

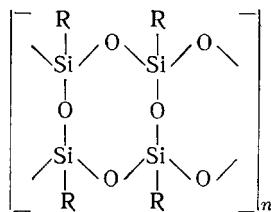
УДК 678.01:54+678.86

О ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ  
С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ГЛАВНЫМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

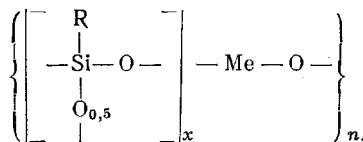
*A. И. Петрашко, К. А. Андрианов*

Ранее [1] нами было показано, что введение в состав полиорганосилоксанов алюминия в виде полиалюмоорганосилоксанов способствует повышению устойчивости метильных радикалов, связанных с атомами кремния, к окислению при нагревании и снижает устойчивость фенильных радикалов. Это явление было подтверждено данными термографического анализа [2].

Представляет большой интерес установление связи между химическим составом полимера, вводимым металлом и устойчивостью полимеров к термоокислительной деструкции. В данной статье рассматриваются данные о влиянии титана, олова и алюминия, вводимых в виде полиметаллоорганосилоксанов, на термоокислительную деструкцию полиалкил- и поликарбонатсилоксанов. Объектами исследования являлись полиорганосилоксаны элементарного состава



(R — метил, этил, фенил или винил) в чистом виде и в композиции с полиметаллоорганосилоксантами, элементарное звено цепей молекул которых отвечает формуле:



где Me — Al, Sn или Ti; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и x = 3—5.

Термоокислительная деструкция полимеров с органосилесквиоксановыми звеньями, имеющих указанную структуру, протекает в направлении отрыва органических радикалов без деструкции цепей молекул по силоксановым связям [3]; следовательно, потери полимеров в весе могут служить критерием устойчивости органических радикалов к окислению (отрыву) в условиях термоокислительной деструкции.

Полиметаллоорганосилоксаны вводили в полиорганосилоксаны с таким расчетом, чтобы атомное соотношение Me : Si у полимеров, подвергаемых

сравнительным испытаниям, во всех случаях было одинаковым (1 : 100 или 1,5 : 100). При совмещении полиорганосилоксанов с полиметаллооргансилоксантами и последующем нагревании между ними происходит химическое взаимодействие с участием гидроксильных групп, имеющихся в обоих полимерах, с образованием блок-сополимеров. По термомеханическим свойствам такие блок-сополимеры резко отличаются от исходных по-

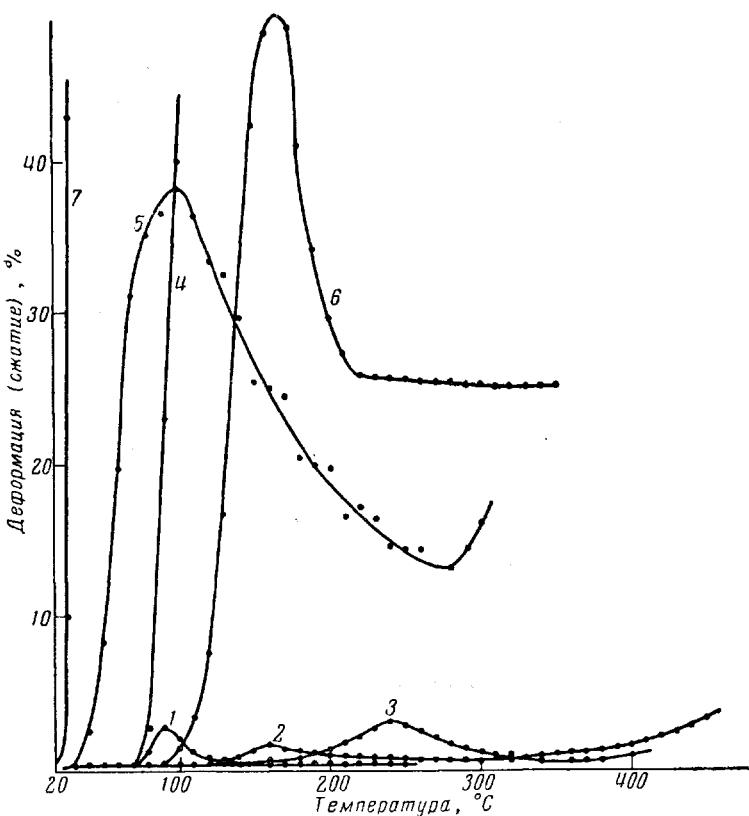


Рис. 1. Термомеханические свойства полимеров на основе полифенилсилоксана и полиметилсилоксана:  
 1 — M-Ti-1,0; 2 — Φ-Al-1,0; 3 — Φ-Ti-1,0; 4 — Φ; 5 — M-Sn-1,0;  
 6 — Φ-Sn-1,0; 7 — M

лиорганосилоксанов, как это видно из рис. 1, и они зависят от металла, введенного в полимерную цепь. Химический состав использованных в работе полимеров приведен в табл. 5.

Деструкцию полимеров проводили при 400° в условиях доступа кислорода воздуха.

В процессе термоокислительной деструкции полимеров на основе полифенилсилоксана уменьшается их вес (рис. 2, а), понижается содержание углерода (табл. 1) и падает отношение R : Si (рис. 3, а). Интенсивность отрыва фенильных радикалов от атомов кремния в процессе термоокислительной деструкции зависит от металла, введенного в цепи молекул полифенилсилоксана, и возрастает в ряду: титан < олово < алюминий. С увеличением количества металла в составе полимера интенсивность термоокислительной деструкции возрастает. Деструкция протекает без потерь кремния (табл. 2), т. е. сопровождается только отрывом (окислением) органических радикалов без образования низкомолекулярных кремний-содержащих продуктов за счет разрыва силоксановых связей главных цепей молекул.

Таблица 1

Изменение химического состава полимеров в процессе нагревания при 400°

Время нагревания, часы	Полимеры											
	Φ			Φ-Ti-1,0			Φ-Ti-1,5			Φ-Sn-1,0		
	Состав, %											
	C	H	Si	C	H	Si	C	H	Si	C	H	Si
Без нагревания	55,06	4,18	20,93	55,06	4,18	20,93	55,06	4,18	20,93	55,06	4,18	20,93
1	53,94	3,96	19,87	51,81	4,01	21,29	50,32	3,90	21,55	50,31	4,20	22,74
2	53,68	4,19	21,25	—	—	—	—	—	—	48,60	3,87	23,26
4	53,79	4,11	20,51	51,50	4,03	20,65	51,35	3,75	22,18	46,07	3,95	24,21
6	52,90	3,48	21,48	—	—	—	50,16	3,54	22,85	45,22	3,10	23,59
10	52,80	4,00	21,00	51,24	3,64	22,10	—	—	—	—	—	—
24	51,58	3,59	22,58	48,24	3,11	23,92	45,12	2,94	24,17	41,89	2,76	25,45

Время нагревания, часы	Полимеры										
	Φ-Sn-1,5			Φ-Al-1,0			Φ-Al-1,5				
	Состав, %										
	C	H	Si	C	H	Si	C	H	Si		
Без нагревания	55,06	4,18	20,93	55,06	4,18	20,93	55,06	4,18	20,93		
1	48,22	3,76	22,63	45,66	3,33	24,46	42,21	3,26	25,34		
2	—	—	—	39,92	3,48	24,18	38,15	3,21	25,47		
4	—	—	—	37,90	3,16	27,74	32,14	2,87	27,74		
6	43,79	3,25	24,80	35,89	2,89	27,34	28,61	2,55	30,07		
10	41,16	3,08	24,50	31,78	3,30	28,24	23,62	2,58	29,51		
24	37,46	2,66	27,03	20,80	2,72	31,61	13,62	1,86	33,30		

Интенсивность окисления органических радикалов особенно велика в первые 2—4 часа нагревания, а затем, по мере углубления процесса, резко сокращается.

Таблица 2

Изменение содержания кремния в полимерах в процессе нагревания при 400°

Полимер	Содержание Si в навеске полимера, г					
	Время нагревания, часы					
	1	2	4	6	10	24
Φ	0,197	0,209	0,201	0,211	0,204	0,214
Φ-Ti-1,0	0,208	—	0,195	—	0,202	0,211
Φ-Ti-1,5	0,210	—	0,206	0,209	—	0,209
Φ-Sn-1,0	0,216	0,215	0,217	0,208	—	0,209
Φ-Sn-1,5	0,208	—	—	0,212	0,205	0,213
Φ-Al-1,0	0,214	0,201	0,218	0,207	0,208	0,208
Φ-Al-1,5	0,209	0,199	0,206	0,215	0,201	0,194

Термоокислительная деструкция поливинилсилооксана при введении в него металлов протекает аналогично деструкции полифенилсилооксана (см. рис. 2, б).

Сравнительную оценку влияния различных металлов на устойчивость фенильного и винильного радикалов к окислению при нагревании можно

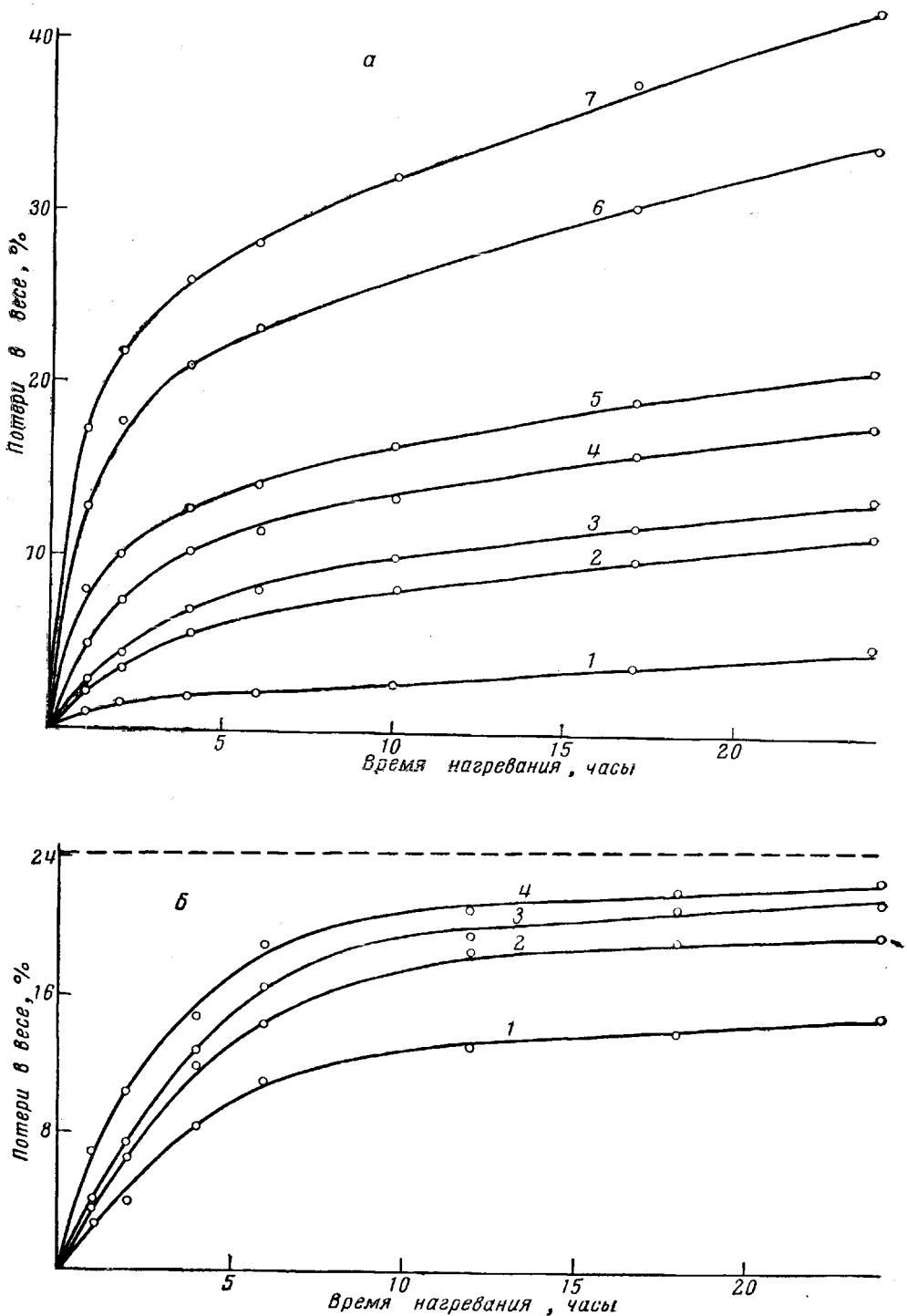


Рис. 2. Термоокислительная деструкция полимеров на основе: а — полифенилсилооксана:

1 — Ф; 2 — Ф-Ti-1,0; 3 — Ф-Ti-1,5; 4 — Ф-Sn-1,0; 5 — Ф-Sn-1,5;  
6 — Ф-Al-1,0; 7 — Ф-Al-1,5;

б — поливинилсилооксана (пунктирная линия здесь и далее соответствует величине потерь в весе, вычисленной из условия окисления всех радикалов):

1 — В; 2 — В-Ti-1,5; 3 — В-Sn-1,5; 4 — В-Al-1,5;

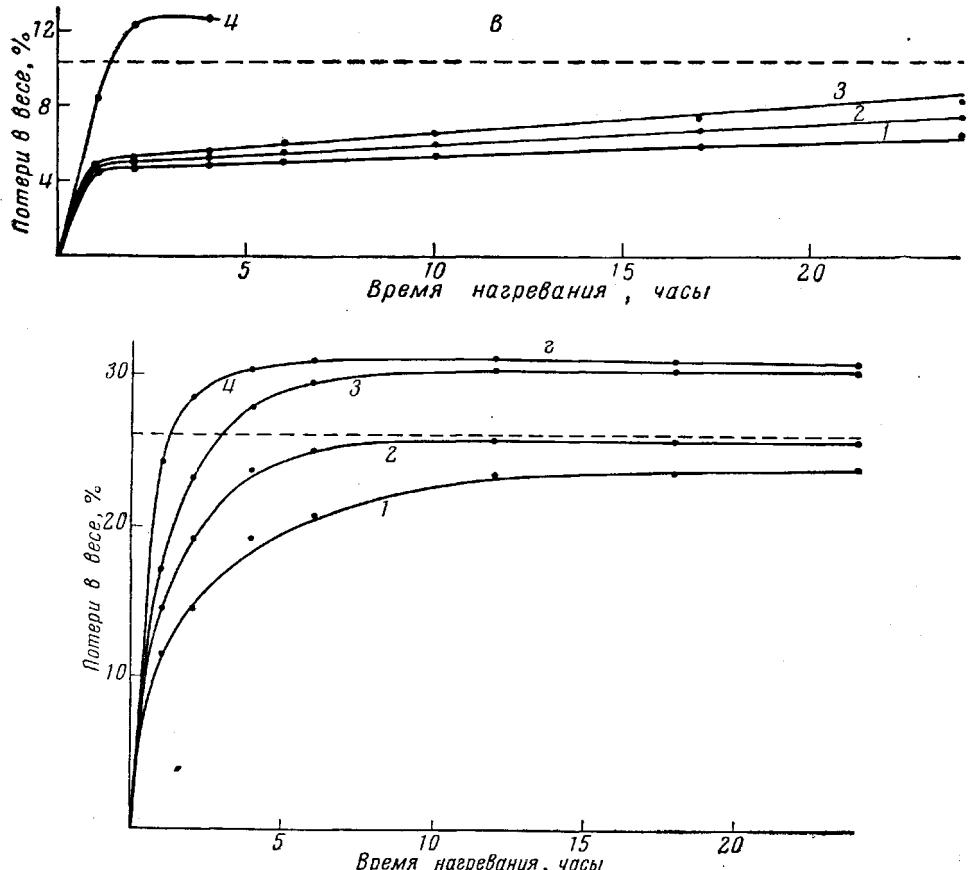
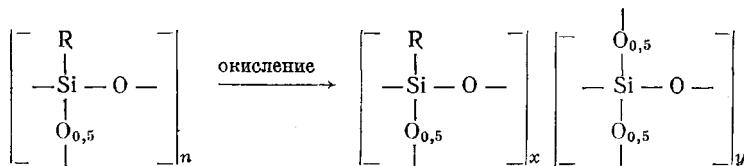


Рис. 2  
а — полиметилсилоксана:  
1 — М-Sn-1,5; 2 — М-Al-1,5; 3 — М-Ti-1,5; 4 — М;  
б — полиэтилсилоксана:  
1 — Э-Sn-1,5; 2 — Э-Al-1,5; 3 — Э-Ti-1,5; 4 — Э

сделать при сопоставлении скоростей отрыва радикалов, являющихся для каждого полимера производными функциями отношения  $R : Si$  от времени нагревания. Расчет функции  $R : Si = f(\tau)$  для полимеров на основе поливинилсилоксана сделан исходя из потерь в весе в процессе нагревания при допущении, что процесс деструкции протекает по схеме:



$(x + y = n)$ . Поскольку процесс деструкции идет только в результате окисления органических радикалов и не сопровождается выделением кремнийсодержащих продуктов, как это было показано выше, то такое допущение правомерно. Расхождения между расчетными и фактическими данными могут быть связаны с тем, что вместо части окислившихся радикалов у атомов кремния образуются гидроксильные группы (это видно из увеличения отношения  $H : C$ , особенно когда количество окислившихся

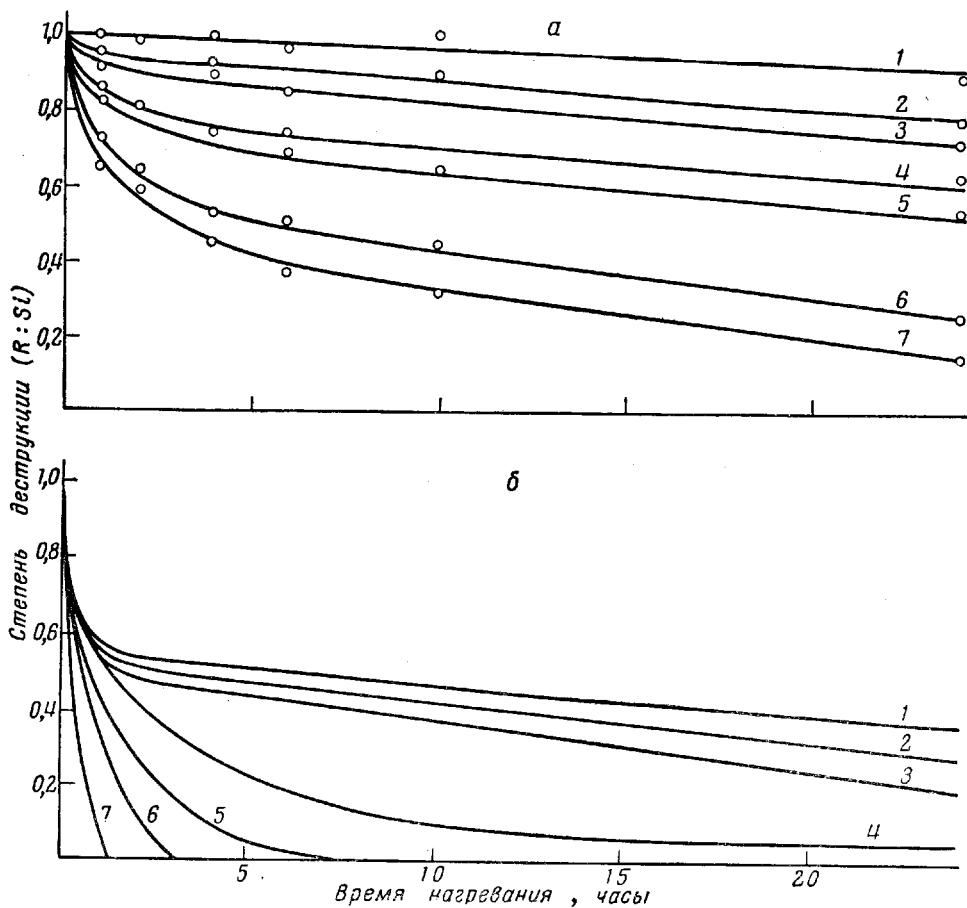


Рис. 3. Изменение степени деструкции полимеров в процессе термоокислительной деструкции при 400°, синтезированных на основе: а — полифенилсилоксана:

1 — Ф; 2 — Ф-Ti-1,0; 3 — Ф-Ti-1,5; 4 — Ф-Sn-1,0; 5 — Ф-Sn-1,5; 6 — Ф-Al-1,0; 7 — Ф-Al-1,5;

б — полиметил- и полиэтилсилоксанов:

1 — М-Sn-1,5; 2 — М-Al-1,5; 3 — М-Ti-1,5; 4 — Э-Sn-1,5; 5 — Э-Al-1,5; 6 — Э-Ti-1,5; 7 — М, Э

радикалов достигает 40 % и более), не вступающие в реакцию конденсации вследствие пространственных затруднений [3]. На характере зависимости  $R : Si = f(\tau)$  это не отражается и поэтому величина вычисленной скорости отрыва органических радикалов близко соответствует фактической.

Абсолютная величина скорости отрыва органических радикалов в любой момент времени нагревания равна отношению отрезков, отсекаемых на оси ординат и абсцисс касательной к функции  $R : Si = f(\tau)$  в точке, соответствующей этому моменту времени. Вычисленные величины скоростей отрыва фенильных и винильных радикалов полимеров в зависимости от входящих в них металлов приведены в табл. 3.

Из полученных данных видно, что фенильный радикал более устойчив, чем винильный в полиоргансилоксана, не содержащих металлов. При введении в полимеры металлов последние оказывают большее влияние на термостабильность полифенилсилоксана, чем поливинилсилоксана. Так, в начальный момент нагревания при 400° скорость отрыва радикалов в полифенилсилоксане при наличии титана, олова и алюминия соответственно в 55, 166 и 375 раз выше, чем в полимере, не содержащем металлов. В то же время скорость отрыва винильного радикала ускоряется указанными металлами только в 1,4, 1,7 и 5,5 раза соответственно.

В полимерах, содержащих металлы, абсолютная величина скорости отрыва фенильных радикалов в процессе нагревания быстро уменьшается, тогда как скорость отрыва винильных радикалов изменяется более медленно, что связано с большей степенью деструкции фенильных полимеров, по

Таблица 3  
Скорость деструкции полимеров на основе полифенил-  
и поливинилсилоксанов при 400°

Полимер	Скорость деструкции в % силоксановых звеньев, теряющих органические радикалы за 1 час		
	в начальный момент	через 1 час нагревания	через 10 час. нагревания
Φ	0,4	0,40	0,37
Φ-Ti-1,5	21,7	3,55	0,39
Φ-Sn-1,5	66,6	7,0	0,90
Φ-Al-1,5	150,0*	13,90	1,46
В	11,1	10,0	1,17
B-Ti-1,5	15,4	13,9	1,25
B-Sn-1,5	18,6	15,2	2,0
B-Al-1,5	60,6	25,9	2,46

\* Физический смысл этой математической величины заключается в том, что при такой скорости деструкции, если бы она была постоянной, отрыв 100% фенильных радикалов произошел бы через 40 мин.

сравнению с винильными, за одинаковый промежуток времени. Однако даже через 10 час. нагревания соотношение между скоростями деструкции фенильных полимеров, содержащих металлы, и чистого полифенилсилоксана больше, чем соответствующих винильных полимеров, содержащих металлы, и чистого поливинилсилоксана.

Введение металлов в полиметил- и полиэтилсилоксаны оказывает действие, обратное тому, которое имеет место в случае полифенил- и поливинилсилоксанов: устойчивость к термоокислительной деструкции этих полимеров повышается (рис. 2, в и г).

Эффективность влияния металлов на повышение термостабильности полиалкилсилоксанов возрастает в ряду титан < алюминий < олово.

На рис. 3, б показано изменение отношения R:Si у полиметил- и полиэтилсилоксанов в чистом виде и в присутствии титана, олова и алюминия в процессе нагревания при 400° (вычисления сделаны по данным потерь в весе). Скорость отрыва алкильных радикалов в начальный момент нагревания в полимерах, не содержащих металлов, весьма велика и составляет примерно 100% за 0,5 часа. В полимерах, содержащих металлы, она близка к 100% окисляющихся радикалов в час. У метильных полимеров, содержащих металлы, она быстро падает и через 2 часа нагревания оказывается незначительной, тогда как скорость отрыва этильных радикалов сохраняется на значительном уровне (табл. 4). Через 24 часа нагревания при 400° металлы содержащие полиметилсилоксаны сохраняют от 20 до 40% (в зависимости от металла) метильных радикалов, тогда как этильные полимеры в этих условиях подвергаются почти полной деструкции. Тем

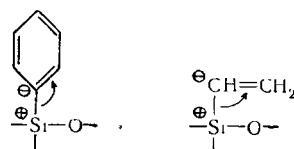
Таблица 4  
Степень и скорость деструкции полиметил- и полиэтилсилоксанов, содержащих металлы, через 2 часа нагревания при 400°

Полимер	Отношение R : Si	Скорость деструкции в % силоксановых звеньев, теряющих органические радикалы за 1 час
M-Ti-1,5	0,49	2,1
M-Al-1,5	0,52	1,0
M-Sn-1,5	0,53	0,75
Э-Ti-1,5	0,12	15,9
Э-Al-1,5	0,27	13,2
Э-Sn-1,5	0,42	9,2

самым металлы оказываются более эффективными в отношении повышения устойчивости к отрыву метильного радикала в процессе термоокислительной деструкции, чем этильного.

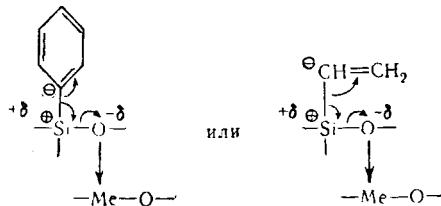
Рассмотрение экспериментальных данных показывает, что влияние металлов на устойчивость органических радикалов в кремнийорганических полимерах в процессе термоокислительной деструкции находится в зависимости от природы органических радикалов, связанных с атомами кремния.

Фенильный и винильный радикалы оказывают отрицательный индукционный эффект ( $-J$ ) на атом кремния, оттягивая от атома кремния электронную пару в результате ее взаимодействия с  $\pi$ -связями бензольного кольца или винильной группы.

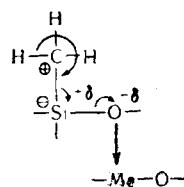


Такой характер связи определяет ее повышенную устойчивость к окислению под действием кислорода воздуха.

При наличии в полимере Si — O — Me-связей атом металла координирует с кислородом цепи молекулы полиорганосилоксана. Координационная связь образуется за счет неподеленной пары электронов кислородного атома. Смещение электронов к атому металла от кислорода вызывает деформацию электронной оболочки силоксановой связи в сторону атома кислорода и тем самым атом кремния приобретает индуцированный положительный заряд  $+δ$ . При этом возникает смещение электронной пары связи кремния с углеродом радикала, которое противоположно по направлению смещения, вызванному взаимодействием этих электронов с  $\pi$ -связями радикала. Тем самым это взаимодействие ослабляется, что вызывает ослабление устойчивости органического радикала. Схематически это можно изобразить следующим образом:



Алкильные радикалы оказывают положительный индукционный эффект ( $+J$ ) на атом кремния, смещающая электронную пару кремниевоуглеродной связи в сторону кремния. Индуцированный координационной связью  $O \rightarrow Me$  положительный заряд  $+δ$  на атome кремния вызывает смещение электронной пары связи кремния с углеродом, направленное в ту же сторону, что и индукционный эффект радикала. Тем самым устойчивость радикала к окислению кислородом повышается. Схематически для метильного радикала это можно изобразить следующим образом:



Чем сильнее атом металла оттягивает электроны от кислорода, тем больше величина заряда  $+δ$ , индуцированного на атоме кремния за счет координационной связи, тем, следовательно, большее смещение электронной пары Si — C-связи он вызывает, что ведет к большему ослаблению (в случае отрицательного индукционного эффекта радикала) или повышению (в случае положительного индукционного эффекта радикала) устойчивости радикала к окислению.

В соответствии с приведенным объяснением описываемого явления влияние координационной связи O → Me на связь алкильного радикала с кремнием равносильно увеличению индукционного эффекта радикала на атом кремния. В таком случае устойчивость этильного радикала к окислению должна была бы быть выше, чем метильного, как имеющего большую величину  $+δ$ , и введение в полимеры металлов должно было бы оказывать большее влияние на стабилизацию этильного радикала, чем метильного. Это, однако, противоречит экспериментальным данным.

Причина пониженной устойчивости к окислению этильного радикала, по сравнению с метильным, заключается в том, что метиленовая группа этильного радикала, находящаяся у кремния, легче окисляется, чем группа  $\text{CH}_3$ , с образованием гидроперекиси; при этом устойчивость радикала резко падает.

### Экспериментальная часть

Полиорганосилоксаны получали гидролизом соответствующих органотрихлорсиланов избытком воды в среде толуола.

Совместные полиорганосилоксаны и полиметаллоорганосилоксаны производили в растворах в соотношениях, обеспечивающих в композиции заданное соотношение  $\text{Si} : \text{Me}$  (100 : 1 или 100 : 1,5). Совмещенный раствор упаривали при 100—110°, а остатки растворителя удаляли в вакууме (10—15 мм) при 80°. Химический состав полимеров приведен в табл. 5.

Примечание. Титан в полифенил- и поливинилсилоксан вводили в виде полититанофенилсилоксана (содержание Ti 6,03%, Si : Ti = 4,83), в полиметил- и полизтилсилоксан — в виде полититаноэтилсилоксана (содержание Ti 14,08%, Si : Ti = 3,13); олово в полифенил- и поливинилсилоксан вводили в виде полиоловофенилсилоксана (содержание Sn 15,47%; Si : Sn = 4,2), в полиметил- и полизтилсилоксан — в виде полиоловоэтилсилоксана (содержание Sn 22,64%, Si : Sn = 3,93); алюминий в полифенил- и поливинилсилоксан вводили в виде полиалюмофенилсил-

Таблица 5  
Химический состав полимеров

Обозначение полимера	Металл, входящий в цепи молекул, и отношение $\text{Me} : \text{Si}$ , мол. %	Химический состав, %	
		найдено	вычислено
Φ	—		
Φ-Ti-1,0	Ti, 1,0	C 54,92; 55,21	Для $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$ : C 55,77
Φ-Ti-1,5	Ti, 1,5	H 3,96; 4,40	H 3,91
Φ-Sn-1,0	Sn, 1,0		
Φ-Sn-1,5	Sn, 1,5	Si 20,96; 20,89	Si 21,74
Φ-Al-1,0	Al, 1,0		
Φ-Al-1,5	Al, 1,5		
B	—		Для $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$ :
B-Ti-1,5	Ti, 1,5	C 29,93; 30,21	C 30,35
B-Sn-1,5	Sn, 1,5	H 3,76; 4,01	H 3,83
B-Al-1,5	Al, 1,5	Si 34,96; 35,18	Si 35,49
M	—		Для $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$
M-Ti-1,5	Ti, 1,5	C 17,35; 17,73	C 17,89
M-Sn-1,5	Sn, 1,5	H 4,78; 5,03	H 4,51
M-Al-1,5	Al, 1,5	Si 40,56; 39,96	Si 41,84
Э	—		Для $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$
Э-Ti-1,5	Ti, 1,5	C 29,02; 29,26	C 29,60
Э-Sn-1,5	Sn, 1,5	H 5,93; 6,11	H 6,22
Э-Al-1,5	Al, 1,5	Si 34,48; 33,77	Si 34,61

оксана (содержание Al 5,61%, Si : Al = 3,21); в полиметил- и полиэтилсилоxан — в виде полиалюмоэтилсилоxана (содержание Al 4,69%, Si : Al = 5,89).

Потери в весе определяли по ранее описанной методике [1].

Термомеханические свойства полимеров определяли на таблетках, спрессованных при комнатной температуре на весах Каргина. Скорость подъема температуры  $\sim 1$  град./мин, нагрузка 75 Г.

## Выводы

1. Исследовано влияние металлов (титана, олова и алюминия), вводимых в полиорганосилоxановую цепь, на устойчивость кремнийорганических полимеров к термоокислительной деструкции. Установлено, что наличие металла в составе полимера снижает устойчивость к окислению фенильного и винильного радикалов и повышает устойчивость метильного и этильного.

2. Эффективность влияния металлов на устойчивость фенильных и винильных радикалов у атомов кремния к окислению возрастает в ряду титан < олово < алюминий, алкильных — титан < алюминий < олово.

Всесоюзный электротехнический  
институт им. В. И. Лепнина  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 X 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Петрашко, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 4, 221, 1962.
2. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 70.
3. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Хим. пром-сть, 1955, № 6, 9.

## THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYMERS WITH INORGANIC BACKBONES

*A. I. Petrashko, K. A. Andrianov*

### Summary

The incorporation of aluminum, titanium and tin atoms into polyorganosiloxane molecules to form the corresponding polyorganometallic radicals leads to a fall in the oxidation resistance of the radicals (phenyl and vinyl), exerting a negative induction effect on the silicon atom, and a rise in the oxidation resistance of radicals (methyl and ethyl) exerting a positive induction effect on the silicon atom. The efficacy of the metal effect in the case of polyphenyl- and polyvinylsiloxanes increases in the series Ti < Sn < Al and in the case of polyalkylsiloxanes in the series Ti < Al < Sn.