

УДК 541.64:536.4:678.84

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
НЕКОТОРЫХ 1,1'-бис-(ОРГАНО) СИЛИЛФЕРРОЦЕНОВ
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

*А. И. Сиднев, Б. К. Кабанов, В. А. Зайцев,
Н. А. Кондратова, Т. А. Агапова, Л. М. Константиненко*

Известно, что процессу термоокислительного старения полиорганосилоксанов (ПОС) сопутствует целый ряд химических превращений, в частности радикальное автокатализитическое окисление алифатических заместителей у атомов кремния, внутримолекулярная ступенчатая дешолимеризация с образованием низкомолекулярных циклоорганосилоксанов и, наконец, межмолекулярная конденсация с образованием новых силоксановых связей, обусловливающих структурирование макромолекул [1, 2]. Последние два процесса в значительной мере обусловлены присутствием в силоксановых цепях силанольных групп [3—5], которые либо могут остаться на концах полимерных молекул в результате поликонденсации, либо образоваться в процессе окисления алифатических заместителей. Поэтому одной из первоочередных задач стабилизации ПОС является торможение радикального автокатализитического окисления органического обрамления силоксановых макромолекул.

Для высокотемпературной стабилизации ПОС применение известных антиоксидантов радикальных процессов типа аминов и фенолов оказывается малоэффективным [6] вследствие высокой упругости паров ингибитора при высоких температурах, в результате чего последние испаряются. Кроме того, с повышением температуры возрастает вероятность прямого окисления самих ингибиторов. Указанные причины делают необходимым подбор новых более эффективных термостойких классов стабилизаторов.

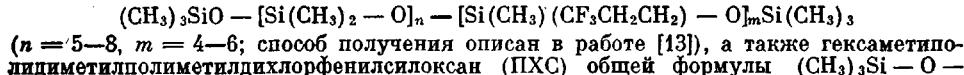
К указанному типу соединений можно отнести органопроизводные ферроценов [7], однако последние плохо совмещаются с ПОС. Введение в циклопентадиенил органосилил- или органосилоксизаместителей полностью исключает проблему совмещения [8—10] и приводит к высокоэффективной стабилизации ПОС.

В настоящей работе изложены результаты по исследованию эффективности стабилизирующего действия ряда новых 1,1'-бис-(органо)силилферроценов в процессе термоокислительного старения ПОС.

Экспериментальная часть

В работе были использованы 1,1'-бис-(органо)силилферроцены, основные физико-химические свойства которых приведены в таблице. Способ получения указанных соединений был описан ранее [11, 12].

В качестве модельных соединений ПОС были использованы полидиметилсилоксан (СДТ, молекулярный вес 600 000) и гексаметилполидиметилполиметил- γ -трифторметилсилоксан (ПФС) общей формулы



$-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n - [\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2) - \text{O}]_m -$
 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($m = 3-5$, $n = 14-18$; способ получения полимера описан Королевой и др. [14]).

Эффективность стабилизирующего действия антиоксидантов оценивали по длительности периода индукции на статической вакуумной установке [15].

Результаты и их обсуждение

Процесс термоокислительного старения указанных ПОС, как показано в работах [5, 16], сопровождается интенсивным поглощением кислорода, кинетические кривые которого имеют S-образный характер с четко выраженным периодом индукции. Характер кинетических кривых поглощения кислорода и наличие длительных периодов индукции является дополнительным подтверждением радикальной автокатализитической природы процессов окисления ПОС [1, 2, 5, 16]. Длительность периода индукции, как известно [17], определяется соотношением вероятности разветвления и обрыва кинетических цепей. Поэтому в качестве критерия эффективности ингибирующего действия антиоксиданта, роль которого сводится к увеличению вероятности обрыва кинетических цепей, удобно использовать длительность периода индукции, когда автокатализическое окисление полимера полностью заторможено.

Как видно из рис. 1, а, длительность периода индукции в присутствии органодисилилферроценов значительно возрастает. Характерно, что при ингибиранном окислении существенно понижается и скорость поглощения кислорода, т. е. указанный класс антиоксидантов оказывает ингибирующее действие не только на стадии инициирования, но и в период автокатализического развития цепного процесса окисления. Эффективность стабилизирующего действия антиоксидантов изученного ряда изменяется следующим образом: ТМФ < ФСФ < ЭСФ < АСФ.

Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае ПФС и ПХС (рис. 1, б, 2).

В настоящей работе было изучено влияние изменения концентрации антиоксиданта на длительность периода индукции с целью выяснения крити-

Физико-химические константы некоторых органических ферроценов $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2$

Наименование соединения	Темп., °С/мин.	d_{4}^{20}	d_{4}^{20}	Элементарный анализ, %				Найдено				
				С	Н	Вычис-лено	Найдено					
1,1'-Бис-(trimетилсилил)-ферроцен	CH ₃	TMСС	69,6	89—90/0,085	1,1052	1,5450	58,18	57,92	7,78	7,63	16,96	16,61
1,1'-Бис-(диметилэтокси-силил)ферроцен	OC ₂ H ₅	ЭСФ	70,0	168—110/0,09	1,1299	1,5265	55,38	55,50	7,69	7,76	14,37	14,70
1,1'-Бис-(диметилокто-силил)ферроцен	OC ₈ H ₁₇	ОСФ	98,0	215—220/0,25	1,0411	1,5085	64,51	63,98	9,68	9,56	10,03	9,68
1,1'-Бис-(диметил phenок-силил)ферроцен	OC ₆ H ₅	ФСФ	12,5	150—160/0,075	1,1315	1,5465	64,19	63,84	6,17	6,21	11,52	11,62
1,1'-Бис-(диметил(диэти-амино)силил)ферроцен	N(C ₂ H ₅) ₂	АСФ	60,0	150—155/0,2—0,25	1,0565	1,5324	59,45	60,33	9,00	9,25	12,61	12,29

ческих концентраций [17], определяющих оптимальные условия стабилизации полимера. Характер кинетических кривых поглощения кислорода в присутствии различных содержаний ингибиторов проведен на рис. 3, 4.

По мере увеличения содержания ингибиторов до 1,5—2,0% длительность периода индукции возрастает, а скорость поглощения кислорода понижается. На рис. 5 приведены зависимости длительности периода индук-

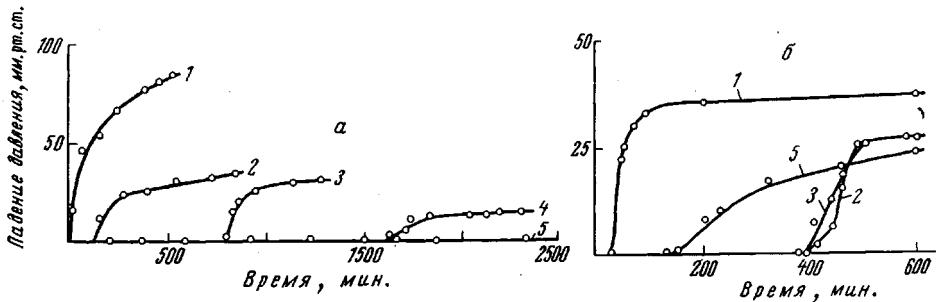


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе термоокислительного старения СКТ (а) и ПФС (б) при 300° и исходном давлении кислорода 250 мм рт. ст.:

1 — исходный; 2—5 — 0,5% ТМСФ, ФСФ, ЭСФ и АСФ соответственно

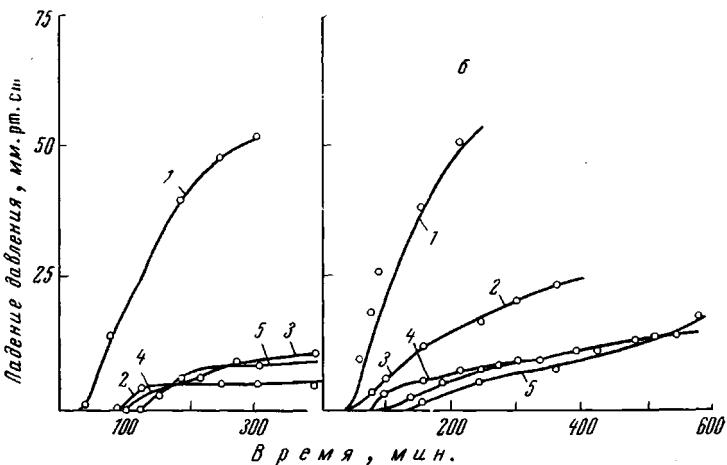


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе термоокислительного старения ПХС при 290 (а) и 300° (б) и исходном давлении кислорода 250 мм рт. ст.:

1 — исходный; 2—5 — 0,5% ТСФ, ЭСФ, АСФ и ФСФ соответственно

ции от концентрации ингибитора для указанных полиоргансилоксанов. Наибольший стабилизирующий эффект указанного типа ингибиторов обнаруживается для СКТ, наименьший — для ПХС. Оптимальная концентрация ингибитора АСФ колеблется в пределах 1,0—2,0%. Длительность периода индукции в этом случае возрастает более, чем в 100 раз при 300° для СКТ и ПФС.

Полученные результаты свидетельствуют о высокоэффективном стабилизирующем действии 1,1'-бис-(органо)силилферроценов при сравнительно высоких температурах.

Известно, что при введении в кремнийорганические каучуки наполнителей (ZnO , TiO_2 и др.) ингибирующий эффект многих антиоксидантов, как

правило, нивелируется. Нами была изучена эффективность стабилизирующего действия АСФ в процессе термоокислительного старения СКТ, содержащего 150 вес. ч. ZnO на 100 вес. ч. каучука (рис. 3). Как видно из полученных результатов, введение наполнителя заметно повышает термоокислительную устойчивость СКТ — поглощение кислорода становится заметным лишь при повышении температуры до 320° через определенный период индукции. Вместе с тем стабилизирующее действие антиоксиданта сохраняется.

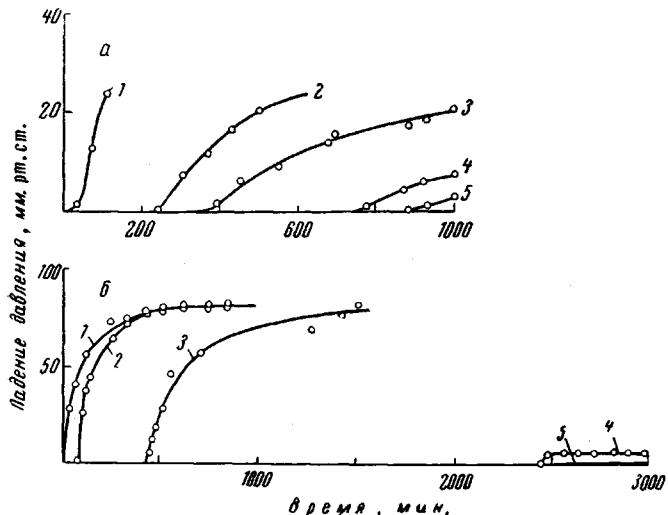


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе термоокислительного старения СКТ, содержащего наполнитель (ZnO) (320°) (а) и без наполнителя (300°) (б) в присутствии различных концентраций ингибитора АСФ:

1 — исходный; 2 — 0,01; 3 — 0,1; 4 — 0,6; 5 — 2,0%

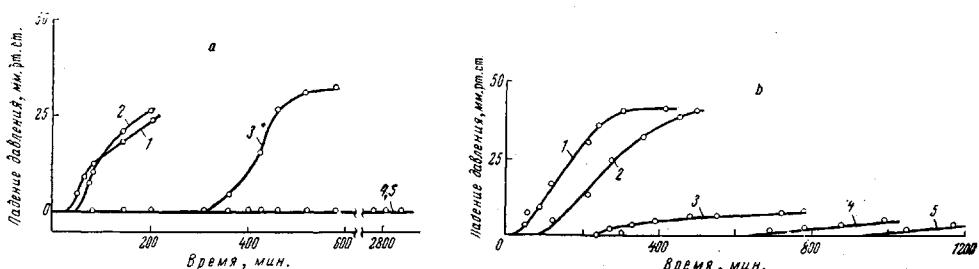


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе термоокислительного старения ПФС в присутствии различных концентраций ингибитора ТМСФ (а) и ЭСФ (б):

1 — исходный; 2 — 0,01; 3 — 0,1; 4 — 0,5; 5 — 1,0%; 280°; исходное давление кислорода 250 мм рт. ст.

няется. Указанный наполненный каучук, подвергнутый вулканизации и содержащий 2% АСФ, не обнаруживает поглощения кислорода даже при 340° в продолжение 60 час.

Для олигоорганосилоксанов типа ПФС и ПХС, как и для других кремнийорганических жидкостей, важным фактором является сохранение вязкостных свойств в условиях высокотемпературной эксплуатации. Поэтому в настоящей работе было изучено влияние антиоксидантов на характер из-

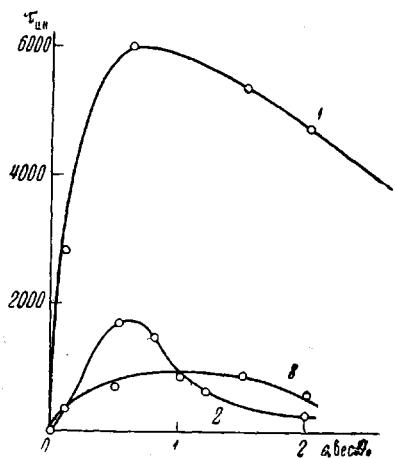


Рис. 5. Зависимость длительности периода индукции τ_{in} от концентрации ингибитора:

1 — СКТ + АСФ, 300°; 2 — ПФС + ТМСФ, 300°; 3 — ПХС + ЭСФ, 230°

Резюмируя изложенное выше, можно сказать, что (органические) силилферроцены являются эффективными стабилизаторами различных типов полиорганосилоксанов.

Выводы

- Изучена эффективность стабилизирующего действия некоторых органосилилферроценов в процессе термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов.
- Оценена эффективность ингибирования окисления в ряду органосилилферроценов с различными функциональными группами у атомов кремния.
- Показана концентрационная зависимость эффективности стабилизирующего действия органосилилферроценов.

Поступила в редакцию
15 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

- К. А. Андрианов, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 260.
- А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, С. В. Дуденкова, Л. Л. Суницица, В. Ю. Орлов, Международный симпозиум по силиконам, Прага, 1965, стр. 362.
- В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966; А10, 1204, 1968.
- М. А. Верхотин, Диссертация, 1968.
- Н. В. Варламова, А. И. Сиднев, В. В. Северный, И. А. Зубков, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., А12, 2685, 1970.
- Л. В. Горнец, Т. З. Лизунова, Химия и практическое применение кремний-органических соединений, вып. 2, 1958, стр. 28.
- Пат. США 3065203, 1962.
- В. К. Кабанов, Г. Ф. Тубянская, Р. И. Кобзева и др., Авт. свид. 189579, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 24.
- В. Е. Дицент, И. И. Скороходов, Н. А. Терентьева, М. Н. Золотарева, Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, вып. 3, Тамбов, 1969, стр. 192.
- Р. И. Кобзева, Е. М. Опарина, Н. К. Лезкина, Пласт. массы, 1966, № 8, 31.
- В. А. Зайдев, Б. К. Кабанов, А. А. Егорова, Н. А. Варфоломеева, Н. К. Егорова, Авт. свид. 280478, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 28.
- В. А. Зайдев, Б. К. Кабанов, Н. К. Егорова, А. А. Егорова, Авт. свид. 280479, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 28.
- Н. Е. Родзевич, М. В. Соболевский, В. А. Паномаренко и др., Авт. свид. 142368, 1961.

14. Т. В. Королева, Т. А. Красовская, М. В. Соболевский, Пласт. массы, 1967, № 1, 22.
15. А. И. Сиднев, Ю. В. Хвашевская, И. А. Зубков, Пласт. массы, 1968, № 6, 61.
16. А. И. Сиднев, Т. А. Агапова, Н. Е. Родзевич, В. А. Пономаренко, К. П. Гриневич, В. Н. Тимошина, Высокомолек. соед., А13, № 12, 1971.
17. Н. Н. Семенов, Некоторые проблемы химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
-

ON THE EFFICIENCY OF THE STABILIZING ACTION OF SOME
1, 1'-*bis*-(ORGANO)SILYL FERROCENES DURING THERMAL-OXI-
DATIVE AGEING OF POLYORGANOSILOXANES

[*A. I. Sidnev*], *B. K. Kabanov, V. A. Zaitsev,*
N. A. Kondratova, T. A. Agapova, L. M. Konstantinenko

Summary

The efficiency of the stabilizing action of some new 1,1'-*bis*(organosilyl)ferrocenes during thermal-oxidative ageing of polyorganosiloxanes with different substituents at the silicon atom has been studied. The efficiency of the oxidation inhibition has been estimated for a series of organosilyl ferrocenes with different functional groups. The concentration dependence of the stabilizing efficiency has been demonstrated.
