

ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФЕНИЛЬНЫХ ГРУПП ПОЛИСИЛОКСАНОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ

Голдовский Е. А., Коротких Л. А., Донцов А. А.

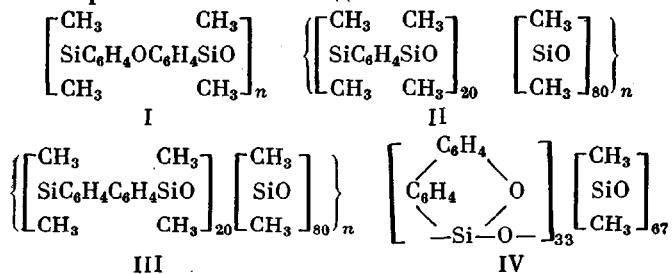
Модификации полиоргансилоксанов, характеризующиеся наиболее высокой термоокислительной стабильностью, содержат в органическом обрамлении цепей фенильные группы [1]. Установлено, что при 400° эти группы окисляются с образованием CO, CO₂, H₂ [2]. Однако отсутствуют сведения о термоокислительных превращениях фенильных групп полисилоксанов при температурах 300–350°, при которых большинство фенилсодержащих полисилоксанов теряет рабочие свойства. Представляло интерес получить данные об изменениях фенильных групп при этих температурах и о влиянии на эти изменения присутствия в органическом обрамлении цепей алкильных заместителей.

Исследовали модельные системы: октафенилциклотрасилоксан ((Ф₂)₄) и ди-метилметилфенилсилоксановый олигомер (ФМ-5,6АП) с ковалентными trimetilsiloksi-группами, содержащими в мол.% метилфенилсилоксановых звеньев. Олигомеры окисляли при 300–340° с барботированием через них кислорода со скоростью 20 $\text{мл}/\text{мин}$. Об изменении строения олигомеров судили по их спектрам поглощения в УФ-, видимой и ИК-областях спектра, которые снимали на приборах «Specord UV-Vis» и «Specord-75»: в УФ- и видимой областях в растворе хлороформа в кювете толщиной 10 мм , в ИК-области в растворе четыреххлористого углерода в кювете толщиной 0,15 мм при концентрациях 10–300 г/л.

В УФ-спектрах поглощения олигомеров при окислении происходят следующие изменения (рис. 1, 2): увеличивается интенсивность всех пиков, имевшихся в спектре исходных веществ, без их заметного смещения; появляется значительное поглощение в области 280–300 нм ; уменьшается отношение интенсивностей поглощения в области максимального поглощения и в области 240–255 нм .

Указанные изменения спектров не могут быть объяснены увеличением содержания фенильных групп. Для случая (Ф₂)₄ это теоретически невозможно. В случае ФМ-5,6АП такое предположение не объясняет появления при окислении поглощения в области 280–300 нм и изменения отношения интенсивностей пиков в спектрах исходных олигомеров*. Характер изменения спектров свидетельствует о том, что в условиях опытов небольшая часть фенильных групп переходит в группы, характеризующиеся значительно более высоким мольным коэффициентом экстинкции, чем фенильные группы. Образующиеся группы в совокупности дают размытый спектр, захватывающий как область поглощения фенильных групп, так и диапазон 280–300 нм , и имеющий широкий максимум в области 240–255 нм . Вывод о том, что лишь небольшое количество фенильных групп претерпело изменения, подтверждают данные об отсутствии заметных изменений в ИК-спектре поглощения (Ф₂)₄ после окисления.

На рис. 3 приведены спектры полимеров, содержащих ряд ароматических группировок, в которые могут превратиться фенильные группы полисилоксанов при окислении последних



* Это подтверждено сравнением спектров ФМ-5,6АП и олигомера, содержащего большее количество метилфенилсилоксановых звеньев – 23 мол.% (ФМ-1322/300).

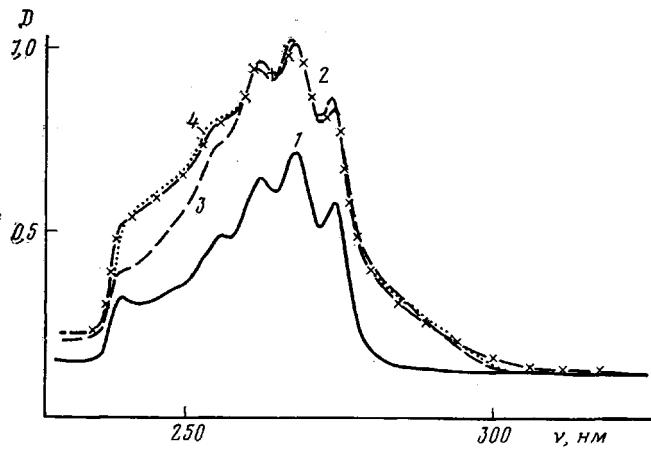


Рис. 1. Изменение УФ-спектра поглощения $(\Phi_2)_4$ в результате окисления в течение 30 час при 340° (концентрация раствора $0,15 \text{ г/л}$):
 1 — исходный образец, 2 — он же после окисления, 3 — исходный образец (94%) + полимер III (6%); 4 — то же (100 вес. ч.) + полимер I (2 вес. ч.) (расчетная кривая)

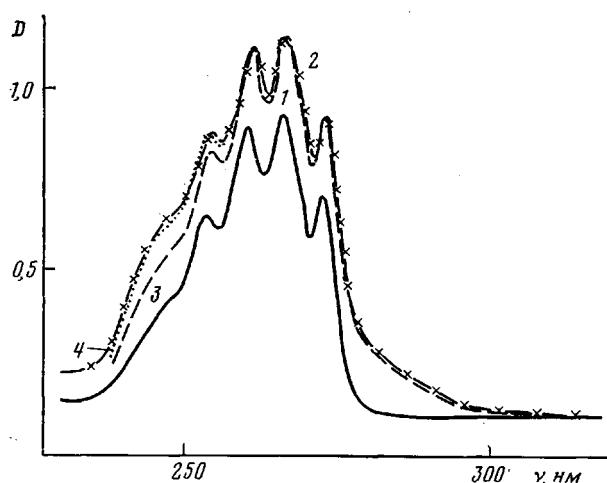


Рис. 2. Изменение УФ-спектра поглощения ФМ-5,6АП в результате окисления в течение 2,5 час при 300° (концентрация раствора — 4 г/л):
 1 — исходный образец; 2 — он же после окисления; 3 — исходный образец (100 вес. ч.) + полимер III (0,1 вес. ч.) (расчетная кривая); 4 — то же (100 вес. ч.) + полимер I (0,1 вес. ч.) (расчетная кривая)

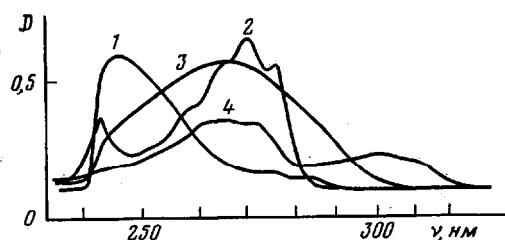


Рис. 3. УФ-спектры поглощения полимеров с различными ароматическими группами в цепи:
 1 — полимер I ($0,01 \text{ е/а}$); 2 — полимер II ($0,6 \text{ е/а}$); 3 — полимер III ($0,01 \text{ е/а}$); 4 — полимер IV ($0,01 \text{ е/а}$)

Как видно из рис. 1 и 2, УФ-спектры окисленных олигомеров можно хорошо воспроизвести, добавляя к исходным олигомерам полимеры I и III. Полученные результаты соответствуют предположению, что в условиях опытов в $(\Phi_2)_4$, 2,2 и 1,4 мол. % фенильных групп вошло в состав силдифениленовых и силдифениленоксидных группировок соответственно, а в ФМ-5,6АП – 0,45 и 0,85 мол. % фенильных групп претерпело такие превращения. Сравнение УФ-спектров полимера IV и окисленных олигомеров позволяет исключить наличие в продуктах окисления существенных количеств групп типа силоксарофенантреновых. Спектр в видимой области показывает, что при окислении не образуется карбонильных групп. ИК-спектр окисленного $(\Phi_2)_4$ свидетельствует об отсутствии заметных количеств фенольных групп (свыше 0,05 мол. % в расчете на фенильные группы).

Вместе с тем, естественно, нельзя утверждать, что при окислении образуются группы точно соответствующие группировкам, входящим в полимеры I и III. Можно говорить лишь об образовании групп, близких к ним по структуре. В частности, следует обратить внимание на тот факт, что УФ-спектры окисленных олигомеров имеют длинный «хвост» в сторону больших длин волн, переходящий в видимую область (при концентрации раствора ФМ-5,6АП 50% он заканчивается при длине волны ~420 нм). Этим обстоятельством можно объяснить появление слабой желтой окраски фенилсодержащих полисилоксанов при окислении. В спектре же полимера III такой особенности не было обнаружено. Учитывая литературные данные по полифениленам [3], следует полагать, что указанное отличие спектра окисленных олигомеров, в частности, можно объяснить образованием группировок, содержащих более чем два фениленовых кольца.

Нельзя также исключить наличия в окисленных олигомерах небольшого количества других ароматических групп, которые характеризуются сравнительно небольшим коэффициентом экстинкции (близким к значению коэффициента для фенильных групп), например $\begin{array}{c} > \text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si} \\ | \\ > \text{SiC}_6\text{H}_4\text{OSi} \end{array}$. При небольшом содержании таких групп их полосы поглощения в УФ-спектре могут быть незаметны на фоне интенсивного поглощения других групп.

При окислении $(\Phi_2)_4$ при температуре 300°, при которой проводилось окисление ФМ-5,6АП, даже после 12 час нагревания (вместо 2,5 час для ФМ-5,6АП), изменений в УФ-спектре $(\Phi_2)_4$ обнаружено не было. Вероятно, свободные радикалы, образующиеся при окислении метильных групп, ускоряют изменения фенильных групп за счет отрыва атома водорода от ароматического кольца. Судя по спектрам, продукты превращения фенильных групп, характеризующиеся более высоким коэффициентом экстинкции, аналогичны для $(\Phi_2)_4$ и ФМ-5,6АП.

Важно отметить, что указанные продукты превращения фенильных заместителей должны оказывать по крайней мере не меньшее ингибирующее действие на окисление метильных групп, чем фенильные группы [4].

Авторы выражают благодарность Т. П. Лебедевой за помощь в снятии спектров.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
28 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 327.
2. L. C. Scala, W. M. Hickam, Ind. Engng Chem., 50, 1583, 1958.
3. В. Рид, Д. Фрайтаг, Успехи химии, 39, 662, 1970.
4. Е. А. Головской, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1979, № 1, 24.