

УДК 678.84:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
бис-(ОРГАНОФОСФИНОКСИ)ТИТАНОКСАНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ
В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*Н. В. Варламова, А. И. Сиднев, В. В. Северный,
К. А. Андрианов*

В настоящее время большой интерес представляют работы, связанные с изысканием путей стабилизации полиорганосилоксанов. Известно [1—3], что при введении в основную цепь полиорганосилоксанов различных гетероатомов, термостойкость последних существенно возрастает. Особен-но эффективным в ряде случаев оказалось введение гетероатомов титана [4].

В случае необходимости сохранения линейной структуры полиоргано- силоксана при введении гетероатомов большое значение имеет выбор гидролитически и термически стабильных заместителей у поливалентного элемента [5]. В работе [6] было показано, что этому требованию удов- ляетворяет группировка типа $\begin{array}{c} \text{---Ti---O---P} \\ | \quad \backslash \\ \text{---C---C---O} \end{array}$, устойчивость которой обуслов-

лена наличием координационной связи между атомом Ti и электронами фосфорильного кислорода. Введение подобных дифункциональных бис-(органиофосфинокси)титаноксановых группировок в полимерную цепь дает возможность существенно увеличивать термоокислительную устой-чивость полимера [7].

В настоящей работе изучена эффективность и характер стабилизирую- щего действия некоторых дифункциональных соединений титана, а имен-но, бис-(органиофосфинокси)дибутилтитанатов (ТФ) общей формулы $[(R)(R')P(O)O]_2Ti(OC_4H_9)_2$, где R = CH₃; R' = OC₆H₅; (ТФМФО); R = R' = C₆H₅ (ТФДФ); R = R' = OC₆H₅ (ТФДФО); R = R' = OC₆H₅CH₃; (ТФДКФ); R = R' = o-OC₆H₄O(TФПК), в процессе термоокислитель- ной деструкции линейного полидиметилсилоксана (ПДМС), мол. вес 600 000. Для сравнения эффективности указанных стабилизаторов, кроме того, изучали стабилизирующее действие фосфорорганического эфира — трикрезилфосфата (ТКФ).

Поскольку процессу деструкции ПДМС предшествует поликонденса- ция за счет остаточных гидроксильных групп, что, в свою очередь, при- водит к возрастанию молекулярного веса [8], представляло интерес изу- чить влияние указанного ряда стабилизаторов на скорость поликонденса- ции ПДМС. С этой целью было проведено изучение изменения молекуляр- ного веса α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксана с коэффициентом поли- конденсации 200 (ПДМС-200) в процессе гомофункциональной конденса- ции гидроксильных групп и гетерофункциональной конденсации гидрок- сильных групп ПДМС-200 с аллоксигруппами бис-(метилфеноксифосфи- нокси)дибутоксититана (ТФМФО).

Как показали полученные результаты, в присутствии ТФМФО процесс гетерофункциональной конденсации начинает развиваться при темпера-

турах значительно более низких (рис. 1, а), нежели в случае гомофункциональной конденсации (рис. 1, б).

Так ПДМС-200 заметно увеличивает молекулярный вес лишь при 190°, тогда как в присутствии ТФМФО эластомер конденсируется уже при 150°. Причем глубина превращения в присутствии ТФМФО заметно возрастает: если молекулярный вес ПДМС-200 при 210° за 10 час. возрастает в 1,5 раза, то в присутствии ТФМФО при 180° за такое же время молекулярный вес эластомера увеличивается в

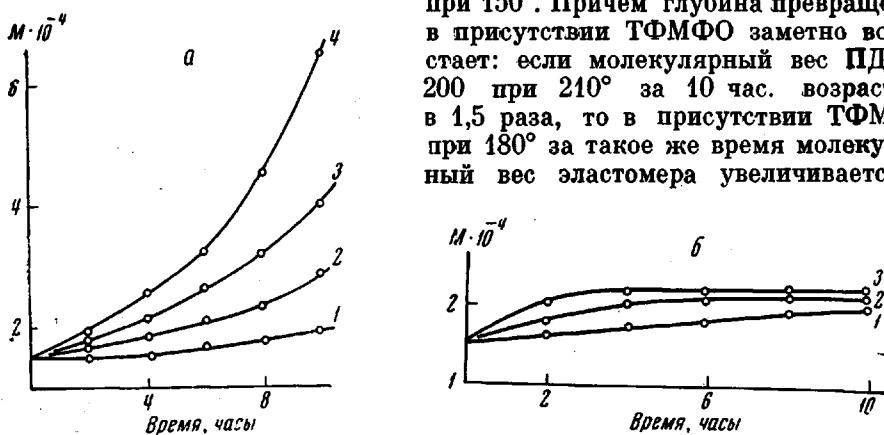


Рис. 1. Изменение молекулярного веса ПДМС-200 в процессе поликонденсации в присутствии бис-(метилфеноксифосфинокси)дибутилтитаната (а) и без него (б):

а: 1 — 150; 2 — 160; 3 — 170; 4 — 180°; б: 1 — 190; 2 — 200; 3 — 210°

4,5 раза. Аналогичным образом изменяется и молекулярный вес у ПДМС с более высоким исходным молекулярным весом (рис. 2, табл. 1).

В качестве критерия оценки эффективности стабилизирующего действия ТФ была взята скорость убыли в весе и скорость поглощения кислорода в статической вакуумной установке [9].

Изучение влияния содержания ТФМФО-группировок в полимере показало, что введение их уже в небольших количествах ($\text{Si} : \text{Ti} = 1000$) значительно понижает потерю ПДМС в весе (рис. 3, а).

На рис. 3, б приведены кривые убыли в весе ПДМС, содержащего различные ТФ-группировки в полимерной цепи в соотношении $\text{Si} : \text{Ti} = 1000$. В этом же соотношении был введен в ПДМС ТКФ. Как следует из полученных результатов, все ТФ-производные существенно уменьшают потери веса полимера, эффективность стабилизирующего действия последних значительно выше, чем у ТКФ.

Анализ продуктов деструкции ПДМС, модифицированного ТФ, показал (табл. 2), что в процессе ингибиционного окисления резко понижается накопление как

Рис. 2. Изменение η_{D} ПДМС различного молекулярного веса в присутствии бис-(метилфеноксифосфинокси)дибутилтитаната

1 — $\text{Si} : \text{Ti} = 1000$; 2 — $\text{Si} : \text{Ti} = 400$;
3 — $\text{Si} : \text{Ti} = 200$

кремнийорганических циклических продуктов, образующихся в результате окисления метильных групп у атомов кремния. Этот факт свидетельствует о комплексном стабилизирующем эффекте ТФ, которые способны не только уменьшать скорость деполимеризации полидиметилсилоксановых цепей, протекающую с участием остаточных гидроксильных групп, но и существенно тормозить радикальные процессы окисления метильных групп. В пользу такого заключения свидетельствует и тот факт, что скорость поглощения кислорода ПДМС, модифицированного ТФ, значительно понижается и одновременно существенно возрастает длительность периода индукции.

В присутствии титанфосфороганических звеньев в полимерной цепи доля растворимой фракции полимера после деструкции при 300° в присутствии кислорода воздуха возрастает в 10–15 раз по сравнению с не-

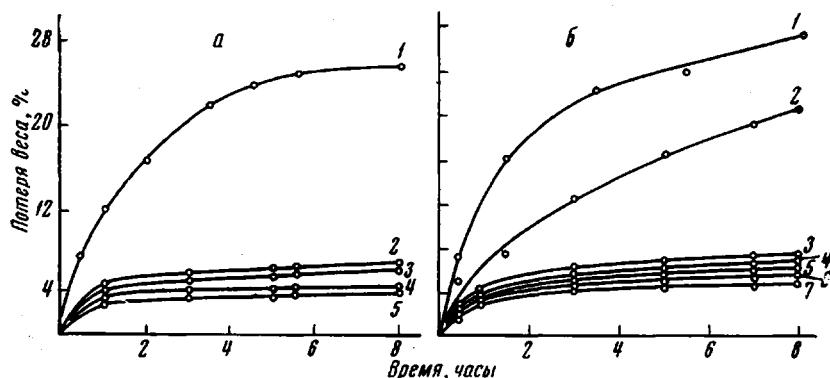


Рис. 3. Потеря веса ПДМС, содержащих бис-(органсфеникса)дибутитанат, при 300° на воздухе:

а — ТОМФО; 1 — без титаната; 2 — Si : Ti = 100; 3 — Si : Ti = 200; 4 — Si : Ti = 500; 5 — Si : Ti = 1000; б: 1 — без титаната; 2 — ТКФ; 3 — ТДКФ; 4 — ТДФО; 5 — ТДФ; 6 — ТФШК; 7 — ТМФО; соотношения Si : Ti = 1000

стабилизированным ПДМС, что свидетельствует о значительном понижении степени структурирования полимера, т. е. об уменьшении количества поперечных спивок, образующихся при окислении метильных групп

Таблица 1

Характеристика поли-бис-(метилфеноксифосфинокси)титанодиметилсилоксанов

Соотношение Si : Ti в полимере	$\eta_{\text{нуд}}$	Элементарный анализ, %						$M \cdot 10^{-3}$	
		Si		Ti		P			
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
200	0,74	37,05	37,10	0,31	0,28	0,40	0,35	1352	
400	0,83	37,50	37,0	0,12	0,15	0,17	0,19	2586	
1000	0,99	37	37	—	—	—	—	3388	

Таблица 2

Термоокислительная деструкция поли-бис-(метилфеноксифосфинокси)-титанодиметилсилоксанов при 400°

Соотношение Si : Ti в полимере	Общая потеря веса, %	Продукты деструкции, %		
		жидкие (циклические)	газообразные	
			CO_2	$\text{CO}, \text{CH}_2\text{CH}_3$
Исходный ПДМС	64,8	53,1	2,5	9,2
400	39,5	35,2	2,2	3,0
1200	36,4	33,0	2,7	2,1

у атомов кремния. Растворимость ПДМС, подвергнутого термоокислительной деструкции при 300° , приведена ниже.

ТФ	ПДМС	ПДМС+ТКФ	ПДМС+ТДФ	ПДМС+ТФДО	ПДМС+ТФТКФ	ПДМС+ТФМФО
Растворимая фракция, %	2,9	7	25	30	39	46

Полученные экспериментальные результаты дают основание сделать выводы об основных направлениях стабилизирующего действия ТФ в процессе термоокислительной деструкции ПДМС.

У ПДМС в присутствии бис-(органифосфинокси)дибутилтитанатов наблюдается значительное понижение температуры начала конденсации, в результате чего происходит быстрое уменьшение концентрации остаточных гидроксильных групп в ПДМС, которые обусловливают деполимеризацию полидиметилсилоксановых цепей.

Известно, что термоокислительная устойчивость ПДМС резко возрастает при замене концевых гидроксильных групп триметилсилильными группами [10].

Наличие у атомов титана термически устойчивых бис-(органифосфинокси)-заместителей оказывает существенный ингибирующий эффект на цепной автокатализический процесс окисления метильных групп у атомов кремния, о чем свидетельствует резкое уменьшение скорости поглощения кислорода, существенное увеличение длительности периода индукции, заметное понижение выхода газообразных продуктов окисления, а также заметное возрастание доли растворимой фракции ПДМС, обусловленное уменьшением скорости образования поперечных силоксановых связок.

Сильный ингибирующий эффект эфиров фосфорной и фосфиновой кислот был известен и ранее [11], однако последние сохранили эффективность при температурах до 200—250°; вследствие возрастания упругости пара этих эфиров при более высоких тем-

Рис. 4. Скорость поглощения кислорода в процессе термоокислительной деструкции ПДМС при 300° и P_{O_2} 200 мк рт. ст.:

1 — без титаната; 2 — ТКФ; 3 — ТФМФО. Si : Ti = Si : P = 1000

пературах они улетучивались из полимера. Предложенный метод стабилизации ПДМС исключает возможность испарения, поскольку органофосфиновые группы связаны с атомом титана устойчивыми химическими связями.

Таким образом, модификация полиорганосилоксанов титанфосфорорганическими звеньями приводит к комплексной стабилизации полиорганосилоксанов, ингибируя одновременно все основные реакции, обуславливающие деструкцию, и способствует длительному сохранению основных физико-механических свойств полимера при повышенных температурах.

Экспериментальная часть

Введение ТФ в полидиметилсилоксаны. Раствор ТФ в бензоле приливали к 20%-ному раствору ПДМС в бензоле, после чего растворитель удаляли в вакууме при 100°.

Скорость термоокислительной деструкции изучали по убыли в весе образца полимера (навеска 0,1 г) в присутствии кислорода воздуха при 300° и по скорости поглощения кислорода в статической вакуумной установке [9] (рис. 4).

Продукты деструкции фракционировали в струевой установке; воду и двуокись углерода поглащали в аппаратах Прегля на ангидроне и аскарите соответственно. Окись углерода в смеси с воздухом собирали в газометре и анализировали хроматографически.

Вязкость полимеров оценивали по времени истечения раствора полимера в толуоле в вискозиметре Уббелоде. Молекулярный вес определяли с использованием коэффициентов для уравнения Марка—Хаувинка из работы [12].

Количество растворимой фракции полимера, подвергнутого термоокислительной деструкции при 300° в течение 8 час., определяли путем экстрагирования бензолом в аппарате Сокслета.

Выходы

1. Изучен характер термоокислительной деструкции линейного полидиметилсилоxана в присутствии *bis*-(оргanoфосфинокси)дибутилтитанатов.

2. Показано, что *bis*-(оргanoфосфинокси)дибутилтитанаты сочетают в себе комплексные свойства ингибиторов кремнийорганических соединений, стабилизируя связь Si—O—Si и окислительные процессы органических заместителей у атомов кремния.

3. На основании полученных результатов высказаны предположения о механизме стабилизирующего действия *bis*-(оргanoфосфинокси)дибутилтитанатов на процесс термоокислительной деструкции полиоргансилюксанов.

Поступила в редакцию
5 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 151, 1093, 1963.
2. В. Н. Грубер, А. А. Клебанский, Т. Г. Дегтярева и др., Высокомолек. соед., 7, 462, 1965.
3. Т. С. Никитина, Л. К. Ходжемирова, Ю. А. Александрова, А. П. Праведников, Высокомолек. соед., А10, 2783, 1968.
4. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева и др., Высокомолек. соед., А10, 1226, 1968.
5. R. G. Charles, A. Langen, J. Phys. Chem., 63, 603, 1959.
6. И. К. Кузнецова, Диссертация, 1967.
7. К. А. Андрианов, А. Г. Колчина, Н. В. Варламова и др., Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 361.
8. М. А. Верхотин, Диссертация, 1968.
9. А. И. Сиднев, Ю. В. Хващевская, И. А. Зубков, Пласт. массы, 1968, № 6, 61.
10. В. С. Папков, Диссертация, 1968.
11. Старение и стабилизация полимеров, Сб. статей под ред. М. Б. Неймана, Изд-во «Наука», 1964.
12. А. Я. Королев, К. А. Андрианов, Л. С. Утешева, Т. Е. Введенская, Докл. АН СССР, 89, 65, 1953.

THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF LINEAR POLYDIMETHYLSILOXANES WITH *bis*-(ORGANOPHOSPHINOXY)TITANIUMOXANE UNITS IN THE CHAIN

N. V. Varlamova, **A. I. Sidnev**, V. V. Severnyi, K. A. Andrianov

Summary

At study of thermooxidative degradation of polydimethylsiloxanes (PDMS) with *bis*-(organophosphinoxy)titaniumoxane units (OPTU), it has been noticed decrease of weight loss and oxygen uptake. The amount of gaseous and liquid degradation products is also decreased. Modification of PDMS with OPTU decreases not only the rate depolymerization of PDMS chains but also inhibits radical processes of oxidation of methyl groups in the polymer.
