

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ

*Булкин А. Ф., Папков В. С., Жданов А. А.,
Андранинов К. А.*

Известно, что полифенилметилсилоксановые жидкости (ПФМС) более устойчивы к термическому окислению, чем полидиметилсилоксановые жидкости (ПМС) [1, 2]. Повышенную термоокислительную стабильность ПФМС обычно связывают с большей устойчивостью к окислению фенильных групп у атома кремния, чем метильных. При исследовании термического окисления ПФМС нами было обнаружено, что фенильные группы

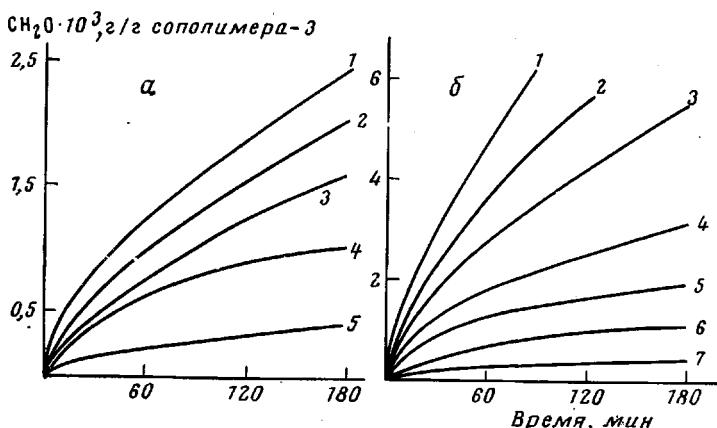
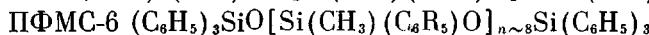
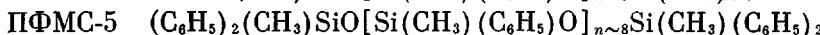
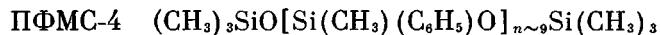


Рис. 1. Влияние температуры на кинетику образования CH_2O при окислении сополимера-3 окисляющей смесью с содержанием O_2 20 (а) и 75% (б) (скорость барботажа 5 мл/мин)

$T, ^\circ \text{C}$: а — 320 (1), 310 (2), 300 (3), 290 (4) и 280° (5); б — 330 (1), 320 (2), 310 (3), 300 (4), 295 (5), 290 (6) и 280° (7)

оказывают существенное влияние на процесс окисления метильных групп у атома кремния. Результаты этого исследования кратко изложены в настоящей работе.

Объектами исследования служили ПФМС с различным содержанием фенильных групп:



Окисление проводили при 280—340° по методике, использованной ранее для исследования кинетики окисления ПМС [3]. Навеска образца составляла 0,5 г. Окисляющую газовую смесь, содержащую 20—75% O_2 и азот, барботировали через образец. Продукты окисления, конденсирующиеся в ловушках с ацетоном при температуре жидкого азота, анализировали на хроматографе ЛХМ-8 МД.

Анализ конденсирующихся продуктов окисления показал, что в указанных условиях проведения эксперимента формальдегид является основным углеродсодержащим продуктом окисления, как и при окислении ПМС [3]. О скорости окисления судили по скорости образования формальдегида. При барботаже окисляющей смеси через ПФМС наблюдался их

значительный унос. Вследствие этого оказалось экспериментально невозможным использовать скорости барботажа, превышающие 5 мл/мин. К сожалению, скорость барботажа 5 мл/мин оказалась недостаточной для проведения окисления жидкостей в кинетическом режиме при температурах выше 290°. До этой температуры кривые временной зависимости выделения CH_2O при скоростях барботажа, превышающих 5 мл/мин, и при различном содержании кислорода в окисляющей смеси близки между со-

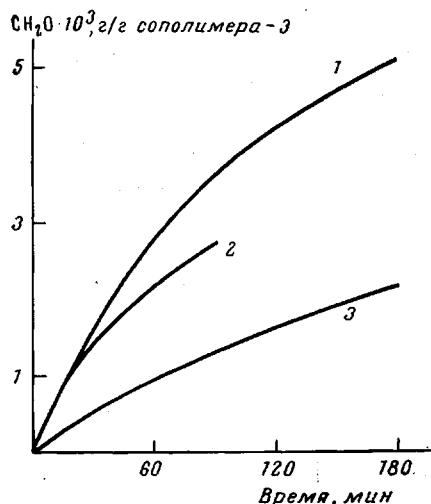


Рис. 2

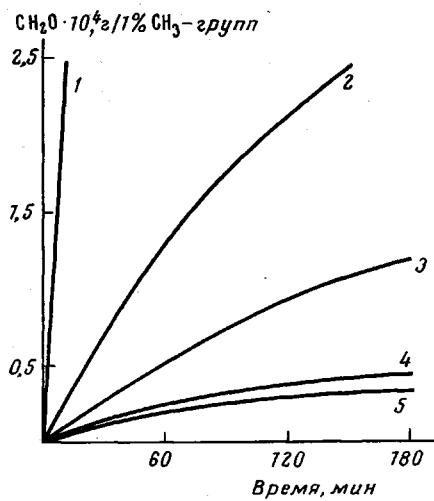


Рис. 3

Рис. 2. Влияние содержания O_2 в окисляющей смеси и скорости ее барботажа v на кинетику окисления сополимера-3; $\text{O}_2=50$ (1) и 20% (2, 3); $v=5$ (1, 3) и 15 мл/мин (2)

Рис. 3. Кинетика образования CH_2O в расчете на 1% CH_3 -групп при окислении жидкостей при 320° для ПМС-300 (1), сополимера-3 (2), ПФМС-4 (3), ПФМС-6 (4) и ПФМС-5 (5) (скорость барботажа 5 мл/мин, содержание O_2 в окисляющей смеси 50%)

бой (рис. 1). Выше 290° наблюдается ощутимая зависимость скорости образования CH_2O от указанных параметров. Примером может служить кинетика образования CH_2O при окислении сополимера-3 при 310°, скорости барботажа 5 и 15 мл/мин и содержании кислорода в окисляющей смеси 20 и 50% (рис. 2).

При температурах выше 290° наблюдается также уменьшение значений эффективной энергии активации образования CH_2O , определяемых по начальному участку кинетических кривых окисления, от 40—60 до 15—20 ккал/моль. Все эти факты указывают на то, что при скорости барботажа 5 мл/мин выше 290° процесс окисления ПФМС переходит из кинетического режима в диффузионный из-за недостаточного массообмена между окисляющей смесью и образцом жидкости. В то же время ниже 280° скорость образования CH_2O при окислении ПФМС становится слишком низкой для точных количественных измерений. Таким образом оказалось, что при окислении ПФМС не удается достичь экспериментальных условий, позволяющих проводить точное количественное кинетическое изучение данного процесса. В связи с этим нам пришлось ограничиться качественным исследованием процесса окисления ПФМС.

В противоположность окислению ПМС, где скорость образования CH_2O является постоянной или увеличивается со временем [3], скорость образования CH_2O при окислении ПФМС довольно резко уменьшается со временем, при этом в процессе окисления происходит изменение окраски ПФМС от бесцветной до желто-зеленої.

Скорость образования CH_2O при окислении ПФМС значительно меньше, чем при соответствующих температурах при окислении ПМС, причем понижение скорости образования CH_2O происходит гораздо более резко, чем уменьшение содержания в жидкостях метильных групп при замене их фенильными. Для иллюстрации этого на рис. 3 количество образовавшегося CH_2O при окислении различных жидкостей приведено в расчете на 1% CH_3 -групп. Из этих данных следует, что изменение скорости образования CH_2O связано не только с уменьшением концентрации метильных групп в жидкости, но и с ингибирующим влиянием фенильных групп на окисление метильных.

При рассмотрении возможных причин ингибирующего действия фенильных групп следует прежде всего отметить, что окисление ПФМС

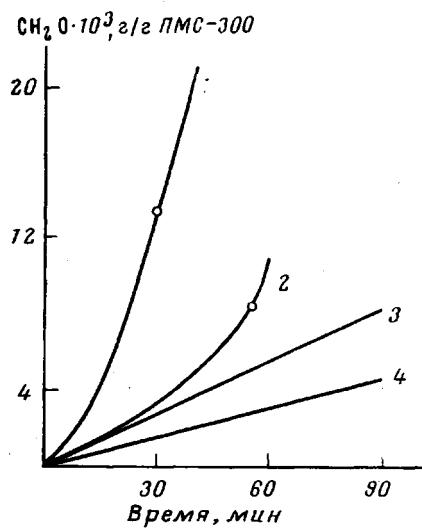


Рис. 4. Кинетика образования CH_2O при окислении ПМС-300 с добавкой 2% ПФМС-4 (скорость барботажа 15 мл/мин, содержание O_2 в окисляющей смеси 20%) при 305 (1, 2) и 280° (3, 4) без добавки (1, 3) и с добавкой (2, 4) (кружками обозначен момент гелеобразования)

является в сущности процессом сопряженного окисления предельных (метильной группы) и ароматических (фенильной группы) углеводородов. Хорошо известно [4], что при сопряженном окислении предельных и ароматических углеводородов происходит, с одной стороны, ингибиравание окисления предельных углеводородов и, с другой — инициирование окисления ароматических. При этом ингибирующее действие ароматических соединений обусловлено взаимодействием перекисного предельного углеводородного радикала с этими соединениями или продуктами их окисления с образованием менее активных радикалов, принимающих участие в дальнейшем развитии кинетической цепи окисления. Продуктами окисления ароматических углеводородов, ингибирующими окисление, являются соответствующие фенолы (или продукты их дальнейших превращений), которые образуются при взаимодействии радикала OH с бензольным кольцом. Можно

предположить, что обе указанные выше возможности ингибиования реализуются при окислении ПФМС. По крайней мере, увеличение интенсивности окраски ПФМС в процессе окисления и симбатное ему уменьшение скорости образования CH_2O можно рассматривать как свидетельство возрастающего тормозящего действия продуктов окисления фенильных групп, накапливающихся в системе. К сожалению, очень малая концентрация этих продуктов в окисленных ПФМС не дает возможности их идентифицировать. Единственное, что можно пока сказать о них на основании сравнения электронных спектров поглощения окисленных и неокисленных ПФМС, это то, что данные продукты характеризуются значительным поглощением в области выше 270 нм.

Интересно отметить, что ингибирующее влияние фенильных групп проявляется даже при небольшом их содержании в ПМС. Примером может служить окисление ПМС-300 с добавками ПФМС-4 (рис. 4). Из приведенных примеров видно, что даже при содержании ПФМС-4 1—2% наблюдается заметное уменьшение скорости образования CH_2O . К сожалению, 1—2% являются предельными концентрациями ПФМС, растворимой в ПМС при 200 — 300° . Добавление больших количеств ПФМС к ПМС-300

приводит к образованию двухфазной системы и не приводит к заметному дополнительному эффекту стабилизации.

Таким образом, проведенное исследование показало, что повышенная термоокислительная стабильность полиметилфенилсилоксанов по сравнению с полидиметилсилоксантами обусловлена не только большей устойчивостью фенильных групп к окислению, но и ингибирующим их влиянием на окисление метильных групп.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Научный совет по синтетическим материалам
при Президиуме АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
2. М. В. Соболовский, Международный симпозиум по кремнийорганической химии, Прага, 1965, стр. 149.
3. В. С. Папков, А. Ф. Булкин, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A19, 830, 1977.
4. Д. И. Метелица, Успехи химии, 40, 1175, 1971.

УДК 541.64:539.3

ОБ УПОРЯДОЧЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВАХ ПОЛИЭТИЛЕНА, СИНТЕЗИРУЕМОГО НА НАНЕСЕННЫХ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ужинова Л. Д., Баулин А. А., Платэ Н. А.,
Иванчев С. С., Андреева И. Н.

Ранее нами [1] была описана возможность управления характером морфологии ПЭ, образующегося в условиях координированно-ионной полимеризации на комплексных катализаторах с нерастворимым металлоорганическим компонентом. Меняя кристалличность металлоорганического компонента катализатора, можно было получать ПЭ, в частности, фибрillярной упорядоченной структуры.

В последние годы для производства полиолефинов все в большей степени начинают использовать катализаторы второго поколения — высокоактивные гетерогенно-каталитические системы на носителях [2, 3]. В частности, в работах [4, 5] было показано, что такие системы в 30—40 раз более активны, чем обычные циглеровские катализаторы без носителей, и что носитель, например окись магния, является не инертной подложкой, увеличивающей лишь поверхность распределения титанового компонента, но и участвует в формировании и действии каталитического комплекса.

Используя принцип влияния твердой поверхности катализатора на формирование морфологии полимера в данной работе, была поставлена задача целенаправленного подбора гетерогенных каталитических систем на основе обычных циглеровских компонентов, в присутствии которых можно было бы получать ПЭ фибрillярной структуры с большим по сравнению с описанным нами ранее выходом.

Использовали методики приготовления нанесенных катализаторов, описанные в [6], определения их удельной поверхности $S_{уд}$ и проведения полимеризации в [4], исследования молекулярных характеристик и морфологии образцов ПЭ, режима приготовления и испытания пленок в [1].