

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 9

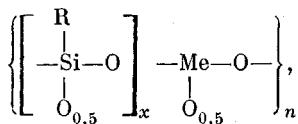
1967

УДК 678.84:678.01:54

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

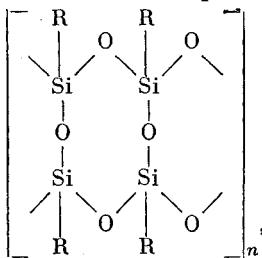
*К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Т. С. Бебчук,
Г. И. Пашинцева, Г. Е. Голубков*

Ранее [1] двумя из нас была изучена термоокислительная деструкция полиоргансилоксанов циклического строения в чистом виде и в композиции с полиметаллооргансилоксантами элементарного состава



где $\text{Me} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Sn}$; $x = 3-5$; $R = \text{C}_2\text{H}_5$ и C_6H_5 . Деструкцию проводили при 400° в условиях доступа кислорода. При этом было показано, что введение в состав полиоргансилоксанов алюминия, титана и олова в виде полиметаллооргансилоксанов повышает термическую устойчивость полимеров с алкильными группами и понижает термическую устойчивость полимеров с арильными группами у атомов кремния [1, 2].

В данной работе приводятся результаты исследования термической устойчивости в интервале $20-750^\circ$ полиоргансилоксанов строения



где $R = \text{CH}_3$ или C_6H_5 , модифицированных указанными выше полиметаллооргансилоксантами.

Методика проведения исследований

Для проведения исследований были использованы полимеры с соотношением $\text{Me : Si} = 1:100$ или $1,5:100$. Исходные полиметилсилоксан и полифенилсилоксан были получены гидролитической поликонденсацией соответствующих органотрихлорсиланов.

Металлы в исходные полиоргансилоксаны вводили путем их совмещения с соответствующими полиметаллооргансилоксантами. Как было показано ранее [2], при теплообработке таких совмещенных композиций между отдельными компонентами происходит химическое взаимодействие, в результате которого образуются сополимеры. Обозначение таких сополимеров составлено из буквы, соответствующей исходному полиоргансилоксану (M — для полиметилсилоксана и Φ — для полифенилсилоксана), символа введенного металла и величины, выраждающей отношение Me : Si в мольных процентах; например, полиметилсилоксан, содержащий 1,5 мол. % титана, обозначен $M\text{-Ti-1,5}$, полифенилсилоксан, содержащий 1 мол. % олова, — $\Phi\text{-Sn-1,0}$ и т. д.

Элементарный состав полимеров в исходном состоянии и после деструкции приведен в табл. 1.

Термическую устойчивость полиметаллооргансилоксанов изучали методом совмещенного дифференциального-термического анализа и термогравиметрии. Параллельно были определены потери в весе в процессе изотермического старения при 250, 350 и 400°, а для некоторых образцов, кроме того, были сняты кинетические кривые

Таблица 1

Результаты химического анализа полимеров

Условное обозначение полимера	Температура деструкции, °С	Найдено, %		
		C	H	Si
M	До деструкции	21,66*	5,07 *	39,19
	350 **	15,20	4,15	40,5
	350 ***	18,56	4,74	40,5
	800 **	1,68	0,13	44,7
M-Ti-1,5	До деструкции	21,74*	4,76 *	37,55
	350 ***	19,11	4,89	39,34
	750 **	—	—	42,7
M-Sn-1,5	До деструкции	17,8	4,78	40,56
	350 ***	14,29	4,21	37,59
	750 **	—	—	39,3
M-Al-1,5	До деструкции	17,35	4,78	40,56
	750 **	—	—	41,29
Φ	До деструкции	55,06	4,18	20,93
	750 **	2,98	1,00	35,53
Φ-Ti-1,0	750 **	0,94	0,51	37,63
Φ-Ti-1,5	350 ***	53,47	3,36	21,35
Φ-Al-1,0	750 **	—	1,37	35,30
Φ-Al-1,5	350 ***	47,15	3,36	23,30
	250 ***	49,71	3,79	22,35
	350 ***	50,78	3,73	20,77

* Завышенное содержание С и Н (расчетные значения 17,8 и 4,43% соответственно) объясняется присутствием в полимере бутоксигрупп, образующихся при гидролизе метилтрихлорсилина в среде толуол — бутанол — вода и сохраняющихся после вакуумной сушки и термообработки.

** Нагревание на воздухе при повышении температуры со скоростью $\sim 5^\circ/\text{мин}$.

*** Нагревание в вакууме при остаточном давлении $\sim 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ в течение 2 час.

газовыделения при деструкции их в вакууме или на воздухе с отбором летучих продуктов и последующим анализом на масс-спектрометре *.

Термическую устойчивость полимеров изучали на пирометре Курнакова с использованием автоматизированных торзионных весов. Установка и методика подробно были описаны ранее [3]. Нагревание проводили на воздухе, температуру поднимали от комнатной до 800° со средней скоростью 5° мин; навеска $\sim 0,07$ г. Для каждого образца снимали не менее трех термограмм. Эталоном служила прокаленная окись алюминия. Образцы перед испытанием подвергали вакуумной сушке и последующей термообработке в течение 10 час. при 200°. Летучие продукты деструкции отбирали на вакуумной установке при ступенчатом нагревании образца. Ступенчатое нагревание осуществляли в температурном интервале 250—550° через каждые 50°. Навеска полимера — 0,5 г. После достижения в системе остаточного давления, равного $(1,5-2) \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$, печь, предварительно нагретую до заданной температуры, надвигали на образец. За ходом газовыделения образца следили по перепаду давлений в U-образном манометре.

Деструкцию при каждой температуре проводили в течение двух часов, после чего летучие продукты поступали в ловушку, которые отпаивали затем от вакуумной установки и подсоединяли к системе напуска масс-спектрометра.

Образец охлаждали до комнатной температуры, после чего снова подвергали деструкции при следующей ступени нагревания.

Для анализа летучих продуктов использовали изотопный масс-спектрометр МИ-1305. Систему напуска откачивали до остаточного давления $10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$

* В экспериментальной части работы принимали участие Е. Б. Баулина, Г. И. Горчицена, А. Ю. Пальчевский, которым авторы приносят благодарность.

Перед снятием спектра систему промывали исследуемым образцом в течение 10—15 мин.

Ионизирующее напряжение составляло 50 эв, ток эмиссии — 1,5 ма. Анализ был преимущественно качественным. Количественный расчет касался содержания компонентов смеси в общем ионном токе, для чего подсчитывали общий ионный ток и суммарный ионный ток всех осколочных ионов данной компоненты, включая молекулярный пик. Исходными материалами для расчета служили каталоги Американского института нефти [4]. Расчет выявил лишь общие закономерности в характере полученных спектров.

Сочетание дифференциального термического и масс-спектроскопического анализов оказывается весьма полезным при исследовании процесса деструкции [5], в то время как термогравиметрия, кривые газовыделения и изотермическое старение позволяют произвести сравнительную оценку термостойкости исследуемых полимеров. При этом исходили из предположения, что термоокислительная деструкция таких полимеров (по крайней мере до 500°) протекает только по линии окисления органических групп у атомов кремния без разрыва цепей молекул по силоксановым связям. Такое предположение правомерно, учитывая, что исследуемые полимеры имеют сильно спущенную структуру цепей молекул [2]. Тем самым величина потерь в весе может служить критерием термической устойчивости органических групп при деструкции таких полимеров.

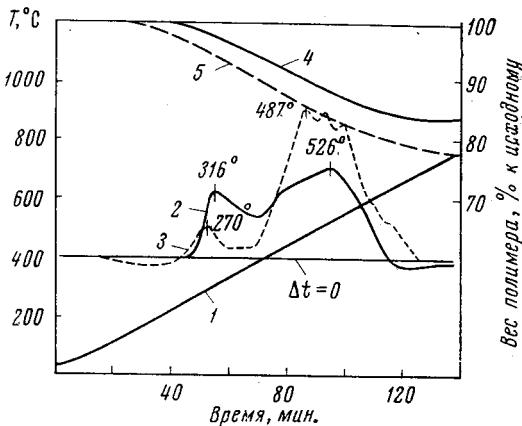


Рис. 1. Термогравиметрия образцов на основе полиметилсилоxана:

1 — температура образца; 2, 3 — дифференциальные кривые нагревания; 4, 5 — изменение веса; 2, 4 — образец М-Ti-1,5; 3, 5 — М

Результаты исследования

Полимеры на основе полиметилсилоxана. На рис. 1 приведены термограммы, характерные для полимеров на основе полиметилсилоxана. Термограммы для образцов М-Al-1,5 и М-Sn-1,5 сходны по характеру с термограммой М-Ti-1,5 и лишь несколько отличаются значениями температур термических эффектов (табл. 2). Потери в весе у этих полимеров, как следует из рис. 1 и табл. 2, близки между собой и значительно меньше, чем у чистого полиметилсилоxана.

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров на основе полиметилсилоxана

Полимер	Temperatura экзотермического эффекта, °C		Потери в весе при нагревании, %				
			со скоростью 5°/мин			240 час. при 250°	24 часа при 400°
	I	II	до 350°	до 500°	до 700°		
M	234—270	344—487	9,5	15,5	22,5	11,5	19,8
M-Ti-1,5	250—316	386—526	5,0	11,4	16,9	9,5	15,5
M-Al-1,5	275—316	352—525	6,5	12,0	16,0	6,0	13,8
M-Sn-1,5	225—305	400—575	5,4	10,5	18,2	—	10,2

Плавное отклонение дифференциальной кривой от нулевой линии в начальный период нагревания до 235—250° обусловлено постепенным удалением остатков растворителя и отщеплением бутоксигрупп. Летучие продукты, выделенные при 250°, действительно, в основном содержат толуол и бутанол. Количество летучих, образующихся при этой температуре, весьма незначительно; заметное газовыделение начинается только при достижении 300° (рис. 2).

Для всех полимеров с метильными группами у атомов кремния на термограммах отмечаются два экзотермических эффекта. Первый экзотермический эффект и связанное с ним начало изменения веса обусловлены

частичным окислением метильных групп. При дальнейшем нагревании наблюдается некоторое затормаживание этого процесса, которое, по-видимому, может быть объяснено поглощением тепловой энергии при перегруппировке главных силоксановых цепей молекул. Такая перегруппировка имеет

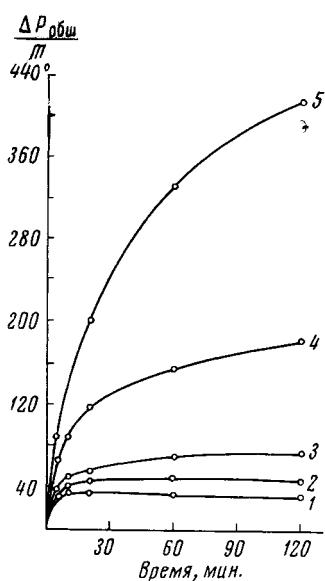


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика газовыделения при деструкции полиметилсилоксана в вакууме при различных температурах (°C):

1 — 350; 2 — 400; 3 — 450; 4 — 500; 5 — 550

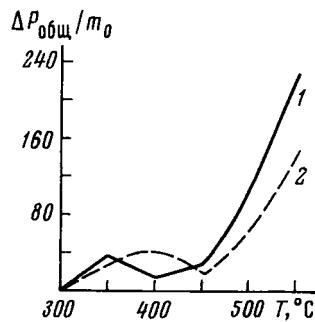


Рис. 3

Рис. 3. Количество летучих, выделяемых при ступенчатом нагревании образца полиметилсилоксана на воздухе (2) и при остаточном давлении $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. (1). Время выдержки при каждой температуре — 2 часа

место для полиалкилсилоксанов до температуры порядка 400° [8]. При более высоких температурах процесс деструкции превалирует над процессом перегруппировки цепей молекул и наблюдается второй, более

интенсивный экзотермический эффект, связанный с отрывом остальных метильных групп от атома кремния и присоединением кислорода к образовавшимся свободным валентностям кремния.

Количество летучих, образующихся при проведении деструкции в вакууме и в ограниченном объеме воздуха (рис. 3), также вначале возрастает, достигая максимума при

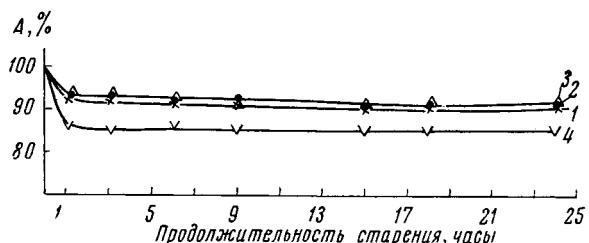


Рис. 4. Изотермическое старение полимеров на основе полиметилсилоксана при 350°

Образцы: 1 — M-Ti-1,5; 2 — M-Sn-1,5; 3 — M-Al-1,5;
4 — M. A — Вес полимера, % к исходному

350° (кривая 1) и 400° (кривая 2), а затем значительно уменьшается, что тоже свидетельствует о наличии процесса (как мы полагаем, перегруппировки силоксановых цепей молекул), тормозящего деструкцию. Лишь при дальнейшем повышении температуры наблюдается интенсивный рост газовыделения. Существенно отметить, что между ходом дифференциальной

кривой нагревания ($\Delta t = f(\tau, T^\circ)$) и кривой газовыделения ($\Delta p / m_0 = f(T^\circ)$) есть определенная корреляция. Это делает правомерным трактовку тех или иных термических эффектов на термограммах на основании результатов масс-спектрального анализа.

После достижения 600—700° изменение веса прекращается и одновременно происходит возвращение дифференциальных кривых к базовой линии. К этому времени органическая часть полимера полностью выгорает (табл. 1).

Кинетические кривые газовыделения, приведенные на рис. 2, показывают, что наибольшая скорость образования летучих имеет место в первые 10—20 мин. проведения опыта при заданной температуре. Максимальный перепад давлений при данной температуре, возникающий в результате деструкции и отнесенный к величине исходной навески (g) в зависимости от температуры (рис. 3), показывает, что деструкция полиметилсилоксана в вакууме начинается раньше, чем в тех же условиях на воздухе. Это согласуется с литературными данными [6].

При изотермическом старении полиметилсилоксана и полиметаллоорганических полимеров на его основе наиболее резкое изменение веса отмечается также в начальный период. На рис. 4 в качестве примера приведено изменение веса полимеров в процессе старения при 350°. При 250 и 400° ход кривых и их взаимное расположение сохраняются. Как видно из рис. 4, потери в весе у полиметилсилоксана, не содержащего в своем составе металлов (кривая 4), значительно превышают потери в весе у всех остальных полимеров.

Таким образом, введение в цепи молекул металла (независимо от его природы) стабилизирует полиметилсилоксаны: потери в весе в результате такого «легирования» уменьшаются, а экзотермический эффект разложения сдвигается в сторону более высоких температур (табл. 2).



Рис. 6. Термогравиметрические кривые полимеров на основе полифенилсилоксана (скорость нагревания $\sim 5^\circ/\text{мин}$)

Образцы: 1 — Ф-Al-1,5; 2 — Ф-Al-1,0; 3 — Ф-Sn-1,0;
4 — Ф-Ti-1,0; 5 — Ф

В табл. 3 приведен состав основных летучих продуктов, обнаруженных при деструкции полиметилсилоксана и M-Ti-1,5.

Полимеры на основе полифенилсилоксана. Для всех полимеров на основе полифенилсилоксана характерен один основной экзотермический эффект разложения в интервале 450—550° (табл. 4), обусловленный окислением фенильной группы, находящейся у атома кремния. Эффект разложе-

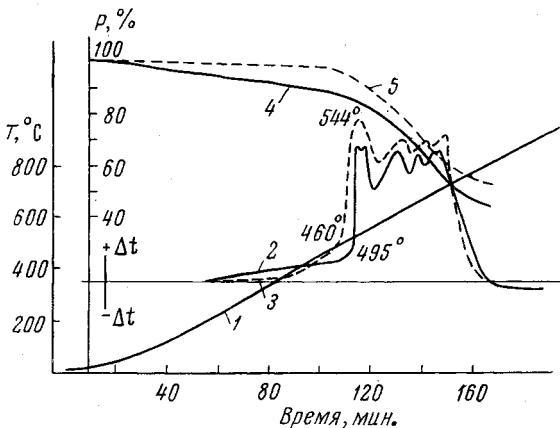


Рис. 5. Термогравиограммы полимеров на основе полифенилсилоксана:

1 — температура образца; 2, 3 — дифференциальные кривые нагревания; 4, 5 — изменение веса; 2, 4 — образец Ф-Ti-1,5; 3, 5 — образец Ф

ния у всех полимеров с фенильными группами сдвинут в сторону более высоких температур по сравнению с полимерами на основе полиметилсилоксана.

На рис. 5 приведены термограммы для Ф-Ti-1,5 и полифенилсилоксана, а на рис. 6 представлены термогравиметрические кривые для остальных

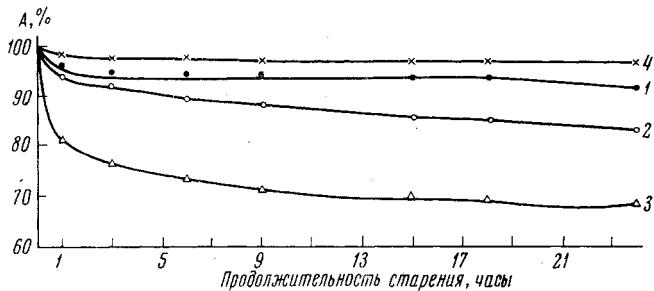


Рис. 7. Изменение веса полимеров на основе полифенилсилоксана в процессе изотермического старения при 350°

Образцы: 1 — Ф-Ti-1,5; 2 — Ф-Sn-1,5; 3 — Ф-Al-1,5;
4 — Ф. A — вес полимера, % к исходному

исследованных полимеров с фенильными группами. Из рис. 5 и 6 видно, что наибольшей термической устойчивостью во всем интервале температур обладает полифенилсилоксан, не содержащий добавок металла (кривая 5).

Таблица 3
Состав летучих продуктов деструкции полимеров с метильными группами у атомов кремния

(Остаточное давление — $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.)

Летучие продукты деструкции	Содержание продукта *, %							
	M				M-Ti-1,5			
	температура деструкции, °C				температура деструкции, °C			
	350	350**	500**	550**	350	500	550	
Водород	—	—	—	—	—	10	3,4	
Метан	—	1,0	30,0	20,0	3,5	45	71,5	
CH_3^+ C_2H_5^+	25,0	—	—	—	—	—	—	
Этан	1,0	0,5	1,5	5,0	24,5	45	15,3	
Этилен	—	—	—	—	21,1	Следы	9,8	
Пропан	—	—	—	—	—	—	—	
Пропилен	3,0	—	—	—	26,3	—	—	
Бутан	—	—	—	—	14,1	—	—	
Бутанол	70,0	—	—	—	10,5	—	—	
Воздух	—	93,5	68,5	75	—	—	—	
Количество летучих, $\Delta p \left[\frac{\text{мм рт. ст.}}{m_0} \right]$	34,1	25,8	61,9	144,4	60,8	420,0	449,1	

* Общее количество летучих, выделенных при данной температуре, принято за 100%.
** Деструкцию проводили в ограниченном объеме воздуха.

Наибольшие потери в весе отмечаются у аллюминийсодержащего полимера, причем с увеличением количества легирующей добавки потери несколько увеличиваются (рис. 6, кривые 1 и 2). До 550° термостабильность полимеров в зависимости от введенного металла возрастает в ряду

$\text{Al} < \text{Sn} < \text{Ti}$, затем скорость нарастания потерь у полимера с добавкой титана резко увеличивается, а при достижении 800° уровень потерь у всех полимеров примерно одинаков и практически равен величине потерь в весях, вычисленной из условия окисления всех фенильных радикалов. Исключение составляет полифенилсилоксан, у которого даже при 800° потери веса не достигают расчетных (табл. 1). Результаты изотермического старения, которому были подвергнуты образцы при 250 , 350 и 400° (табл. 4, рис. 7), свидетельствуют, что и при длительном воздействии температуры в присутствии кислорода воздуха наиболее термостойким оказывается полифенилсилоксан. Наиболее термостабильным из всех металлоксодержащих полимеров в обоих случаях является полититано-фенилсилоксан.

Этот полимер ($\Phi\text{-Ti-1,5}$) был подвергнут термической деструкции при остаточном давлении $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Резкий рост газовыделения наблюдается при 550° (рис. 8, кривая 7), что примерно соответствует максимуму экзотермического эффекта на термограмме.

Масс-спектральный анализ позволил установить, что основным летучим продуктом деструкции $\Phi\text{-Ti-1,5}$ является бензол (табл. 5). При 500 и 550° появляется также незначительное количество атомарного водорода ($1,0$ и $1,5\%$). Бензол обнаружен и при проведении деструкции полифенилсилоксана на воздухе. Существенно, что в масс-спектрах всех исследованных полимеров не обнаружены соединения кремния. По кинетическим кривым газовыделения построены зависимости $\ln v_{\max} = f(1/T)$, где v_{\max} — максимальная скорость газовыделения при данной температуре; T — температура, $^\circ\text{К}$. По наклону прямой, которой выражается зависимость $\ln v_{\max} = f(1/T)$, были определены значения общей энергии активации (E) процесса деструкции для M и M-Ti-1,5 , которые оказались соответственно равны 10 и 12 ккал/моль.

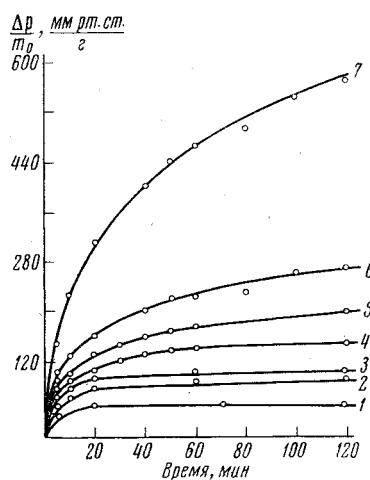


Рис. 8. Кинетика газовыделения при термической деструкции $\Phi\text{-Ti-1,5}$ (остаточное давление $— 1,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.)

Температура ($^\circ\text{C}$): 1 — 250 ; 2 — 300 ;
3 — 350 ; 4 — 400 ; 5 — 450 ; 6 — 500 ;
7 — 550

Таблица 4

Некоторые свойства полимеров на основе полифенилсилоксана

Полимер	Температура экзотермического эффекта, $^\circ\text{С}$	Потери в весях при нагревании, %		
		250°, 372 часа	400°, 6 час.	400°, 24 часа
Ф	460—544	5,2	9,5	16,6
$\Phi\text{-Ti-1,0}$	504—540	—	—	—
$\Phi\text{-Ti-1,5}$	495—528	8,1	11,1	17,9
$\Phi\text{-Al-1,0}$	450—500	—	—	—
$\Phi\text{-Al-1,5}$	450—525	39,3	40,3	59,0
$\Phi\text{-Sn-1,0}$	468—544	24,3	27,4	38,0

Энергия активации, рассчитанная по результатам изотермического старения при трех различных температурах (по «кривым жизни»), находится на том же уровне: $11,5$ ккал/моль для M и 12 ккал/моль для M-Ti-1,5 . Энергия активации процесса окисления и образования спиртовой структуры у полидиметилсилоксана равна $6,7 \pm 0,5$ ккал/моль [7].

Для полимеров с фенильными группами у атомов кремния общая энергия активации, рассчитанная по «кривым жизни», равна 15—17 ккал/моль для Ф-Al-1,5 и Ф-Sn-1,0 и 32—34 ккал/моль для более термостойких полифенилсилоксана и Ф-Ti-1,5.

Таблица 5

Состав летучих продуктов деструкции полимера Ф-Ti-1,5]
(Остаточное давление — $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.)

Летучие продукты деструкции	Количество летучих продуктов, % к общему количеству		
	при 350°	при 500°	при 550°
Водород	—	1,0	1,5
Углекислый газ	1,0	—	—
Бензол	95,0	97,0	97,0
Прочие газы	4,0	2,0	1,5
Количество летучих, $\Delta p/p_0$	24,9	62,3	303,4

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать определенные заключения о влиянии металлов на процесс деструкции алифатических и ароматических полиорганосилоксанов, а также относительно характера самого процесса деструкции.

Ранее высказанное предположение [1, 2] о роли металлов, способствующих перераспределению электронной плотности силоксановой связи и влияющих на поляризацию связи Si—C, что, в зависимости от индукционного эффекта радикала, либо повышает, либо ослабляет ее при атаке нуклеофильным реагентом — кислородом, может быть распространено и на случай термической деструкции в вакууме.

Введение металлооксновых группировок в состав полимеров не влияет на характер их деструкции. Сдвигается только температура начала отрыва органических групп от атомов кремния. В случае алкильных радикалов, проявляющих положительный индукционный эффект, введение металлооксновых группировок способствует повышению полярности связи кремния с органической группой, в случае арильных групп — понижению полярности их связи с кремнием. С этими представлениями согласуются полученные данные — температуры начала деструкции и величины энергии активации процесса деструкции полиметил- и полифенилсилоксана и их сополимеров с полиметаллоорганосилоксантами.

Деструкцию полиорганосилоксанов следует рассматривать как радикальный процесс. При отрыве органических групп от атомов кремния образуются радикалы, последующей рекомбинацией которых объясняется наличие в составе летучих продуктов деструкции полимеров с фенильными группами — бензола, а у полимеров с метильными группами — предельных и непредельных углеводородов. Устойчивость тех или иных радикалов зависит от температуры, поэтому состав выделяющихся продуктов определяется условиями опыта. С повышением температуры понижается количество высших углеводородов (бутана, этана, этилена, пропилена) и повышается содержание метана и водорода как более устойчивых.

О радикальном характере процесса деструкции исследованных полиметаллоорганосилоксанов свидетельствует также отсутствие кремнийсодержащих соединений в составе летучих продуктов деструкции.

Выводы

1. Методом дифференциального-термического анализа исследована термическая устойчивость полиметил- и полифенилсилоанов в чистом виде и содержащих в цепях молекул металлооксановые группировки.

Установлено, что введение металлооксановых группировок в состав полисилоанов не влияет на характер деструкции, но ускоряет или замедляет этот процесс в зависимости от природы органической группы у атома кремния. Начало разложения сдвигается в сторону более высоких температур при введении металла в полимер с метильными группами. Деструкция полимера с фенильными группами ускоряется при введении в него металлооксановых группировок.

2. Исследован состав летучих продуктов деструкции полимеров на основе полиметил- и полифенилсилоана. Показано, что при деструкции происходит отрыв органических групп от атомов кремния с образованием радикалов и их последующей рекомбинацией.

3. В случае трифункциональных полиоргано- и полиметаллоорганосилоанов деструкция до температуры 500° не затрагивает главных цепей молекул.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
3 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Петрашко, К. А. Андрианов. Высокомолек. соед., 8, 1505, 1964.
2. А. И. Петрашко, Тр. Всесоюзного электротехнического института, вып. 74, изд-во «Энергия», 1966, стр. 83.
3. Б. К. Артемьев, Т. С. Бебчук, Г. Е. Голубков, Приборы и средства автоматизации, 5, 347, 1963.
4. Таблицы «Mass Spectral Data», Amer. Petrol. Inst., 1948, 5; G. P. Shulman, J. Polymer Sci., B3, 911, 1965.
5. G. P. Shulman, J. Polymer Sci., B3, 211, 1965.
6. W. J. Lewis, J. Polymer Sci., 33, 153, 1958.
7. M. Kucera, J. Lanikova, J. Polymer Sci., 59, 79, 1962.
8. A. J. Barr, W. H. Daugt, J. J. Domicone, J. W. Gilkey, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4248, 1955.

ABOUT THERMAL STABILITY OF POLYORGANOMETALLIC SILOXANES

*K. A. Andrianov, A. I. Petrashko, T. S. Bebchuk, G. I. Pashintseva,
G. E. Golubkov*

Summary

By means of differential thermal analysis heat resistance of trifunctional pure polymethyl- and polyphenylsiloxanes and the ones with metal atoms in the chains has been studied. The kinetic curves of gas evolution and the results of isothermal aging at different temperatures are given. Volatile degradation products have been analyzed with mass-spectrometer. Introduction of metaloxane groups does not alter the degradation character but slows or accelerates the process depending on the nature of organic group at silicon atom. Degradation up to 500°C occurs through oxidation of organic groups at silicon atom do not touching the main chains.