گروه‌های حجیم مقاوم در برابر گرما $\text{CB}_9\text{H}_9\text{C}$ ، $\text{R}-\text{Ar}-\text{R}'$ ، Ar :

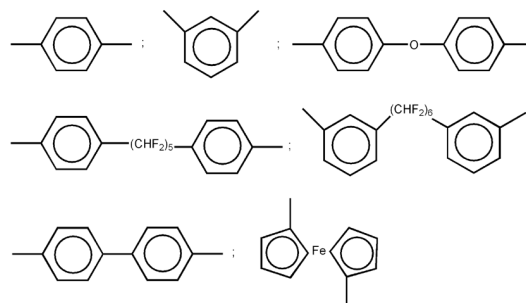
۲- پلیمر سیل‌آلکاریلن-سیلوکسان $\text{R}-\text{Ar}-\text{R}'$



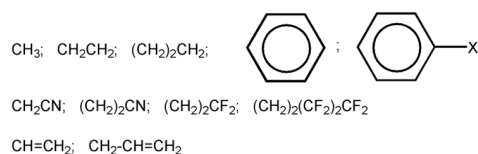
۳- پلیمرهای کربورانیلن-سیلوکسان، $\text{CB}_9\text{H}_9\text{C}$:



۴- پلیمرهای سیلاریلن-سیلوکسان Ar :



گروه‌های جانبی R'' ، R' ، R :



شکل ۱۱- پلیمرهای سیلوکسانی دما بالا همراه با گروه‌های حجیم مقاوم در برابر گرما در زنجیر اصلی [۱۹].

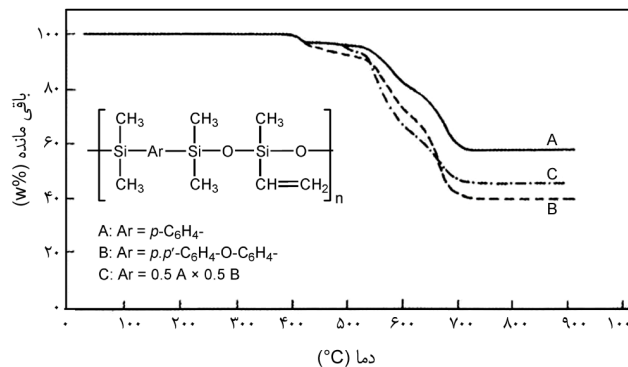
که پیش‌ماده‌های الاستومرهای دما بالا هستند. هنوز هم مانع اصلی برای تولید این پلیمرها در مقیاس بزرگتر، لزوم واکنش‌های محتوی فلز در سنتز مونومرهای ضروری است [۱۹].

نتیجه‌گیری

مقاومت‌های گرمایی و گرماکسایشی از مهم‌ترین مشخصه‌های پلی‌سیلوکسان‌هاست که پایداری گرمایی و ماندگاری در دماهای زیاد را با سایر مواد آلی مشابه قابل مقایسه می‌کند. کشسانی استثنایی در دماهای بسیار کم و پایداری گرمایی زیاد در این دسته از مواد، آنها را ترکیبات منحصر به فردی از نظر خواص گرمایی می‌سازد. پایداری گرمایی ذاتی پیوندهای Si-O به وسیله خاصیت انعطاف‌پذیری قطعه‌های زنجیر $-\text{Si-O}-$ موجب آسان شدن واکنش‌های توزیع مجدد درون و بین مولکولی سیلوکسان می‌شود. مطالعات انجام شده روی پلیمرهای مشتق شده از ترکیبات سیلوکسانی نشان می‌دهد، پلیمرهای با گروه‌های حجیم گرمقاوم متصل به زنجیرهای سیلوکسانی، به واسطه ممانعت فضایی حلقه‌ها از تشکیل محصولات حلقوی تخریب جلوگیری می‌کنند یا آنها را به حداقل می‌رسانند.

مراجع

1. Falcone J.S. and S.D. Boyce (Jr.), *Silicones, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **15**, 204-308, 1985.
2. Dvornic R.P., *Silicone-Containing Polymers: Thermal Properties of Polysiloxanes*, Jones R.G., Ando W., and Chojnowski J. (Eds.), Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 185-212, 2000.
3. Voronkov M.G., Yuzhelevskii Yu.A., and Mileshekevich V.P., The Siloxane Bond and Its Influence on the Structure and Physical Properties of Organosilicon Compounds, *Russ. Chem. Rev.*, **44**, 355, 1975.
4. Dvornic P.R., Jovanovic J.D., and Govedarica M.N., On the Critical Molecular Chain Length of Polydimethylsiloxane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1497-1507, 1993.
5. Flory P.J. and Volkenstein M., Statistical Mechanics of Chain Molecules, *Biopolymers*, **8**, 699-700, 1969.
6. Mark J.E., *Silicon-Containing Polymers: Silicon-Based Polymer Science, A Comprehensive Resource*, Zeigler J.M. and Fearon F.W.G. (Eds.), ACS, USA, **224**, 47-68, 1990.
7. Patnode J.W. and Wilcock D.F., Methylpolysiloxanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 358-363, 1946.
8. Hunter M.J., Hyde J.F., Warrick E.L., and Fletcher H.F., Organo-Silicon Polymers, The Cyclic Dimethyl Siloxanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 667-672, 1946.
9. Lewis C.W., The Pyrolysis of Dimethylpolysiloxanes, *J. Polym. Sci.*, **33**, 153-159, 1958.
10. Lewis C.W., The Pyrolysis of Dimethylpolysiloxanes. II, *J. Polym. Sci.*, **37**, 425-429, 1959.
11. Grassie N., Macfarlane I.G., The Thermal Degradation of Polysiloxanes-I. Poly(dimethyl siloxane), *Euro. Poly. J.*, **14**, 875-884, 1978.



شکل ۱۳- مقایسه نمودارهای گرمایزنسجی تفاضلی پلیمرهای سیلاریلن-سیلوکسان با گروه‌های حلقوی با سرعت گرمادهی $15^\circ\text{C}/\text{min}$: (الف) p-فنیلن، (ب) p,p'-فنیل اتر و (ج) مخلوط ۵۰/۵۰ از الف و ب در هوا [۲۳].

اصلی پلیمر در دماهای بیش از $350-400^\circ\text{C}$ می‌شود [۲۷]. در نهایت این سازوکار، با گسستن پیوند سیلاریلنی به اتمام می‌رسد. این مسئله سبب آغاز مجموعه‌ای از واکنش‌های پیچیده رادیکال آزاد شده که موجب تشکیل شاخه در زنجیر پلیمری و شبکه شدن احتمالی به شکل باقی‌مانده‌های غیرقابل ذوب و انحلال‌ناپذیر می‌انجامد. به هر حال، مطالعه چنین فرایندهای گرمایی-شیمیایی پیچیده و با انرژی زیاد دشوار است و اغلب تفسیرهای ذهنی و اظهارنظرهای شخصی را به همراه دارد، به‌ویژه پلیمرهای سیلاریلنی-سیلوکسانی

12. Kleinert J.C. and Weshler C.J., Pyrolysis Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Poly(dimethylsiloxane)s, *J. Anal. Chem.*, **52**, 1245-1248, 1980.
13. Ballistereri A., Garozzo D., and Montaudo G., Mass Spectral Characterization and Thermal Decomposition Mechanism of Poly(dimethylsiloxane), *Macromolecules*, **17**, 1312-1315, 1984.
14. Zeldin M., Quian B.R., and Choi S.J., Mechanism of Thermal Depolymerization of Trimethyl siloxy-Terminated Polydimethylsiloxane, *J. Poly. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1361-1369, 1983.
15. Thomas T.H. and Kendrick T.C., Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes I. Thermal Degradation in Controlled Atmospheres, *J. Poly. Sci., Part A*, **2**, 7, 537-549, 1969.
16. Rode V.V., Verkhotin V.A., and Rafikove S.R., Study of the Thermal Degradation and Stabilization of Polydimethylsiloxane, *Polym. Sci. USSR*, **11**, 1733-1744, 1969.
17. Grassie N. and Macfarlane I.G., The Thermal Degradation of Polysiloxanes-I. Poly(dimethyl siloxane), **14**, 875-884, 1978.
18. Kucera M. and Lanikova J., Thermal Stability of Polydimethylsiloxane. I. Deactivation of Basic Active Centers, *J. Polym. Sci.*, **54**, 375-384, 1961.
19. Dvornic P.R., *High Temperature Stability of Polysiloxanes, Silicon Compounds: Silanes and Silicones*, Gelest Catalog, Gelest Inc., Morrisville, PA, 441-454, 2004.
20. Sobolevskii M.V., Skorokhodov I.I., Ditsent V.Y., Sobolevs-kaya L.V., Vovshin E.I., and Blekh L.M., Thermally Induced Changes in Oligomethylphenylsiloxanes, *Polym. Sci. USSR*, **16**, 840-846, 1974.
21. Doyle C.D., Logarithmic Thermal Degradation of a Silicone Resin in Air, *J. Polym. Sci.*, **31**, 95-104, 1958.
22. Zhang R., Pinhas A.R., and Mark J.E., Synthesis of Poly(Tetramethyl-m-Silphenylenesilox-ane), An Elastomer of Enhanced High-Temperature Stability, *Macromolecules*, **30**, 2513-2515, 1997.
23. Dvornic P.R. and Lenz R.W., Exactly Alternating Silarylene-Siloxane Polymers. 9. Relation-ships between Polymer Struc-ture and Glass Transition Temperature, *Macromolecules*, **25**, 3769-3778, 1992.
24. Zhu H.D., Kantor S.W., and Macknight W.J., Thermally Sta-ble Silphenylene Vinyl Siloxane Elastomers and Their Blends, *Macromolecules*, **31**, 850-856, 1998.
25. Korshak V.V. and Vinogradova S.V., Dependence of Ther-mal Stability of Polymers on Their Chemical Structure, *Russ. Chem. Rev.*, **37**, 885-889, 1968.
26. Ikeda M., Nakamura T., Nagase Y., Ikeda K., and Sekine Y., Thermal Degradation of Poly[(Tetramethyl-*p*-Silphenylene) S], *J. Polym. Sci.*, **19**, 2595-2607, 1981.
27. Zelei B., Blazso M., and Dobos S., Thermal Degradation of Poly(Dimethyl-*p*-Silphenylene) and Poly(Tetramethyl-*p*-Sil-phenylene-Siloxane), *Euro. Polym. J.*, **17**, 503-508, 1981.
28. Grassie N., and Beattie S.R., The Thermal Degradation of Polysiloxanes: Part 5-Synthesis, Characterisation and Ther-mal Analysis of Poly(Tetramethyl-*p*-Silphenylene Siloxane) and Copolymers with Dimethylsiloxane, *Polym. Degrad. Stab.*, **7**, 109-126, 1984.
29. Grassie N., and Beattie S.R., The Thermal Degrada-tion of Polysiloxanes: Part 6-Products of Degradation of Poly(Tetramethyl-*p*-Silphenylene Siloxane) and Copolymers with Dimethyl-siloxane, *Polym. Degrad. Stab.*, **7**, 231-250, 1984.
30. Grassie N. and Beattie S.R., The Thermal Degradation of Polysiloxanes: Part 7-Mechanism of Degradation of Poly(Tetramethyl-*p*-Silphenylene Siloxane) and Copolymers with Dimethyl-siloxane, *Polym. Degrad. Stab.*, **8**, 177-193, 1984.
31. Sobolevskii M.V., Skorokhodov I.I., Ditsent V.Y., Sobolevs-kaya L.V., Vovshin E.I., Blekh L.M., Thermally Induced Changes in Oligomethylphenylsiloxanes, *Polym. Sci. USSR*, **16**, 840-846, 1974.