

УДК 541.14.547.1'128 : 539.3

**О СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОМ МЕХАНИЗМЕ РАСПЩЕПЛЕНИЯ  
Si—O-СВЯЗИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ПОЛИСИЛОКСАНОВ**

*Дубинская А. М., Никульшин С. Ф., Рабкина А. Ю.,  
Завин Б. Г.*

Методом ЭПР изучена структура свободных радикалов, возникающих при механической деструкции полисилоксанов полициклического (полиметил- и полифенилсилесквиоксан) и линейного (полидиметилсилоксан) строения. Сделан вывод о свободнорадикальном характере механического расщепления силоксановой связи.

Методом ЭПР однозначно установлено, что механический разрыв связей C—C и C—O органических полимеров протекает по свободнорадикальному механизму [1, 2]. В то же время до сих пор не удавалось обнаружить свободные радикалы при механических воздействиях на кремнийорганические полимеры, цепи главных валентностей которых содержат лишь Si—O-связи [3—6]. Отсутствие свободных радикалов, а также некоторые другие данные привели авторов работ [4, 5] к выводу о гетеролитическом распаде силоксановой связи. Хотя эта связь и обладает в значительной степени (на ~40%) ионным характером [6], тем не менее гетеролитический разрыв ее нам представлялся маловероятным. В связи с этим мы сочли целесообразным еще раз попытаться обнаружить методом ЭПР свободные радикалы при механической деструкции силоксановой связи кремнийорганических полимеров. Для исследования были выбраны полимеры полициклического строения: полифенилсилесквиоксан (ПФС), полидиметилсилесквиоксан (ПМС) и линейный полидиметилсилоксан (ПДС).

Полициклические полимеры отличаются повышенной жесткостью [7], и при свободнорадикальном механизме механодеструкции можно было надеяться получить сравнительно стабильные макрорадикалы.

Механодеструкцию проводили в лабораторной стеклянной вибромельнице при ~80 К либо в инертной среде (вакуум, гелий), либо в присутствии активных газов (O<sub>2</sub>, CO). Перед опытом образец вакуумировали до ~10<sup>-4</sup> тор и заполняли рабочий сосуд соответствующим газом (100—500 тор). Конструкция рабочего сосуда, вибромельницы, а также методика вибромельчения описаны в работе [8].

Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра ЭПР-20 (Х-диапазон; частота модуляции магнитного поля 100 кГц).

ПМС получали гидролитической поликонденсацией метилтрихлорсилана при 25° и последующей конденсацией продукта при 50°.

ПФС получали анионной полимеризацией продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана при 25° в присутствии 0,1% KOH и 10% дифенилоксида. После переосаждения  $M_w=400\ 000$ .

ПДС дважды переосаждали,  $M_w=500\ 000$ .

При вибромельчении полимеров в вакууме или в среде гелия образуются свободные радикалы, спектры ЭПР которых приведены на рис. 1 и 2. Концентрация свободных радикалов составляла 10<sup>17</sup>—10<sup>19</sup> г<sup>-1</sup> в зависимости от строения полимера и условий измельчения. Для ПДС она не превышала 10<sup>17</sup> г<sup>-1</sup>, тогда как для ПФС достигала 5·10<sup>19</sup> г<sup>-1</sup>.

Анализ спектров ЭПР показывает, что в ПМС (рис. 1) присутствуют в основном (40–50% от общего количества) свободные радикалы структуры  $\text{Si}-\text{CH}_2$ . Их спектр представляет собой характерный триплет (узкая центральная компонента и более широкие анизотропные боковые компоненты, соотношение интегральной интенсивности компонент 1 : 2 : 1), обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с двумя  $\alpha$ -атомами водорода [9]. Константы сверхтонкого взаимодействия с атомами водорода составляют  $a_{\text{H}}^{\perp}=19+0,5 \text{ гс}$ ,  $a_{\text{H}}^{\parallel}=27,5+0,5 \text{ гс}$ ,  $g$ -фактор=2,003. Следует отметить, что форма триплетного сигнала меняется с возрастанием концентрации радикалов (рис. 1), что обусловлено диполь-диполь-

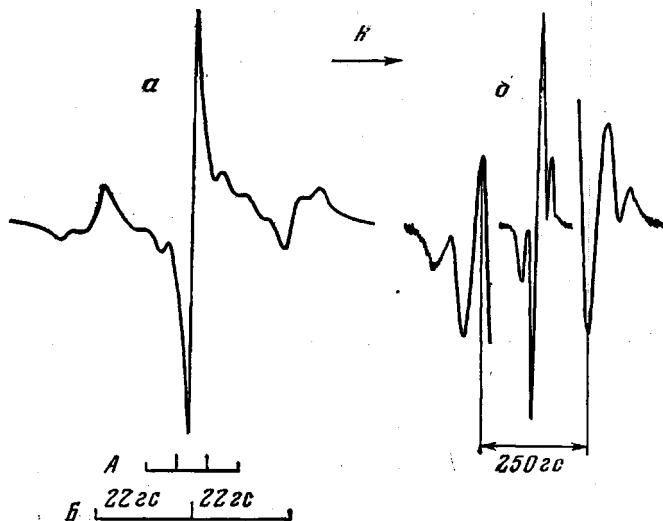


Рис. 1. Спектры ЭПР свободных радикалов, возникающих при механодеструкции ПМС в атмосфере гелия и вакууме:

*a* —  $[R]=10^{18} \text{ г}^{-1}$ ; внизу изображены схемы линий спектров радикалов  $\text{Si}-\text{O}-$  (A) и  $\text{CH}_2\text{Si}-$  (B); *b* —  $[R]=10^{19} \text{ г}^{-1}$ ; центральный сигнал и крайние линии спектра записаны в разных условиях (сателлитные линии усилены в  $\sim 500$  раз); 77 К

ным уширением индивидуальных линий спектра при высоких концентрациях радикалов. При  $[R]\geq 10^{19} \text{ г}^{-1}$  анизотропная дублетная структура боковых компонент триплета не проявляется.

На рис. 1, *a* удается проследить также линии, принадлежащие, по всей вероятности, радикалам со свободной валентностью на атоме кремния  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ . Их спектр — квадруплет  $1:3:3:1$  с расщеплением на Н-атомах метильной группы  $a_{\text{H}(\text{CH}_3)}\approx 7 \text{ гс}$ . Этот спектр наблюдается на фоне более интенсивного сигнала радикалов  $\text{Si}-\text{O}-\text{SiCH}_2$  и поэтому

нельзя точно измерить величины констант сверхтонкого взаимодействия. Однако можно отметить, что измеренное нами значение согласуется с величинами  $a_{\text{H}(\text{CH}_3)}=5-8 \text{ гс}$  для радикалов типа  $(\text{CH}_3)_2\text{SiXY}$ , где X = H,  $\text{CH}_3$ , и Y = H,  $\text{CH}_3$ , Cl [10, 11].

Крайние линии спектра 1, *b* (по две с каждой стороны от основного сигнала) подтверждают присутствие радикалов со свободной валентностью

на атоме кремния. Линии — очень слабые (отношение их интегральной интенсивности к интенсивности основного сигнала составляет  $\sim 1,2\%$ ), и их удается обнаружить лишь при очень большом усилении. Они принадлежат свободным радикалам с неспаренным электроном на атоме  $^{29}\text{Si}$ . Исходя из интенсивности этих линий и природного содержания изотопа

$^{29}\text{Si}$  (4,7%), рассчитали долю радикалов  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , которая со-  
ставляет  $\sim 25\%$  от общего количества радикалов (для образца, спектр которого приведен на рис. 1, б). Наличие двух пар сателлитных линий не

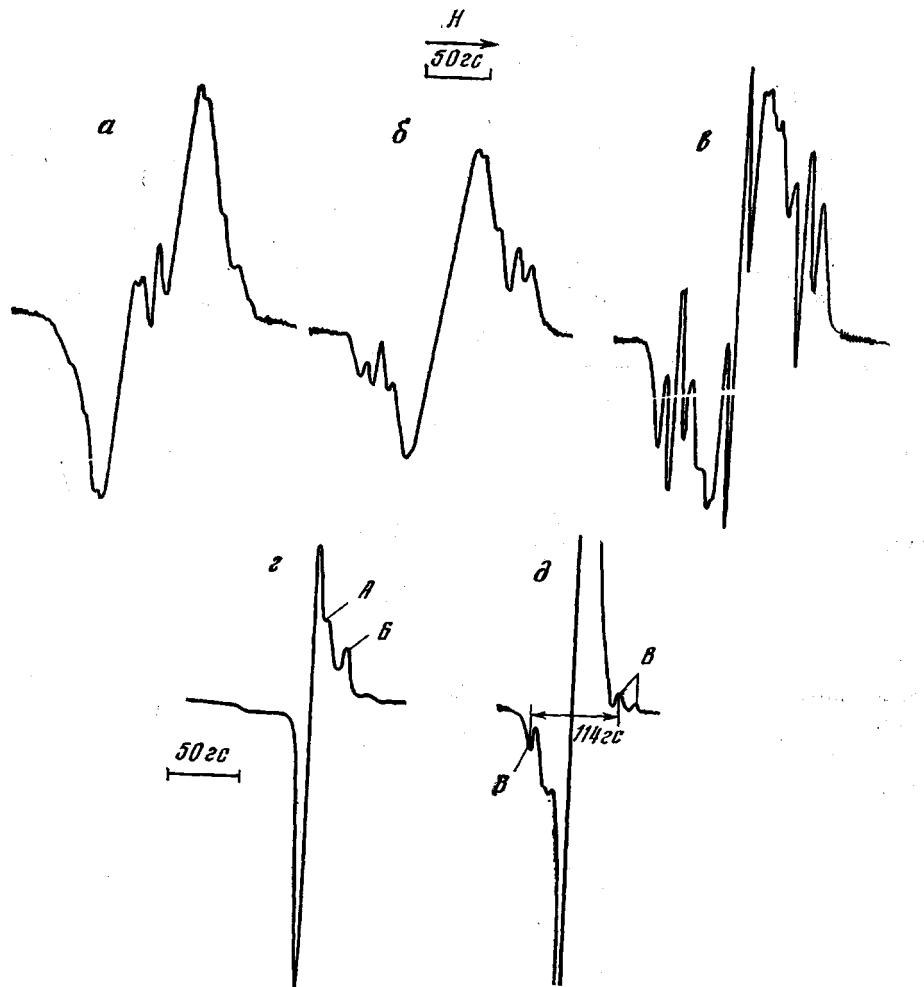
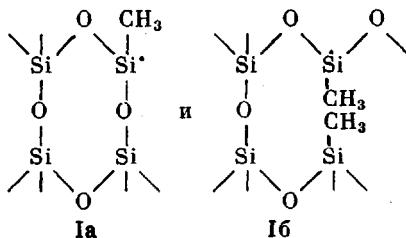


Рис. 2. Спектры ЭПР свободных радикалов, возникающих при механодеструкции ПФС в атмосфере гелия (а—с) и окси углерода (е, ф):

а, г, д — образцы после измельчения при  $\sim 80\text{K}$ ; б, е — после размораживания а до  $295\text{K}$ . Все спектры, кроме е, записаны при  $77\text{K}$ , спектр е — при  $295\text{K}$ . Усиление при записи спектров произвольное. А —  $g=1,998$ ; Б —  $g=1,990$ ; В — сигнал  $^{29}\text{SiCO}$ .

совсем понятно, но можно полагать, что обе пары принадлежат свободным  
радикалам одинаковой химической структуры  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , но

разной пространственной конфигурации. Действительно, полициклический ПМС имеет нерегулярное строение, поэтому при механической деструкции могут разрываться Si—O-связи как основных цепей, так и мостиков между макромолекулами с образованием радикалов

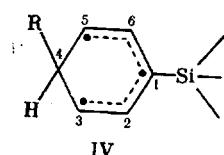


Константы  $a_{\text{Si}}^{\perp}$  для двух типов парамагнитных центров составляют  $\sim 255$  и  $\sim 395$  гс. Исходя из этих величин можно оценить *s*-характер орбиты неспаренного электрона на основе соотношения  $a_{\text{Si}}/a_{\text{s}}$ , где  $a_{\text{s}}$  — константа изотропного сверхтонкого взаимодействия для 3s-орбитали, равная 1220 гс [12]. Для наблюдаемых радикалов примесь *s*-состояния составляет  $\sim 22$  и  $\sim 33\%$ , т. е. оба радикала сохраняют тетраэдрическую структуру исходного фрагмента, хотя и в разной степени.

Таким образом, для ПМС удалось зафиксировать один из первичных свободных радикалов  $\text{—O}^{\cdot}\text{Si}$  (I), возникающих на месте разрыва сил-

оксановой связи. Второй радикал  $\text{Si}^{\cdot}\text{—O}^{\cdot}$  (II) очень активен и в процессе измельчения полимера превращается во вторичный радикал  $\text{—O}^{\cdot}\text{Si—CH}_2$  (III).

Основной сигнал ЭПР свободных радикалов в ПФС (рис. 2, а) представляет собой дублет с расщеплением  $41 \pm 2$  гс. Известно [13, 14], что силлильные радикалы очень легко присоединяются (даже при низких температурах) к ароматическим кольцам с образованием радикалов циклогексадиенильного типа. Приведенный на рис. 2, а дублет следует приписать аналогичным радикалам



причем возможно, что к фенильным кольцам полимера присоединяются не только радикалы I, но и II (см., например, [15]), т. е.  $\text{R}=\text{Si}^{\cdot}$  и  $\text{SiO}^{\cdot}$ .

Дублетная сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием спина с атомами водорода в положении 4, расщепление на остальных атомах Н фенильного кольца почти не разрешено и проявляется лишь в перегибах дублетной линии (рис. 2, а).

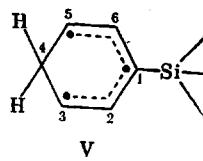
При нагревании образца до комнатной температуры дублетный сигнал превращается в многокомпонентный спектр (рис. 2, б и в), который при-

**Параметры спектров ЭПР некоторых свободных радикалов**

Радикал	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$	$a_{29\text{Si}}$	Литература
$\begin{array}{c} \text{---O} \\ \diagdown \\ \text{---O} \\ \diagup \\ \text{---SiCO} \end{array} \cdot$	2,002 <sub>7</sub>	2,004 <sub>4</sub>	1,992 <sub>5</sub>	125	[16]
$\begin{array}{c} \text{---O} \\ \diagup \\ \text{---O} \\ \diagdown \\ \text{---SiCO} \end{array} \cdot$	$g_{\perp} = 2,004$		1,990	116	Данная работа
$\begin{array}{c} \text{---O} \\ \diagup \\ \text{---O} \\ \diagdown \\ \text{---Si(OCO)} \end{array} \cdot$	2,0027 2,003 <sub>1</sub>	2,0016 2,004 <sub>2</sub>	1,9980 1,997 <sub>7</sub>	123 —	[17 *] [16]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOO} \cdot$	2,0022	2,0079	2,0587	—	[18]
$\begin{array}{c} \text{---O} \\ \diagup \\ \text{---O} \\ \diagdown \\ \text{---SiOO} \end{array} \cdot$	$g_{\perp} \cong 2,004$		2,065	—	Данная работа
$\begin{array}{c} \text{---O} \\ \diagup \\ \text{---O} \\ \diagdown \\ \text{---SiOO} \end{array} \cdot$	$g_{\perp} \cong 2,004$		2,068	—	То же
$(\text{CH}_3)_3\text{COO} \cdot$	2,0027 $g_{\perp} \cong 2,004$	2,0086	2,0395	—	[18]
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---COO} \end{array} \cdot \text{ (ПФС)}$			2,034	—	Данная работа
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---COO} \end{array} \cdot \text{ (ПМС)}$	$g_{\perp} \cong 2,004$		2,036	—	То же
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---COO} \end{array} \cdot \text{ (ПДС)}$	$g_{\perp} \cong 2,004$		2,034	—	»

\* Авторы полагают, что парамагнитные центры представляют собой комплексы с частичным переносом заряда  $\text{Si}^{+}\text{CO}_2^-$ .

надлежит радикалам



Константы сверхтонкого взаимодействия  $a_{\text{H}(4)} = 48$  гс,  $a_{\text{H}(3,5)} = 10$  гс. Радикалы V возникают из радикалов IV в результате дальнейших свободнорадикальных превращений.

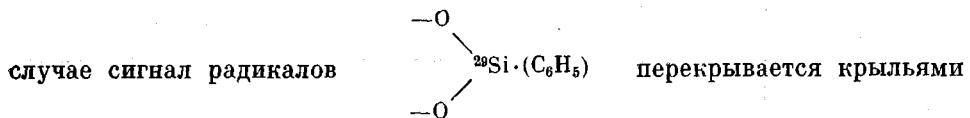
Попытки обнаружить в ПФС радикалы типа I по сателлитным компонентам, обусловленным присутствием изотопа  $^{29}\text{Si}$ , не привели к успеху. Это может быть объяснено двумя причинами: либо радикалы I присоединяются с большой скоростью к фенильным кольцам полимера, т. е. реаги-

руют нацело в процессе измельчения, либо радикалы



ПФС более плоские, чем радикалы

в ПМС, и в таком



спектров (рис. 2, *a*–*e*), которые имеют большую протяженность (такая ситуация возможна, если константа сверхтонкого взаимодействия для  $^{29}\text{Si}$  не превышает  $\sim 240$  гс).

Для улавливания свободных радикалов, образующихся при разрыве силоксановой связи в ПФС, полимер измельчали в атмосфере CO. Свобод-

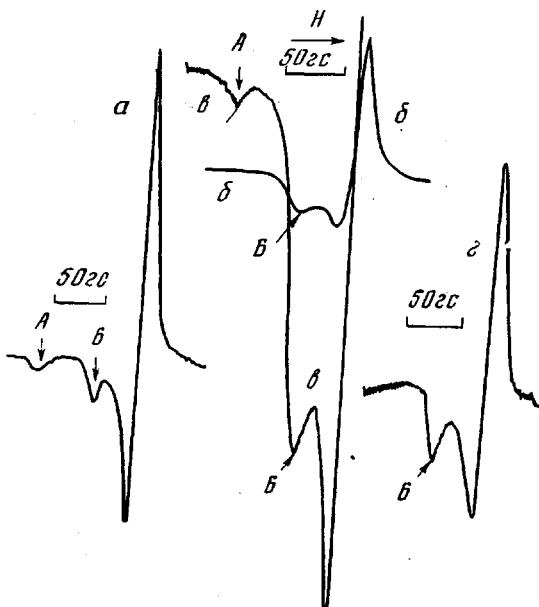


Рис. 3. Спектры ЭПР свободных радикалов в полисилоксанах, измельченных в среде кислорода или воздуха:  
*a* – ПФС, *b*, *c* – ПМС (при разном усивлении), *d* – ПДМС. Спектры записаны при 77К. *A* –  $g_{\parallel} (\overset{\rightarrow}{\text{SiOO}}^{\cdot})$ , *B* –  $g_{\parallel} (\overset{\rightarrow}{\text{COO}}^{\cdot})$

ные радикалы в кварце, аналогичные радикалам I и II, реагируют с CO, образуя радикалы  $\overset{\rightarrow}{\text{SiCO}}^{\cdot}$  (VI) и  $\overset{\rightarrow}{\text{Si(OCO)}}^{\cdot}$  (VII) [16]. Их спектры ЭПР имеют характерную структуру, обусловленную анизотропией  $g$ -фактора (таблица). В спектре радикалов ПФС в атмосфере CO (рис. 2, *г*) видна отчетливая линия ( $g_{\parallel}=1,990$ ), которую следует приписать радикалам типа VI. Подтверждением возникновения этих радикалов служат крайние линии спектра, которые удается наблюдать при большом усивлении сигнала (рис. 2, *д*). Аналогичные линии наблюдали и для кварца [16], и они принадлежат радикалам  $\overset{\rightarrow}{^{29}\text{SiCO}}^{\cdot}$ .

Спектры ЭПР на рис. 2, *г*, *д* соответствуют сумме радикалов разной структуры. На сигнале 2, *г* виден перегиб при значении напряженности магнитного поля, соответствующем  $g=1,998$ , который может быть приписан радикалам типа VII, однако концентрация их незначительна. Кроме того, в спектрах можно проследить сигнал радикалов IV, происхождение которых объясняется взаимодействием фенильных циклов как с первичными радикалами I и II, так и с вторичными – VI [14] и VII [15].

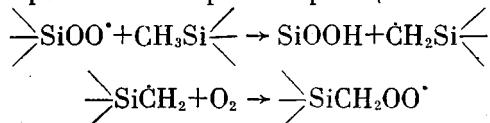
При диспергировании полисилоксанов в присутствии кислорода все радикалы переходят в перекисную форму (рис. 3). Для ПФС отчетливо

наблюдаются линии перекисных радикалов двух типов:  $\text{SiOO}^\cdot$  (VIII) и  $\text{COO}^\cdot$  (IX) (рис. 3, a), обусловленные анизотропией  $g$ -факторов этих радикалов. Компоненты  $g$ -тензора наблюдаемых радикалов согласуются с литературными (таблица). Соотношение концентраций перекисных радикалов  $[\text{SiOO}^\cdot] : [\text{COO}^\cdot] \approx 1 : 1$ .

Для ПМС (рис. 3, б, в) преобладающее большинство (~80%) составляют перекисные радикалы IX, а радикалы VIII наблюдаются лишь при большом усилинии.

На рис. 3, г представлен спектр ЭПР свободных радикалов, возникающих при измельчении ПДС в присутствии кислорода. Вследствие низкой температуры стеклования этот полимер не удалось измельчить в инертной среде (без примеси воздуха). Сигнал ЭПР на рис. 3, г соответствует перекисным радикалам  $\text{C}\text{OO}^{\cdot}$ . Концентрация их намного меньше, чем в случае полициклических полимеров, и радикалы типа  $\text{SiOO}^{\cdot}$  здесь не обнаружены.

Возникновение радикалов  $\text{COO}^{\cdot}$  при измельчении всех полисилоксанов в присутствии кислорода может быть объяснено протеканием вторичных свободнорадикальных реакций в этих полимерах. В процессе диспергирования первичные свободные радикалы типа II (а в ПФС, возможно, I) переходят в радикалы с неспаренным электроном на атомах углерода, которые и взаимодействуют далее с кислородом, образуя радикалы IX. В ПМС и ПДС практически наблюдаются лишь эти радикалы. Поскольку в ПМС были обнаружены радикалы типа I после измельчения полимера в инертной среде (рис. 1), то отсутствие в ПДС радикалов VIII свидетельствует о протекании вторичных реакций по схеме



Для подтверждения свободнорадикального механизма механической деструкции ПДС были проведены также опыты по механическому диспергированию полимера в присутствии известного ингибитора свободнорадикальных реакций 2,6-дитретицибутил-4-метилфенола, или ионола. Для этого готовили смесь ПДС и ионола в соотношении 1 : 9 (по массе) путем растворения в общем растворителе с последующей его отгонкой. Диспергирование проводили в присутствии воздуха при ~80 К. После измельчения смеси наблюдали типичный для твердой фазы спектр феноксильных радикалов — квадруплет 1 : 3 : 3 : 1 с расщеплением 10,5 Гц [19]. Эти радикалы могут возникать при отрыве атома водорода фенольной группы первичными радикалами II, а также перекисными радикалами VIII. Концентрация свободных радикалов была сопоставлена с числом разрывов химических связей X, определенным из вискозиметрических данных

$$x = c \left( \frac{m}{M} - \frac{m}{M_0} \right),$$

где  $c$  — концентрация полимера в смеси,  $M_0$  — молекулярная масса исходного полимера (500 000),  $M$  — молекулярная масса полимера после измельчения (265 000),  $m$  — молекулярная масса звена полимера. Результаты этого опыта ( $[R] = 2 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$  смеси,  $x = 1,1 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$  смеси) говорят о соответствии количества радикалов и числа разорванных связей.

Итак, для всех полисилоксанов как линейной (ПДС), так и полициклической структуры (ПМС, ПФС) установлен свободнорадикальный харак-

тер механической деструкции силоксановой связи. Свободные радикалы, возникающие при разрыве Si—O-связи, очень активны и вступают в разнообразные реакции, так что после измельчения полимеров при ~80 К наблюдаются в основном вторичные свободнорадикальные продукты превращения радикалов  $\text{Si}^\cdot$  и  $\text{SiO}^\cdot$ . Тем не менее в ПМС и ПФС удалось зафиксировать первичные радикалы со свободной валентностью на атоме кремния. В ПМС они сравнительно устойчивы (до 200 К) и регистрируются методом ЭПР после механической деструкции полимера в инертной среде (вакуум, гелий). В ПФС их можно «перехватить» молекулами активных газов ( $\text{O}_2$  или CO) и наблюдать характерные спектры ЭПР радикалов  $\text{SiOO}^\cdot$  или  $\text{SiCO}^\cdot$ .

Научно-исследовательский институт  
по биологическим испытаниям химических соединений  
Институт элементоорганических соединений АН СССР  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
25 VII 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
2. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
3. А. А. Берлин, А. М. Дубинская, Высокомолек. соед., 1, 1678, 1959.
4. К. А. Ахмед-заде, В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, Высокомолек. соед., A14, 1360, 1972.
5. J. R. Thomas, L. de Vries, J. Phys. Chem., 63, 254, 1959.
6. М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, Силоксановая связь, «Наука», 1976.
7. И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина, Успехи химии, 44, 367, 1975.
8. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Кинетика и катализ, 9, 1016, 1968.
9. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
10. C. Hesse, N. Leray, J. Roncin, J. Chem. Phys., 57, 749, 1972.
11. J. H. Sharp, M. S. R. Symons, J. Chem. Soc., 1970, 3084.
12. П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, «Мир», 1970, стр. 32.
13. H. Sakurai, I. Nosue, A. Hosomi, Chem. Letters, 1976, 129; J. Amer. Chem. Soc., 98, 8279, 1976.
14. M. D. Griller, K. Dimroth, T. M. Fyles, K. U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc., 97, 5526, 1975.
15. P. G. Cookson, A. G. Davies, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 289.
16. В. А. Радциг, Кинетика и катализ, 20, 448, 1979.
17. G. Hochstrasser, J. F. Antonini, Surface Sci., 32, 644, 1972.
18. J. E. Bennett, J. A. Howard, J. Amer. Chem. Soc., 94, 8244, 1972.
19. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Р. Р. Одинцова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., B9, 108, 1967.

## ON FREE-RADICAL SPLITTING OF SI—O-BOND UNDER MECHANICAL DEGRADATION OF POLYSILOXANES

Dubinskaya A. M., Nikul'shin S. F., Rabkina A. Yu.,  
Zavin B. G.

### Summary

Using ESR technique the structure of free radicals arising under mechanical degradation of polysiloxanes of polycyclic (polymethyl- and polyphenylsesquioxane) and linear (polydimethylsiloxane) structure has been studied. The conclusion was made about the free-radical type of mechanical splitting of siloxane bond.