

УДК 541.6 : 542.978 : 66.092

**УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ИЗУЧЕНИЯ ДЕСТРУКЦИИ  
И СТАБИЛИЗАЦИИ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ*****Т. Н. Балыкова и В. В. Родэ***

Рассмотрены новейшие достижения в области изучения деструкции и стабилизации полиоргано- и полиэлементоорганосилоксанов. Рассмотрено влияние строения полимеров на их термостойкость, а также показана роль примесей катализаторов на развитие процессов термической и термоокислительной деструкции. Обсуждены известные схемы разложения полиоргано- и полиэлементоорганосилоксанов. Приведены данные по способам стабилизации силоксановых полимеров. Библиография — 141 наименование.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Введение . . . . .	662
2. Влияние строения полиорганосилоксанов на их термостойкость . . . . .	662
3. Состав продуктов деструкции полиорганосилоксанов . . . . .	666
4. Термическая деструкция полиорганосилоксанов . . . . .	668
5. Термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов . . . . .	669
6. Влияние примесей катализаторов на термостойкость полиорганосилоксанов . . . . .	673
7. Термическая термоокислительная деструкция полиэлементоорганосилоксанов . . . . .	677
8. Стабилизация полиоргано- и полиэлементоорганосилоксанов . . . . .	681

**1. ВВЕДЕНИЕ**

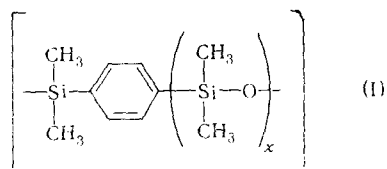
Химия мономерных и полимерных кремнийорганических соединений за последние годы достигла больших успехов. Полиоргано- и полиэлементоорганосилоксаны обладают рядом исключительно важных свойств, благодаря которым они нашли широкое и эффективное применение в электротехнической, радиотехнической, угольной, резиновой, авиационной и других отраслях промышленности. Такие важные свойства силоксановых полимеров как стойкость к действию влаги, тепла, холода, УФ лучей, кислорода и озона, малое изменение вязкости и модуля упругости с температурой, высокие диэлектрические свойства в значительной степени обусловлены характером силоксановой цепи и органическими радикалами у атома кремния. Можно сказать, что полиорганосилоксаны занимают промежуточное положение между органическими и неорганическими полимерами. За 30 лет, прошедших со времени появления первых работ в этой области, опубликован ряд монографий<sup>1-7</sup>, посвященных синтезу и исследованию свойств силоксановых полимеров. Однако вопросы термической и термоокислительной деструкции и стабилизации отражены в этих трудах недостаточно полно. Целью данного обзора является обобщение имеющихся в литературе данных по старению и стабилизации полиоргано- и полиэлементоорганосилоксанов, опубликованных до июня 1967 г.

**2. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ  
НА ИХ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ**

Спиралевидное строение молекул полиорганосилоксанов с 3—6 атомами кремния в витке спирали создает благоприятные условия для образования циклов. Очевидно поэтому распад полидиметилсилоксана сопро-

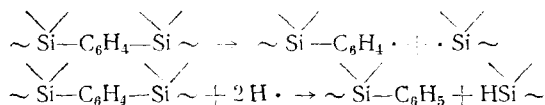
вождается разрывом связи Si—O и выделением низкомолекулярных циклических продуктов без заметного разрушения связи Si—C. В связи с этим считают<sup>1,2</sup>, что при термической деструкции линейных полисилоксанов решающим фактором является не разница в энергиях связей Si—O и Si—C, а спиралевидное строение молекул.

Увеличение органических радикалов у атомов кремния уменьшает склонность полимерной цепи к свертыванию в спираль, поэтому деполимеризация полидиэтилсилоксана протекает значительно труднее, чем полидиметилсилоксана и при более высокой температуре<sup>2</sup>. Довольно большой термической стабильностью обладают полимеры с силфениленовыми связями<sup>8-14</sup>. Полимеры с силфениленовыми связями следующего строения:



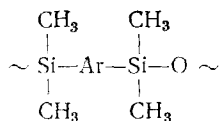
где  $x=1-4$  значительно более термостойки, чем обычные полидиметилсилоксаны<sup>14</sup>. Максимальная скорость потери веса при пиролизе таких полимеров (1,4—1,9% мин) наблюдается при 520—540°, а полидиметилсилоксана (2,1%/мин) — уже при 420°. Наиболее стабильным оказался полимер, в котором  $x=1$ .

Авторы считают, что расщепление силфениленовой связи, протекающее при температуре выше 450°, включает следующие реакции:



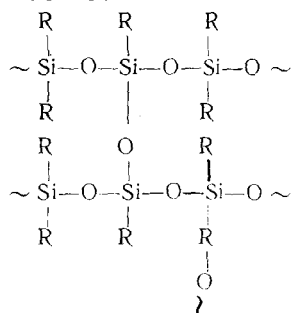
Однако никаких доказательств этого механизма не приводится. Высокую термическую стабильность этих полимеров авторы объясняют большей трудностью расщепления связи Si—C по сравнению со связью Si—O в полидиметилсилоксане.

Голдовский и Кузьминский с сотр.<sup>11</sup> получили сравнительные данные о термостабильности полимеров следующей структуры:



где Ar—*p,p'*-дифенилоксидный, *p*- или *m*-фениленовый радикалы, а также данные о влиянии небольшого количества этих звеньев, введенных в цепь полидиметилсилоксанов. Наиболее стабильным оказался полимер с дифенилоксидными звеньями температура разложения которого на 100° выше, чем у полидиметилсилоксана, наименее устойчив полимер с *m*-фениленовыми звеньями. Введение силариленовых звеньев в цепь полидиметилсилоксанов в количестве до 3 мол.% не оказывает существенного влияния на термостойкость<sup>11</sup>. Однако имеются данные<sup>13</sup> о том, что полимеры с введенными в цепь дифениленовыми и нафтиленовыми мостиками устойчивы даже при 600° и способны давать очень прочные термостойкие пленки, не меняющие своих свойств до 400°.

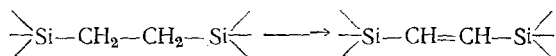
На термическую стабильность полиорганосилоксанов оказывает существенное влияние и строение полимерных цепей. Для разрыва линейных макромолекул достаточно разрушения одной Si—O-связи, а у полимеров пространственной структуры необходимо разрушить силоксановые связи в двух или даже трех точках. Поэтому термическая стабильность последних значительно выше, чем линейных полимеров. Например полимеры разветвленной структуры:



практически не претерпевают никаких изменений за 16 часов нагревания в вакууме при 550°<sup>15</sup>.

Для повышения термической стойкости полиорганосилоксанов их подвергают вулканизации, используя перекиси или  $\gamma$ -облучение, причем более термостойки радиационные вулканизаты<sup>16-18</sup>.

Различие в термостойкости перекисных и радиационных вулканизатов объясняется различным характером поперечных связей<sup>19</sup>. В перекисных вулканизатах сшивание осуществляется в основном за счет метиленовых мостиков или связей Si—Si. В радиационных вулканизатах в основном образуются связи Si—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Si, вследствие рекомбинации свободных радикалов Si—CH<sub>2</sub>. Термостойкость радиационных вулканизатов выше, так как связи C—C прочнее, чем Si—C- и Si—Si-связи и, кроме того, при высоких температурах в резинах возможно образование некоторого количества двойных связей в результате реакции:



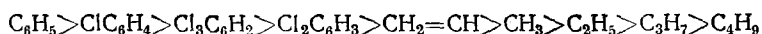
Разрыв двойных поперечных связей затруднен и предотвращает деструкцию.

Особенностью термического окисления является то, что кислород действует непосредственно лишь на органические группы, связанные с атомом кремния. Естественно, что строение групп, обрамляющих главную цепь, сильно влияет на термостойкость полиорганосилоксанов. С увеличением алкильного радикала боковой цепи наблюдается снижение термоокислительной стабильности полиорганосилоксанов. Так, полидиметилсилоксаны [<sup>15</sup>] начинают заметно окисляться при 200°, полидиэтилсилоксаны — при 138°, а полидибутилсилоксаны — при 120°<sup>20</sup>. Замена метильных групп на винильные также несколько снижает термостойкость<sup>21, 22</sup>.

Наоборот, замещение метильных групп на фенильные значительно повышает термоокислительную стабильность полиорганосилоксанов<sup>23-25</sup>. Так, потери веса полифенилсилоксана при 350° незначительны, а после прогрева в течение 24 часов при 450° в нем остается до 3,7% C и 0,76% H<sup>3</sup>. Повышенную стойкость полифенилсилоксанов объясняют<sup>23</sup> экранирующим действием фенильных групп на силоксановую связь. Введение одного атома хлора в фенильную группу не оказывает существен-

ного влияния на термостойкость полифенилметилсилоксанов, при двух и более атомах хлора в ядре термостойкость падает<sup>27</sup>. Так, температура начала разложения снижается с 357° для нехлорированного полимера до 312° для полимера, с четырьмя атомами хлора в фенильном ядре<sup>28</sup>.

У полидиметилфенилсилоксана, содержащего метил-γ-трифторпропилсилоксигруппы, процессы перегруппировки силоксановой связи происходят с заметной скоростью, которая растет с увеличением содержания этих групп<sup>29</sup>. Для полиорганосилоксанов с различными обрамляющими группами были вычислены величины времени полураспада<sup>24</sup>; в зависимости от обрамляющих групп эти полимеры по стойкости к термическому окислению можно расположить в следующем порядке:



Исследуя вопрос о том, что определяет термические свойства органо-силоксанов расположение метильных и фенильных групп в цепи или суммарное отношение  $CH_3/C_6H_5$ , Соболевский и Назарова<sup>30</sup> пришли к выводу, что основные термические свойства этих полимеров с регулярным и нерегулярным строением практически одинаковы, при близких величинах отношения  $CH_3/C_6H_5$ . Термоокислительная стабильность полиорганосилоксанов повышается при введении в главную цепь ароматических ядер<sup>9-11</sup>. Температура, при которой начинает окисляться полидиметилсиларилен на 40—60° выше, а скорость отщепления  $CH_3$  групп в 5—8 раз меньше, чем у обычных полидиметилсилоксанов<sup>11</sup>. Особенно большое влияние на окислительную стабильность оказывает введение в силоксановую цепь *m*-фениленовых звеньев.

Термостойкость полиорганосилоксанов, содержащих ариленовые звенья в основной цепи, немного выше, чем у соответствующих полимеров с обрамляющими арильными группами при одинаковом отношении этих групп к общему числу силоксановых звеньев<sup>9</sup>.

Слабым местом полиметилфенилсилоксанов являются их концевые триметилсилоксигруппы, которые определяют термоокислительную стойкость<sup>31</sup>, замена этих групп на трифенилсилоксигруппы ведет к повышению термостойкости полимера на 50°.

Процессы, происходящие при термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов, в значительной степени зависят от структуры полимера. Полиорганосилоксаны могут быть линейными, разветвленными, сетчатыми, циклолинейными и циклосетчатыми. При нагревании трехмерного полиорганосилоксана ( $R/Si=1$ ) скорость отщепления кремний-органических соединений значительно меньше, чем в линейных полимерах, как это имеет место и в отсутствие кислорода. Так, полидиметилсилоксан при нагревании на воздухе в течение 3 часов при 400° теряет в весе 57%, а полимоноорганосилоксаны практически не теряют в весе вплоть до 450°<sup>2</sup>.

При термоокислении полиорганосилоксанов циклопространственного строения  $(RSiO_{1,5})_n$  с различной, но определенной величиной циклов, оказалось, что полидиметилсилоксаны с четным количеством звеньев в цикле деструктируются медленнее, чем с нечетным<sup>32</sup>. Это наблюдается как при 350°, когда распад полимера еще не закончился, так и при 400°. Влияние фактора четности авторы объясняют наличием полярных сил, с увеличением которых возрастает плотность упаковки и полимер становится менее подверженным деструкции. Однако в случае полиэтилсилоксана наблюдается обратное явление — наиболее термостоек полимер с нечетным числом звеньев в циклах.

Чем чаще шивки в полиорганосилоксанах, тем выше их устойчивость к термоокислению, даже если общая функциональность полимера меньше<sup>33</sup>. Так, полимеры типа  $-T-D-D-T-$  более термостойкие, чем  $-T-D-D-D-T-T$  и  $T-T-D-D-D-D-T-T$ , где Т и Д — три- и дифункциональные звенья.

Значительное уменьшение термостойкости линейных полиорганосилоксанов по сравнению с пространственными многие авторы объясняют, с одной стороны, спиралевидной формой линейных молекул, создающей благоприятные условия для разрыва цепей с образованием циклических продуктов, а с другой стороны, тем, что отрыв участка цепи в линейной молекуле связан с разрывом меньшего количества связей<sup>2-4</sup>.

Скорость окисления метильных групп также снижается с уменьшением отношения  $R/Si^{24, 34}$ . Из всего сказанного следует, что для получения наиболее термостойких полиорганосилоксанов необходимо идти по пути синтеза полимеров пространственной структуры с арильными группами в обрамлении или в главной цепи. Однако, к сожалению, это не всегда приемлемо, так как такие полимеры менее эластичны.

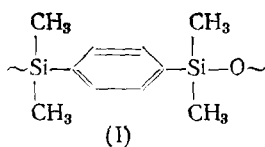
### 3. СОСТАВ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Впервые состав продуктов термической деструкции полидиметилсилоксанов изучили Патнод и Вилкок<sup>35</sup>. Они установили, что в атмосфере азота полидиметилсилоксан разлагается при  $350-400^\circ C$  с образованием низкомолекулярных циклических соединений следующего состава:

	об. %
$[(CH_3)_2SiO]_3$	44
$[(CH_3)_2SiO]_4$	24
$[(CH_3)_2SiO]_5$	9
$[(CH_3)_2SiO]_6$	10
свыше гексамера	13

При термической деструкции пространственно структурированных полиорганосилоксанов в продуктах распада были идентифицированы соединения, имеющие сложное циклическое строение<sup>36</sup>.

При нагревании до  $500^\circ$  (скорость  $2,7^\circ/\text{мин}$ ) и выдерживании при этой температуре в течение трех часов, силариленового полимера (I) среди газообразных продуктов пиролиза были обнаружены водород, метан, этан и этилен, а также диметилсилан и тетраметилсилоксан. Жидкие продукты содержали группы  $Si-H$  или  $Si-C_6H_4-Si$ .



На основании элементарного анализа, определения молекулярного веса и данных спектроскопии было установлено, что твердый продукт реакции представляет собой димер. Таким образом, продукты пиролиза указывают на то, что деструкция полимерной цепи происходит исключительно за счет разрыва кремний—фениленовых связей<sup>14</sup>.

При термоокислительной деструкции также образуются твердые и жидкие продукты, среди которых преобладает циклический тример — гексаметилтрисилоксан<sup>19, 24</sup>, однако присутствуют также и полиметилциclosилоксаны более высокого молекулярного веса. В случае деструкции полиметилфенилсилоксанового каучука отщепляются в основном циклические дифункциональные соединения<sup>37</sup>.

Таким образом, при термоокислительной деструкции полидиорганосилоксанов, так же как и при термической, происходит разрыв связи Si—O с образованием низкомолекулярных циклических продуктов. Наряду с этим в продуктах термоокислительной деструкции найдены вещества, свидетельствующие об окислении боковых органических групп.

Так, Аткинс и Марфи<sup>38</sup> в 1947 г. обнаружили среди продуктов термического окисления полидиметилсилоксанов формальдегид и муравьиную кислоту. Позднее были обнаружены также окись и двуокись углерода, метиловый спирт, вода и водород<sup>21, 24</sup>. Кроме того, при окислении силоксанового каучука при 400° был найден метан<sup>39</sup>. Эти продукты образуются в результате окисления и отщепления органических радикалов.

У полифенилсилоксанов, вследствие высокой стойкости к окислению фенильных групп до температуры 300—400° происходит лишь деструкция основной цепи<sup>21</sup>. Андрианов и Соколов<sup>24</sup> на основании данных элементарного состава полидиметилсилоксана и полимонометилсилоксана, окисленных на воздухе при 250—300°, установили, что отношение числа атомов водорода к числу атомов углерода сохраняется равным приблизительно 3 вплоть до достижения значительной степени окисления, т. е. при окислении отщепляются метильные группы. Исключение среди полиорганосилоксанов составляют винилсодержащие полимеры. Винильные группы не отщепляются от основной цепи, поскольку после окисления при 200° содержание C, H и Si в остатке заметно не отличается от исходного полимера. Данными ИК спектроскопии было показано, что летучие продукты являются низкомолекулярными силоксанами того же состава, что и исходный, но содержат карбоксильные группы<sup>21</sup>.

Окисление полиорганосилоксанов сопровождается структурированием: вязкость растворимых полимеров увеличивается и при более глубоком окислении образуется гель<sup>39, 21, 23</sup>, у нерастворимых — повышается температура стеклования<sup>40</sup>. Тот факт, что с повышением содержания кислорода скорость увеличения вязкости возрастает<sup>38</sup>, дает возможность предположить, что структурирование связано именно с действием кислорода. Электронномикроскопические исследования изменения полидиметилсилоксановой пленки при прогреве на воздухе при 200° свидетельствуют об укрупнении агрегатов макромолекул<sup>41</sup>. По-видимому, это объясняется сшиванием полимерных цепей в этих условиях. На основании того, что в ИК спектрах не обнаружено полос, соответствующих связям Si—Si, было сделано предположение, что мостики между цепями образуются за счет силоксановых связей по месту отщепления  $\text{CH}_3$ -групп<sup>3</sup>. Механизм будет обсужден ниже. Андрианов и Соколов показали<sup>24</sup>, что пока молярное соотношение H/C равно трем, на каждые две отщепившиеся группы  $\text{CH}_3$  приходится приблизительно один атом кислорода. В настоящее время большинство ученых придерживаются мнения, что поперечные связи, образованные при окислении полиорганосилоксанов, представляют собой силоксановые связи<sup>1, 3, 5, 39</sup>. Однако эта точка зрения не является в достаточной степени обоснованной.

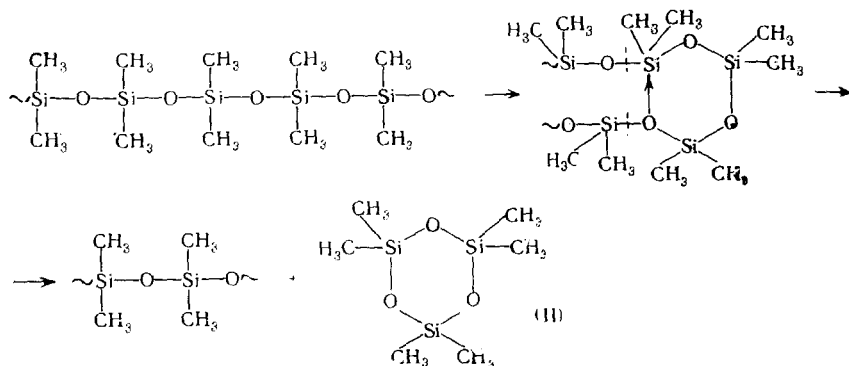
#### 4. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Имеется ограниченное число работ по кинетике процесса деполимеризации полиорганосилоксанов в отсутствие воздуха. Андрианов с сотр.<sup>42</sup> исследовали кинетику процесса термической деструкции по изменению вязкости и веса полимера. Обращает на себя внимание тот факт, что при термодеструкции характеристическая вязкость начинает повышаться до начала потерь веса. Начало потерь веса полидиметилсилоксана наблюдается при 220°, а характеристическая вязкость начинает увеличиваться уже при 170°. С повышением температуры вязкость растет, достигает максимального значения при 300°, а затем с дальнейшим повышением температуры уменьшается. Авторы отмечают, что возрастание вязкости связано, по-видимому, с увеличением молекулярного веса полимера, в результате поликонденсации за счет концевых гидроксильных групп. При температуре выше 220° наряду со структурными изменениями, начинается термораспад полимера с выделением низкомолекулярных продуктов, обуславливающий потери веса, выше 300° деполимеризация становится доминирующим процессом.

В начальной стадии процесс термодеструкции подчиняется уравнению реакции первого порядка, но с увеличением глубины превращения до 30—35% порядок реакции несколько увеличивается. Это увеличение объясняется тем, что наряду с образованием циклических соединений в результате деполимеризации идут и другие процессы, приводящие к структурным превращениям полимера.

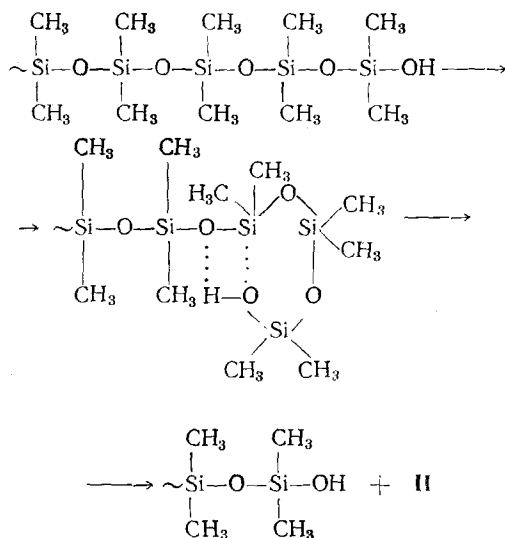
До недавнего времени о механизме термораспада силоксановых полимеров имелись лишь отрывочные данные предположительного характера. В частности, было установлено, что линейные органосилоксаны распадаются в ионизационной камере масс-спектрометра при 150—200° с образованием диалкилсилоксанов<sup>43, 44</sup>. На основании этого было сделано предположение, что деполимеризация линейных органосилоксанов идет через промежуточную стадию образования диалкилсиланов, которые, полимеризуясь, образуют циклические продукты. Однако в данном случае разрыв силоксановых связей происходит под ионизирующим действием камеры масс-спектрометра, а не при тепловом воздействии на полимер в условиях термодеструкции.

Предложен также механизм образования циклических продуктов, согласно которому при деполимеризации полидиметилсилоксана образуется промежуточное соединение, понижающее энергетический барьер при разрыве Si—O связей:



К сожалению, не приведено никаких экспериментальных данных, подтверждающих этот механизм.

Была найдена зависимость константы скорости деполимеризации от степени полимеризации полидиметилсилоксанов, которая соответствовала случаю иницирования этой реакции концевыми группами<sup>46-48</sup>. Результаты исследования термодеструкции полидиметилсилоксана с концевыми группами различной природы показали, что замена концевых гидроксильных групп на метильные, или на группы, содержащие атомы меди, железа и титана, значительно уменьшает скорость деполимеризации. На основании этого была предложена следующая схема процесса деполимеризации полидиметилсилоксана:



Образованию переходного активированного комплекса способствует присутствие гидроксильных групп и спиралевидное строение силиконовых цепей. Подтверждением предложенного механизма служит тот факт, что с уменьшением коэффициента полимеризации полидиметилсилоксана, экспериментально найденные значения эффективной энергии активации деполимеризации (14—16 ккал/моль) приближаются к расчетному значению энергии образования активированного комплекса.

С увеличением молекулярного веса все большую роль играет разрыв цепи по закону случая, что приводит к росту энергии активации (до 32 ккал/моль)<sup>40</sup>.

На основании термогравиметрических данных Андрианов с сотр.<sup>72</sup> выявили двухступенчатый механизм деструкции полиорганосилоксанов. Первая ступень разложения (потеря веса 15—20%) характеризуется величиной энергии активации порядка 40 ккал/моль и связана, по мнению авторов, с деструкцией полидиметилсилоксановых цепей с концевыми OH группами, приводящей к образованию сетчатой структуры. Вторая ступень связана с термическим разрывом образовавшихся полимерных сеток, о чем свидетельствуют высокие значения энергии активации этого процесса (60—80 ккал/моль).

## 5. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕКТРУКЦИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Много работ посвящено кинетике процесса термоокисления полиорганосилоксанов. Исследована кинетика выделения формальдегида, муравьиной кислоты и изменения вязкости при небольших степенях окисле-



ния полидиметилсилоксанового каучука<sup>38</sup>, а также кинетика потерь веса полимеров<sup>21</sup>. Зависимость количества выделившегося формальдегида и муравьиной кислоты от времени в токе кислорода при 200° оказалась приблизительно линейной. Однако, эти кинетические данные не позволяют судить о процессе, так как формальдегид и муравьиная кислота не являются единственными продуктами окисления метильных групп. Кроме того эти данные относятся лишь к начальному периоду и сильно отличаются для различных образцов, разница в составах которых не указана. Результаты по изменению вязкости также нельзя применить для количественной характеристики, так как эти данные не пересчитаны на количество образовавшихся поперечных связей. Оценить процесс окисления во времени с помощью кривых потери веса невозможно, так как за потери веса ответственно не только окисление метильных групп, но и распад основной цепи.

Характерной особенностью кинетики уменьшения веса полимонометилсилоксанов и других полимоноорганосилоксанов<sup>24, 37, 39</sup> является резкое уменьшение скорости потерь веса после начального периода. Приблизительно половина потери веса приходится на первый час. Так как весовые потери таких полимеров обусловлены лишь окислением боковых групп (при нагревании этих полимеров не наблюдается выделения низкомолекулярных продуктов вплоть до 400—500°), то эти данные позволяют оценить процесс окисления полимера во времени. Явление быстрого уменьшения скорости процесса после начального периода обнаружили Скэла с сотр.<sup>21</sup> и при изучении кинетики поглощения кислорода полидиметилсилоксановой смолой при 250°. При нагревании фенилсилоксанового каучука<sup>37</sup> на воздухе установлено, что скорость уменьшения веса подчиняется эмпирическому уравнению

$$\frac{df}{dt} = ke - k_1 f$$

где  $f$  — потеря веса образца,  $k$  и  $k_1$  — постоянные. Обнаружено, что удаление верхнего сильноокисленного слоя образца приводит к возрастанию скорости потери веса. Авторы объясняют это явление тем, что при окислении, вследствие структурирования, диффузия летучих продуктов затрудняется и их концентрация в образце повышается. Энергия активации процесса термоокислительной деструкции фенилсилоксанового каучука оказалась равной 22,2 ккал/моль.

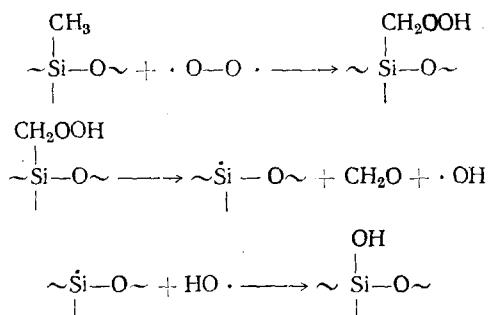
Скэла с сотр.<sup>39</sup> исследовали влияние давления воздуха на процесс термоокисления полиметилфенилсилоксанов (700, 600, 500, 300, 100 и 50 мм рт. ст.) Сравнение окончательных потерь веса на воздухе и в аргоне показало, что чисто термический эффект ответственен за 70% потерь в интервале давлений 700—300 мм рт. ст. и за 92% потерь при давлении воздуха 50 мм рт. ст. На основании изменения отношения количества образовавшихся газообразных соединений к количеству поглощенного кислорода, высказано предположение, что окисление при давлениях воздуха 700—300 и ниже 300 мм рт. ст. происходит по различным механизмам.

Изучая релаксацию напряжения в предварительно окисленных образцах полидиметилсилоксанового каучука Кузьминский и Голдовский<sup>47</sup> установили, что скорость релаксации уменьшается с увеличением плотности пространственной сетки. Такая зависимость наблюдается в том случае, если разрыв происходит преимущественно по основной цепи, а не по поперечным связям. Приведенные в этой работе данные позволяют считать, что при окислении в полимере накапливаются какие-то активные

группы. Кинетические кривые выделения низкомолекулярных кремний-органических соединений имеют S-образный характер, что указывает на наличие периода автокатализа<sup>48</sup>, который также связан с накоплением в полимере активных центров, способствующих разрушению основной цепи. Возрастание скорости выделения низкомолекулярных соединений происходит до определенного момента, после чего она начинает падать, вероятно, вследствие образования циклических участков, затрудняющих дальнейший процесс разрыва силиконовой цепи.

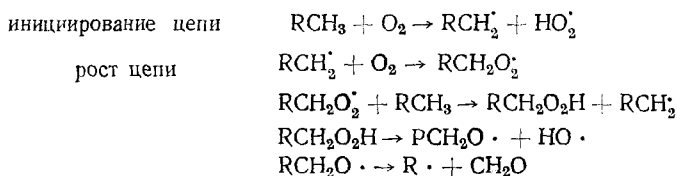
Таким образом, кислород не действует непосредственно на силиконовую связь, а приводит к образованию активных групп, которые ускоряют деполимеризацию. Однако механизм такого ускорения не выяснен. Высказано лишь предположение, что этот процесс носит гидролитический характер и что активными группами, влияющими на разрыв основной силиконовой цепи, являются группы Si—OH<sup>49-51</sup>.

Что касается механизма окисления боковых радикалов полидиметилсилоксана, то он, исходя из строения полимера, должен иметь много общего с механизмом окисления органических полимеров типа полипропилена. Высказывается предположение, что окисление боковых групп полидиметилсилоксана протекает через образование гидроперекисей<sup>24</sup> по механизму, сходному с окислением полипропилена<sup>52-55</sup>. Андрианов и Соколова<sup>24</sup> считают, что кислород атакует в полимерной молекуле атом углерода у кремния; при этом сначала образуется гидроперекись, которая быстро распадается с выделением формальдегида и радикала HO·, присоединяющегося к атому кремния:



Затем за счет силанольных групп происходит конденсация полимерных молекул. При термическом разложении формальдегида образуются окись углерода и водорода, а при его окислении — углекислый газ и муравьиная кислота.

Аналогичный механизм был предложен Скэла<sup>39</sup>, который считает, что процесс является цепным:



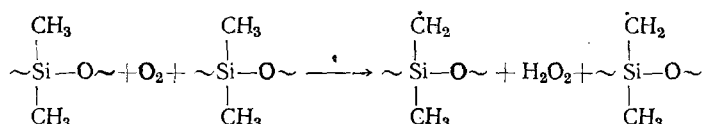
где  $R$  — полимерный радикал со свободной валентностью у атома кремния.

Было установлено<sup>56</sup>, что с увеличением толщины пленки растет скорость отщепления  $\text{CH}_3$ -групп. Скорость окисления увеличивается до опре-

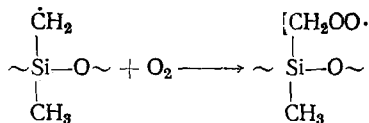
деленной толщины, после чего она снижается. Причем, каждой температуре соответствует своя «оптимальная» толщина: 0,3; 0,75; 2,5 и 4 мм при 300, 270, 250 и 230° соответственно.

Увеличение скорости процесса окисления авторы объясняют каталитическим действием продуктов окисления (возможно, формальдегида), при достижении же оптимальной толщины влияние диффузионных задержек кислорода перекрывает первый фактор. Эти выводы дают возможность предположить цепной характер процесса окисления метильных групп. Формальдегид вызывает разветвление кинетической цепи термоокисления боковых групп полидиметилсилоксана<sup>57</sup>. В пользу цепного механизма говорит и тот факт, что при введении в полимер антиоксидантов, например, 0,5—1,0 вес. % ди-β-нафтил-р-фенилендиамина, происходит довольно резкое снижение скорости окисления<sup>56</sup>. Аналогичное явление наблюдается и при введении в полимер таких соединений, как окись титана и белая сажа<sup>49</sup>.

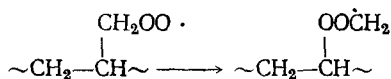
Было отмечено<sup>57</sup>, что инициирование процесса окисления происходит за счет отрыва атома водорода метильной группы молекулой кислорода:



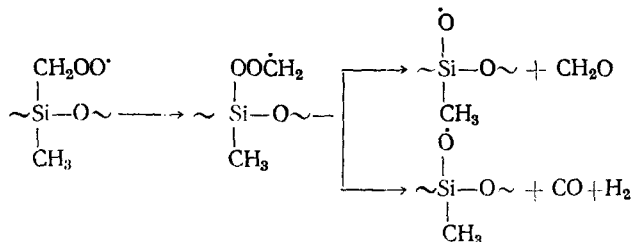
Как и при окислении углеводородов, радикалы со свободными валентностями у атома кремния должны реагировать преимущественно с кислородом:



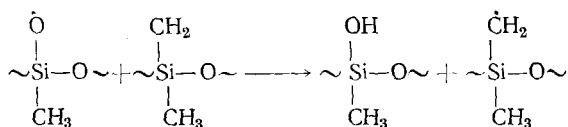
Наиболее вероятной реакцией перекисного радикала является его перегруппировка по аналогии с перегруппировкой перекисного радикала полипропилена<sup>[53—55]</sup>.



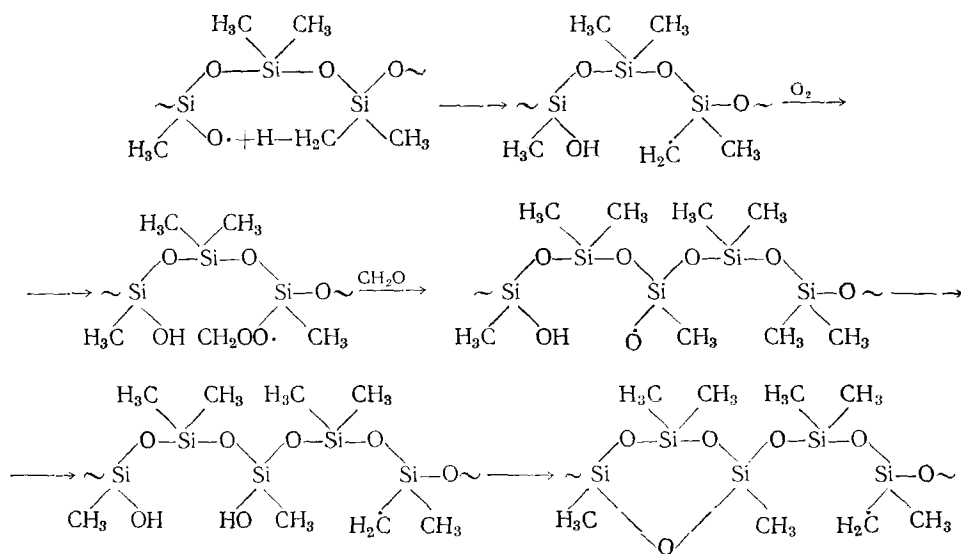
Эта реакция должна протекать с еще большей степенью вероятности в полидиметилсилоксане, так как у него связи С—Н в метиленовой группе прочнее, чем в полипропилене, т. е. радикал  $\equiv\text{SiCH}_2\text{OO}\cdot$  более активен, чем  $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OO}\cdot$ . Перекисный радикал, по мнению авторов, подвергается следующим превращениям<sup>48</sup>:



Образовавшийся радикал реагирует с метильной группой той же или соседней молекулы с образованием гидроксильной группы по схеме:



На основании того, что в начальный период окисления количество отщепившихся метильных групп значительно превышает количество образовавшихся межмолекулярных силоксановых связей, авторы предполагают, что в начале окисления происходит преимущественно образование внутримолекулярных силоксановых связей по следующей схеме:



## 6. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Полидиметилсилоксан, свободный от примесей кислотного и основного характера, является чрезвычайно стабильным при относительно высоких температурах.

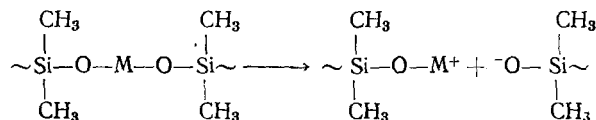
Как известно, полидиметилсилоксаны получают в большинстве случаев анионной полимеризацией циклических соединений и присутствие в них катализаторов является неизбежным. В ряде работ показано, что присутствие катализаторов полимеризации значительно снижает термостойкость.

Термостойкость полимеров в сильной степени зависит от типа катализатора, использованного для их получения. Так, потери веса силоксанового каучука марки СКТВ, полученного с кислотным катализатором, составляют 25% при нагревании в вакууме в течение 2 часов при 350°, а при использовании щелочного катализатора такая же потеря веса наблюдается уже при 265°<sup>58</sup>. В условиях термоокисления полимеры, полученные с кислотными катализаторами, обладают пониженной термостойкостью, так как кислоты ускоряют процесс окисления боковых групп. Кучера с сотр.<sup>59</sup> изучали деполимеризацию и окисление

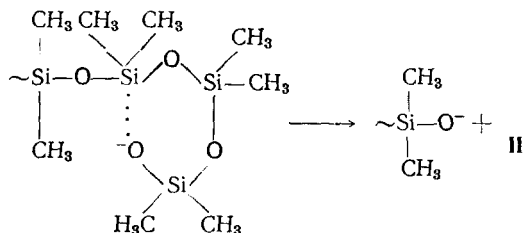
боковых групп полидеметилсилоксанов, полученных анионной полимеризацией и нейтрализованных некоторыми кислотными агентами. Оказалось, что наименьшие потери в весе наблюдались у полимера, стабилизированного бензойной кислотой, тогда как  $\text{CO}_2$  почти не оказывал стабилизирующего действия. Наибольшей устойчивостью к деполимеризации обладает смесь полимеров, полученных с использованием в качестве катализаторов едкого кали и серной кислоты. При  $350^\circ$  и 10 мм рт. ст. деполимеризация такой смеси подавляется полностью. Однако, вводимые добавки не защищают полимер от термоокислительной деструкции. Особенно быстро изменяется структура смеси полимеров, полученных с катализаторами  $\text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Термодеструкция двух полимеров, полученных с использованием в качестве катализаторов  $\text{KOH}$  или  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{POH}$  протекает одинаково, однако второй из этих полимеров, с  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{POH}$ , подвергается большему изменению в процессе термоокислительной деструкции. Это обусловлено распадом катализатора с образованием кислых продуктов, ускоряющих окисление<sup>60</sup>. Установлено<sup>59</sup>, что скорость окисления является функцией константы диссоциации кислоты, которая используется в качестве катализатора.

Люис<sup>61</sup> обнаружил резкое увеличение скорости распада полимера после того, как потери веса достигали 20% и предположил, что это ускорение вызывается некоторыми компонентами, которые присутствуют в полимере и катализируют процесс термораспада. На основании спектрального анализа было установлено наличие в полимере примесей металлов ( $\text{Ba} - 0,05\%$ ,  $\text{Pb} - 0,01\%$ ,  $\text{Ag} - 0,0005\%$ ,  $\text{Al} - 0,005\%$ ,  $\text{Mg} - 0,001\%$ ). Поскольку концентрация этих примесей слишком мала, чтобы каталитически разрушить связь  $\text{Si}-\text{O}$ , полагают, что они реагируют с концами цепи или расщепляют «ненормальные связи» ( $\text{Si}-\text{Si}$  или  $\text{O}-\text{O}$ ). При этом образуются так называемые «живые» активные центры, ускоряющие процесс деполимеризации<sup>61, 62</sup>. Молекулы полимера подвергаются диссоциации по месту внедрения атома примеси:



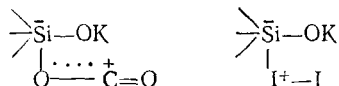
образующиеся ионы вызывают деполимеризацию с образованием летучих низкомолекулярных циклических продуктов



Показано, что скорость деполимеризации прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации активных центров<sup>63</sup> и повышается с увеличением температуры<sup>59</sup>.

Описано несколько способов дезактивации активных центров: использование термолабильных катализаторов, вымывание примесей катализаторов из полимера или их нейтрализация, Кучера с сотр.<sup>60</sup> отмечали повышение термостабильности полидиметилсилоксанов при введении

углекислого газа или иода. Они полагали, что указанные вещества образуют с активными центрами относительно устойчивые комплексы, которые, вероятно, имеют следующую структуру:

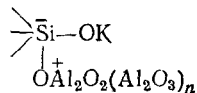


Комплекс с углекислым газом стабилен лишь до 150°. Значительно более устойчивы комплексы с иодом, что, по-видимому, объясняется разрушением их с первоначальным образованием KOI и дальнейшим диспропорционированием на KI и KIO<sub>3</sub>. Оба эти соединения являются инертными по отношению к силоксановой связи и не являются катализаторами окисления метильных групп.

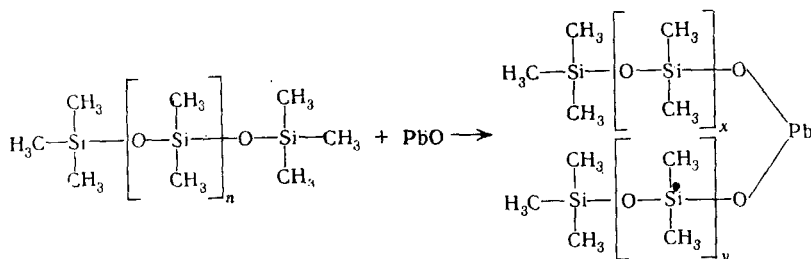
Имеются указания на возможность образования стабильных комплексов активных центров с фенолом, анизолом, дифениламином и другими соединениями<sup>64</sup>. Стабильность комплекса, который можно в общем

виде изобразить как  $\sim\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OK}$ , где A — электроотрицательная группа (кислород, галоген), а B — углеводородная группа или атом металла, — определяется природой донора и типом атома или группы, связанной с ним.

Ряд работ<sup>23, 38, 60</sup> посвящен изучению влияния металлов и их окислов, применяемых для полимеризации силоксанов на термическую и термоокислительную стойкость этих полимеров. Исследование полимеров, загрязненных окислами ZnO, TiO<sub>2</sub>, CdO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, SiO<sub>2</sub> и т. д., показало, что стабилизирующий эффект этих соединений очень мал, однако Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BeO способны в течение очень короткого времени полностью подавить деполимеризацию<sup>60</sup>. Комплексы с активными центрами способны образовывать лишь окислы с катионами малого радиуса, которые, возможно, имеют следующую структуру:



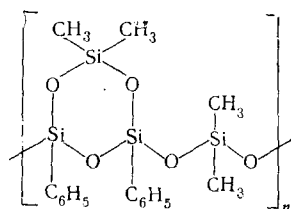
Было исследовано действие металлов (олова, сурьмы, меди, свинца, алюминия, никеля, селена, серебра, теллура, цинка, железа) на термическую и термоокислительную стабильность полидиметилсилоксана и полиметилфенилсилоксана. Свинец и теллур ускоряли процесс гелеобразования и выделения летучих продуктов, остальные металлы не оказывали существенного влияния<sup>23, 38</sup>. Авторы предположили<sup>38</sup>, что под влиянием тепла окисел свинца разрывает цепь, а затем реагирует с осколками, образуя более тяжелые фрагменты по следующей схеме:



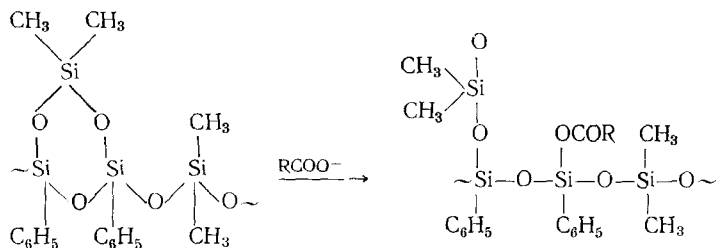
Это соединение неустойчиво и распадается на более мелкие осколки. В пользу этого предположения говорит помутнение растворов полимера в присутствии свинца и теллура.

Так как силоксановые полимеры часто применяются в виде защитных покрытий и лаков, интересно проследить действие различных пигментов и катализаторов отверждения и высыхания на термическую деструкцию.

Андреанов и Фромберг<sup>65</sup> исследовали влияние ускорителей высыхания лаковых пленок на теплостойкость полимера, имеющего циклолинейное строение:



Оказалось, что при 200° все катализаторы снижают теплостойкость покрытий примерно в равной степени, хотя несколько сильнее действуют нафтенаты цинка, кобальта и магния. Предполагается, что катализаторы способствуют перегруппировке силоксановых цепей, сопровождающейся размыканием циклов и их рекомбинацией, что приводит к образованию структур с поперечными связями:



В зависимости от химической природы катализатора механизм деструкции различен. Нафтенат цинка способствует лишь разрыву основной цепи и не влияет на окисление боковых групп, а нафтенат свинца оказывает каталитическое действие как на процесс окисления, так и на процесс разрыва основной цепи. Из пигментов (окиси титана, хрома, свинца) процесс окисления при 400° катализирует лишь свинцовый крон. Остальные пигменты не снижают термостойкости пленок<sup>65</sup>.

При исследовании влияния наполнителей (белой сажи и окиси титана) на термоокисление полидиметилсилоксана оказалось, что в условиях, когда продукты деструкции удаляются из сферы реакции, наполнители повышают термостабильность; если летучие продукты не удаляются, то наполнители снижают термостабильность<sup>66</sup>. Авторы объясняют это протеканием в полимере гидролитических процессов за счет воды, адсорбированной наполнителем (~6%).

С целью повышения термостойкости и улучшения механических свойств полиорганосилоксанов, содержащих активные центры, Берлин с сотр.<sup>67</sup> предложили подвергать эти полимеры предварительной термической обработке при 350° в течение 1 часа. По мнению авторов<sup>67</sup>, этот

процесс протекает по радикальному механизму и состоит из следующих реакций: деструкция цепей по наиболее слабым связям и образование макрорадикалов, передача цепи, образовавшимся макрорадикалами; структурирование системы за счет рекомбинации макрорадикалов с образованием связей, достаточно устойчивых в условиях термообработки.

Таким образом, пигменты, катализаторы и наполнители оказывают существенное влияние на термостойкость силиконовых полимеров, причем если действие этих примесей на связь  $\text{Si}-\text{O}$  уменьшить довольно легко, то затормозить их влияние на окисление боковых групп значительно труднее.

#### 7. ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭЛЕМЕНТООРГАНОСИЛОКСАНОВ

Несмотря на довольно высокую устойчивость полиоргано-силиконов, пределы работоспособности этих полимеров уже не удовлетворяют современным запросам техники.

С целью повышения термической стабильности полисиликонов были получены полимеры, содержащие в цепи различные гетероатомы. Введение в силиконовую цепь фрагментов, энергия связей которых значительно выше энергии связи  $\text{Si}-\text{O}$ , должно привести к увеличению термической стойкости полиоргано-силиконов.

Впервые полимеры, содержащие гетероатомы были исследованы Андриановым. В настоящее время достигнуты большие успехи в области синтеза и исследования некоторых свойств полиэлементоорганосилоксанов, содержащих в своей цепи атомы титана<sup>68-74</sup>, олова<sup>75, 76</sup>, алюминия<sup>77-80</sup>, бора<sup>81-86</sup> и другие гетероатомы<sup>87, 88</sup>. Этим полимерам посвящены разделы и в монографиях зарубежных авторов<sup>89-91</sup>.

Термическая устойчивость ряда полиэлементоорганосилоксанов гораздо выше, чем у полиоргано-силиконов и зависит от свойств элемента, введенного в цепь. Наибольшей термостабильностью отличаются полимеры, содержащие в цепи атомы титана<sup>92-96</sup>, не уступают им и полимеры, содержащие атомы бора и фосфора. Так, потери веса в вакууме при 450° составляли за 2 часа у полиборфосфорсиликонов 12,7%, а у полититаносилоксана — 19,3%. Контрольный образец полидиметилсиликоксана, не содержащий гетероатомов, деструктировался при 450—500° полностью<sup>92</sup>.

В атмосфере кислорода при 280° потери веса борфосфорсиликонового полимера составляли за 28 часов 12,2%, а титаносилоксанового — 2,47%. Полиборсилиоксан сохраняет эластичность на воздухе до температур 390—400°, полифосфорсилиоксаны до 400—420°, а полиборфосфорсилиоксаны до 410—430°, в вакууме все эти полимеры остаются эластичными до 540—570°<sup>92</sup>.

На основании данных термогравиметрического анализа температура начала разложения полиметилоловосилоксана лежит при 480°, полиэтилоловосилоксана — при 462°, полифенилоловосилоксана — при 460°<sup>97</sup>. Введение в цепь атома германия не оказывает положительного влияния на термостойкость полиоргано-силикоксана<sup>98</sup>.

Введение оловосилоксановых сополимеров в резиновые смеси СКТ не вызывает улучшения свойств вулканизаторов<sup>99</sup>.

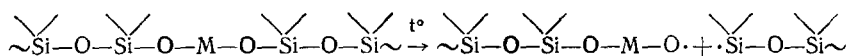
Достаточной термостойкостью обладают полихромфенилсилиоксаны<sup>100</sup> (за 2 часа нагревания при 300° потери веса составили 12,23%, а при 450° — 43,2%), а также полиферроорганосилоксаны и полиферроалюмоорганосилоксаны<sup>101</sup>. Так, полифенилферросилоксан высоко стабилен



и теряет мало летучих при температурах 200—320°<sup>101</sup>. Обращает на себя внимание несоответствие между растворимостью и неплавкостью, которое связано с особенностями структуры этих полимеров.

Андрианов с сотр.<sup>102–104</sup> на основании элементарного состава и ИК спектроскопии установили, что полиэлементоорганосилоксаны имеют циклолинейную структуру. Термическая устойчивость таких циклов очень высока<sup>103</sup>. По данным дифференциального термического анализа, размыкание циклов происходит при температурах значительно более высоких, чем те, при которых стабильны органические группы, обрамляющие неорганическую часть молекулы. При введении в цепь полиорганосилоксановых эластомеров таких группировок, как В—О, Р—О, Р=О, Ti—O, Al—O, Sn—O, повышается их термостойкость. Авторы<sup>95</sup> предположили, что это является следствием образования надмолекулярных структур и вызванной им упорядоченности отдельных участков полимерных цепей.

Поддубный и Аверьянов<sup>105</sup> объясняют более высокую термостойкость полиэлементоорганосилоксанов (420—430°) по сравнению с вулканизатами СКТ и СКТВ (370—380°) ингибирующим действием гетероатома металла по отношению к цепным радикальным процессам деструкции цепи при повышенных температурах



при этом более полярная и прочная связь М—О стабилизирует связь Si—O и препятствует распространению разрывов цепи при высоких температурах далее элементосодержащего звена. Справедливость такого предположения согласуется с тем, что на разрыв связи Si—O, находящейся в непосредственной близости от звена цепи, содержащего гетероатом, должна быть затрачена не только энергия, выделяющаяся при ее образовании, но и дополнительная энергия, равная разности внутренних энергий радикалов  $\text{Si}\cdot$  и  $\cdot\text{O}-\text{M}$ <sup>106</sup>.

Андрианов<sup>2</sup> высказал предположение, что повышение термостойкости полимера при введении гетероатомов в цепь связано с возможностью образования координационных связей между атомами металлов и кислорода соседних цепей.

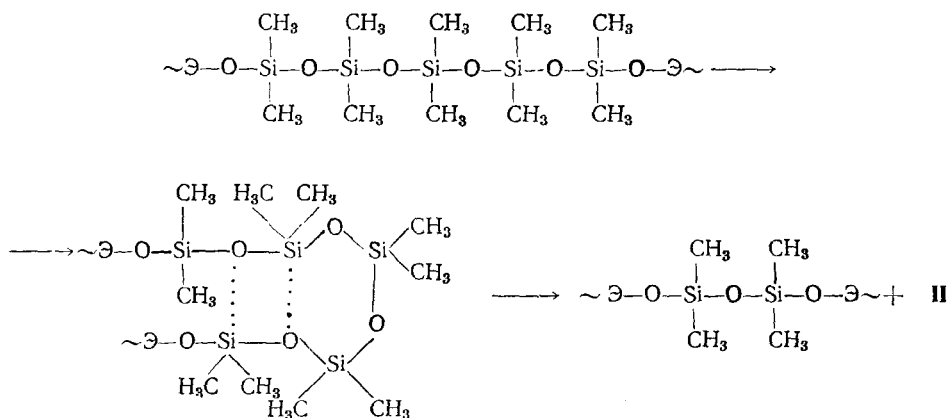
Было также установлено<sup>41</sup>, что повышение функциональности и координационной способности гетероатома ведет к увеличению термостойкости, а возрастание основности и уменьшение значения энергии связи гетероатом — кислород вызывает понижение термостойкости полиэлементодиметилсилоксанов. По своему влиянию на повышение термостойкости полимеров гетероатомы располагаются в ряд: Al < B < Fe < Ti.

При исследовании термической деструкции полиэлементоорганосилоксанов регулярного строения, содержащих атомы алюминия, титана и бора, было показано, что основную часть летучих продуктов, обуславливающих потери веса, составляет как и в случае полиорганосилоксанов, гексаметилциклотрисилоксан, образующийся вследствие разрыва связи Si—O. При высоких температурах происходит также гомолитический разрыв связей Si—H и C—H, в результате чего выделяются незначительные количества водорода, метана и этана<sup>41, 107, 108</sup>.

Было установлено<sup>41</sup>, что введение гетероатомов приводит к изменению механизма деструкции полиэлементоорганосилоксанов по сравнению с механизмом деструкции полиорганосилоксанов. Наличие гетероатомов в силоксановой цепи приводит к тому, что образование активи-

рованного комплекса происходит по закону случая, а не по концевым группам, как у линейного полидиметилсилоксана. Возможно, что деполимеризация по концевым группам заканчивается на ближайшем гетероатоме и не играет роли в суммарном процессе.

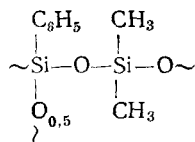
Учитывая спиралеобразное строение силоксановых цепей с тремя атомами кремния в витке, образование активированного комплекса с последующим отщеплением циклических продуктов описывается следующим образом:



В пользу такого предположения говорит хорошее совпадение экспериментально найденных значений энергии активации (29—33 ккал/моль) с расчетной величиной (32 ккал/моль) образования переходного комплекса, изображенного на схеме. Образование переходного комплекса с участием гетероатома энергетически невыгодно, так как в этом случае энергия активации значительно превышает 32 ккал/моль.

На термоокислительную стабильность полиорганосилоксанов сильно влияет введение небольшого количества полиалюмоорганосилоксанов<sup>109—111</sup>. Так добавка в полидиметилполифенилсилоксан полиалюмофенилсилоксана смещает начало быстрого разложения в условиях термоокисления с 400 до 450—500°, а величина потери веса снижается при этом с 60 до 30%<sup>109</sup>.

Андрианов и Петрашко<sup>110</sup> исследовали полиорганосилоксан следующего строения:

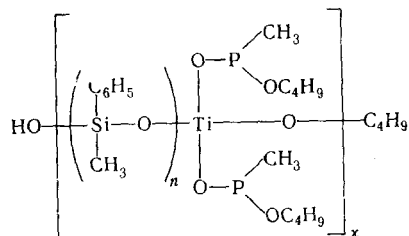


и его сополимеры с полиалюмофенилсилоксаном, содержащие 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5% Al. Оказалось, что окисление органических групп в сополимерах идет более интенсивно, чем в гомополимере. Однако потери веса не превышают весовой доли органической части, как это имеет место в случае полидиметилполифенилсилоксана. Следовательно, у сополимеров не происходит разрыва основной цепи и не выделяются низкомолекулярные кремнийорганические соединения. Авторы объясняют это образованием в сополимере координационных связей алюминий — кислород, вы-

зывающих структурирование и затрудняющих образование низкомолекулярных соединений.

Таким образом, оказалось, что у сополимеров скорость термоокислительной деструкции, с одной стороны, повышается по сравнению с гомополимером, за счет более интенсивного окисления фенильных групп, а с другой стороны, — она снижается за счет структурирования полимера. В зависимости от содержания алюминия превалирует тот или иной процесс.

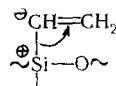
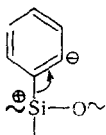
В литературе отсутствуют данные о влиянии элементов, введенных в силоксановую цепь, на механизм термоокислительной деструкции, состав и количество продуктов деструкции. Лишь в одной работе отмечается, что при термоокислении в течение 4 часов при 400° поли-бис-(органосилоксанофосфинокси)-титанометилфенилсилоксанов<sup>112</sup>



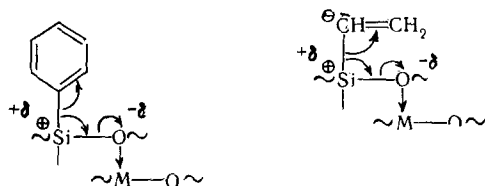
где  $n=30, 50, 90, 120, 200$ , образуется углекислый газ, а также жидкие и твердые низкомолекулярные кремнийорганические соединения. Причем с увеличением расстояния между бис-(органосилоксанофосфинокси)-титаноксановыми группами уменьшается количество выделившихся циклических продуктов, а количество  $\text{CO}_2$  несколько увеличивается.

Большой интерес представляет работа Петрашко и Андрианова<sup>96</sup>, касающаяся влияния атомов металлов, введенных в силоксановую цепь, на скорость отрыва различных органических групп в процессе термоокисления. Был исследован полимер с органосилесквиоксановыми звеньями, термоокисление которого происходит без разрыва связей  $\text{Si—O}$  и величина весовых потерь поэтому может служить критерием устойчивости органических радикалов в этом процессе. Сопоставление скоростей отрыва радикалов проводили сравнением функций отношения  $R/\text{Si}$  от времени нагрева. Оказалось, что интенсивность отрыва фенильных групп в полиэлементоорганосилоксанах значительно выше, чем винильных, в то время как в полиорганосилоксанах наблюдается обратная зависимость. Интенсивность отрыва радикала  $\text{C}_6\text{H}_5$  зависит от металла, находящегося в силоксановой цепи и возрастает в ряду  $\text{Ti} < \text{Sn} < \text{Al}$ . При введении же металлов в полидиметил- и полидиэтилсилоксаны устойчивость таких полимеров возрастает в ряду  $\text{Ti} < \text{Al} < \text{Sn}$ .

Причина различного влияния органических радикалов на термостойкость полиоргано- и полиэлементоорганосилоксанов заключается в том, что фенильный и винильный радикалы оказывают отрицательный индукционный эффект на атом кремния. Поэтому фенильный и винильный радикалы оттягивают от атома кремния электронную пару:



Такой характер связи определяет повышенную устойчивость к окислению. При наличии в молекуле связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ , атом металла координирует с кислородом цепи. Координационная связь вызывает деформацию электронной оболочки силоксановой связи в сторону атома кислорода и атом кремния приобретает индуцированный положительный заряд  $+\delta$ . При этом возникает смещение электронной пары связи  $\text{Si}-\text{C}$ , противоположное по направлению смещению, вызванному взаимодействием этой электронной пары с  $\pi$ -связями радикала. Тем самым эта связь ослабляется



Аллильные радикалы оказывают положительный индукционный эффект на атом кремния. Положительный заряд у атома кремния индуцированный координационной связью металл — кислород, вызывает смещение электронной пары, направленное в ту же сторону, что и индуцированный эффект радикала. Тем самым устойчивость радикала повышается.

## 8. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИОРГАНО- И ПОЛИЭЛЕМЕНТООРГАНОСИЛОКСАНОВ

В литературе имеются указания на возможность стабилизации полиорганосилоксанов, однако единого подхода к стабилизации этого класса полимеров нет.

Так как термоокислительная деструкция включает в себя два независимых процесса — окисление боковых групп и разрыв основной цепи с выделением низкомолекулярных летучих продуктов, то все рекомендованные стабилизаторы можно условно разделить на две группы: стабилизаторы, ингибирующие окисление боковых групп, и стабилизаторы, препятствующие разрыву основной цепи силоксановых полимеров.

Поскольку процесс окисления боковых групп в силоксановых полимерах имеет много общего с окислением алифатических групп органических полимеров (например полипропилена), то многие авторы предлагают антиоксиданты, хорошо зарекомендовавшие себя при стабилизации полипропилена. Применение аминов в качестве стабилизаторов при окислении полиэтилсилоксановой жидкости при  $175-200^\circ$  увеличивало индукционный период процесса повышения вязкости, причем наиболее эффективными при  $200^\circ$  оказались фенил- $\alpha$ -нафтиламин<sup>113, 114</sup>, альдоль- $\alpha$ -нафтиламин<sup>114</sup>, дифениламин<sup>115</sup>, неозон Д<sup>113, 115</sup>, динафтиламин<sup>115</sup>.

Для полидиметилсилоксановой жидкости отмечается<sup>116</sup> увеличение продолжительности окисления до образования геля при  $200-400^\circ$  в присутствии антиоксидантов типа ароматических аминов и фенолов. Поскольку последние при высоких температурах могут сами разлагаться, рекомендуется применять феноксазины. Указывается<sup>117</sup> на возможность повышения стабильности полиорганосилоксанов с помощью амидов (например адипинамида и мочевины). Рекомендуется также использовать фосфорсодержащие антиоксиданты, в частности фосфиты типа  $\text{P}(\text{OR})_3$ , где R — алкил или арил<sup>118</sup>.

Раствор полиорганосилоксановой смолы с введенными катализаторами отверждения стабилизируется против изменения вязкости при хра-

нении добавкой 0,5 вес. % алифатических одноатомных спиртов, имеющих четыре или более атомов углерода (например, 2-этилгексанол)<sup>119</sup>.

Теплостойкость полифенилэтил- и полифенилметилсилоксановых эмалей при 250° может быть повышена за счет применения этил- и бутилзамещенных аминоформальдегидных смол<sup>120</sup>.

Для повышения устойчивости жидких полидиметилсилоксанов к желатинизации при действии на них высоких температур рекомендуется вводить бром в количестве от 0,5 до 5 вес. %<sup>121</sup>. При этом время желатинизации увеличивается с 24 час. для нестабилизированного образца до 1900 час. для образца, содержащего 0,9 вес. % брома (после деструкции при 250°).

Басс и Берлин с сотр.<sup>122</sup> предложили стабилизировать силоксановые полимеры против термоокислительного старения конденсированными ароматическими соединениями, например, антраценом, предварительно прогретым в вакууме при 300—450°.

В качестве стабилизаторов, препятствующих разрыву основной цепи, рекомендуется вводить вещества, способные образовывать устойчивые комплексы с активными центрами. Так, предлагается использовать добавки 0,06 вес. % нода<sup>51</sup> или 0,01—0,5 вес. % частично дегидратированных гидроокисей алюминия и железа<sup>123</sup>; с этой же целью применяются окислы различных металлов: Fe, Al, Be, Si, Ti<sup>59</sup>, Co и Cu<sup>124</sup>, Ni, Mn, Cr<sup>125</sup>.

Было замечено, что при введении в полиорганосилоксаны различных соединений металлов, скорость деполимеризации значительно падает. Поэтому большинство авторов предлагают вводить самые разнообразные соединения металлов. Особенно хорошие результаты дают соединения металлов переходных групп. В качестве таких соединений предложено вводить соли: ацетаты и каприлаты железа<sup>126</sup>, нафтенаты свинца<sup>127</sup>, цинка, кобальта, железа, марганца<sup>65</sup>, нафтенаты и каприлаты индия и церия<sup>128</sup>. Предложено использовать хлориды, ацетаты, фториды, сульфаты, нитраты, нафтенаты и окислы таких редкоземельных металлов, как La, Nd, Pr, Sm, Gd или Yb<sup>129</sup>.

Рекомендуется применять и соединения более сложного состава: комплексные соединения церия<sup>130</sup>, шиффовы основания с ионами Cu, Co, Ni, Pb, Cd, Sn<sup>131</sup>. Наиболее эффективным оказался стабилизатор на основе шиффового основания N,N'-бис-(2-окси-1-нафтилен)-1,2-диаминоэтана с ионами меди, повышающий стабильность к термоокислению в 9 раз.

Предлагается использовать в качестве стабилизаторов соединения ферроцена, а именно ацетилферроцен 1,1'-диацетилферроцен<sup>132</sup>, 1,1'-бис-(диметилэтоксисил)-ферроцен или 1,3-бис-(1,1'-ферроценилен)-тетрадиметилсилоксан<sup>133</sup>.

Хорошие результаты дает применение в качестве стабилизирующих добавок диалкилсебацанатов<sup>134</sup>, а также окиси диалкилолова<sup>135, 136</sup>. Отмечен стабилизирующий эффект ацетилацетонатов Cr, Zn, Mg, Ni, Co<sup>137</sup>, а также тригексоксижелеза и трибутоксидиркония<sup>138</sup>. Авторы показали, что повышение стабильности полидиметилсилоксанов при добавлении перечисленных соединений обусловлено образованием в процессе термической деструкции нового полимера с гетероатомами в цепи<sup>139</sup>.

Имеются также указания на стабилизацию силоксановых масел путем их обработки при 100—200° соединениями, способными образовывать монофункциональные триалкилсилильные группировки в присутствии катионообменных полимеров природного типа<sup>140</sup>.

Грубер, Клебанский и др.<sup>141</sup> рекомендуют с целью повышения термической стабильности вводить соединения, способные являться центрами

ориентации и тем самым создавать упорядоченную вторичную структуру. В качестве таких добавок рекомендовано вводить окислы как сходные по своей природе с силоксановой цепью, так и окислы иной природы, а также некоторые высокодисперсные металлы и окислы.

Несмотря на то, что в настоящее время предложен уже достаточный круг стабилизаторов полиорганосилоксанов, проблема их стабилизации все еще остается сложной задачей. Очевидно, наиболее эффективное действие должны оказывать стабилизаторы, сочетающие свойства антиоксиданта и одновременно повышающие устойчивость основной силоксановой цепи. Поскольку полиорганосилоксаны являются термостойкими полимерами, повышение их термической стабильности может быть, вероятно, достигнуто также путем применения термически устойчивых, нелетучих соединений, проявляющих стабилизирующее действие при высоких температурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Гостехиздат. М., 1955.
2. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. Изд. АН СССР, М., 1962.
3. Н. Н. Соколов, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, Труды ВЭИ, Вып. 66, 1959.
4. Н. Н. Соколов, Химия и применение кремнийорганических соединений, ЦБТИ, Л., 1958.
5. E. M. Rochow, An Introduction to the Chemistry of the Silicon, N. Y., 1951.
6. Б. Бажант, В. Хваловски, И. Ратусски, Силиконы, М., 1960.
7. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., **2**, 15 (1964).
8. Т. И. Пономарева, Т. А. Красовская, М. В. Соболевский, Пластмассы, 1964, № 6, 21.
9. К. А. Андрианов, В. И. Пахомов, В. Н. Гальперин, Д. Н. Мухина, Высокомолекуляр. соед., **8**, 1618 (1966).
10. Е. А. Голдовский, А. С. Кузминский, Т. Е. Горохова, С. Б. Долгопосок, Там же, **8**, 960 (1966).
11. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенко, Н. Н. Соколов, Там же, **2**, 158, (1960).
12. I. Curry, I. Byrd, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 195 (1965).
13. Т. Вада, М. Исидзука, И. Ивамацу, К. Кавадзукиса, Коге какаку дзасси, **66**, 631 (1963); РЖХим., 1964, 23С106.
14. E. G. Rochow, W. F. Gilliam, J. Am. Chem. Soc., **63**, 708 (1941).
15. Л. А. Оксентьевич, Т. С. Никитенко, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1959, № 5, 21.
16. И. Я. Поддубный, В. Н. Карцев, С. В. Аверьянов, Ю. В. Тренке, Л. А. Аверьянова, В. Ф. Евдокимов, Там же, 1960, № 9, 5.
17. С. В. Аверьянов, И. Я. Поддубный, Ю. В. Тренке, Л. А. Аверьянова, Там же, 1961, № 12, 1.
18. И. Я. Поддубный, С. В. Аверьянов, Л. А. Аверьянова, ДАН, **132**, 651 (1961).
19. C. C. Currie, Ind. Eng. Chem., **46**, 2331 (1954).
20. L. C. Scala, W. M. Hickam, Там же, **50**, 1583 (1958).
21. D. T. Hurd, G. F. Roedel, Там же, **40**, 2076 (1948).
22. C. M. Murphy, C. E. Saunders, D. Smith, Там же, **42**, 2462 (1950).
23. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Хим. пром., 1955, № 6, 9.
24. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, К. И. Забырина, Пласт. массы, 1964, № 2, 22.
25. R. R. Gregor, Ind. Eng. Chem., **46**, 2323 (1954).
26. Б. В. Молчанов, Г. В. Гребенщикова, Н. Ф. Борисов, Пласт. массы, 1966, № 4, 16.
27. Т. В. Королева, Т. А. Красовская, М. В. Соболевский, Там же, 1966, № 11, 20.
28. Б. В. Молчанов, Г. В. Гребенщикова, М. Ф. Борисов, Там же, 1966, № 11, 20.
29. М. В. Соболевский, Д. В. Назарова, Там же, 1964, № 5, 19.

31. М. В. Соболевский, Д. В. Пазарова, А. А. Чистукова, В. В. Кирилина, Там же, 1962, № 3, 13.
32. Н. Н. Соколов, ЖОХ, **28**, 2578 (1958).
33. К. А. Андрианов, Сунь Шу - Мэн, Высокомол. соед., **2**, 554 (1960).
34. К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Пласт. массы, **1959**, № 1, 5.
35. W. Patnode, D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc., **68**, 358 (1946).
36. D. W. Scott, Там же, **68**, 356 (1946).
37. C. D. Doyle, J. Polymer Sci., **31**, 95 (1959).
38. D. C. Atkins, C. M. Murphy, C. E. Saunders, Ind. Eng. Chem., **39**, 1395 (1947).
39. L. C. Scala, W. H. Hickam, M. H. Loeffler, J. Appl. Polymer Sci., **2**, 297 (1959).
40. L. Bridge, W. Simson, Симпозиум по термост. полим., Лондон, сентябрь 1960 г., Эксп. информ. ВИНТИ, Синтет. высокопол. матер., 1961, № 14, реф. 41.
41. М. А. Верхотин, Канд. диссерт., МХТИ, 1967.
42. К. Н. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, Г. Л. Слонимский, В. С. Папков, Кремнийорганические соединения, Тр. сов. НИИТЭХИМ. М., 1966, вып. IV, стр. 33.
43. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, ДАН, **82**, 909 (1952).
44. К. А. Андрианов, Усп. химии, **24**, 430 (1955).
45. K. R. Eilar, R. I. Wagner, Chem. Eng. News., **40**, № 32, 138 (1962).
46. М. А. Верхотин, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, Высокомол. соед., **9Б**, 847 (1967).
47. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, ДАН, **149**, 606 (1963).
48. Е. А. Голдовский, Кандид. диссерт. НИИРП, 1962.
49. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, ДАН, **160**, 125 (1965).
50. D. K. Thomas, Polymer, **7**, 99 (1966).
51. R. C. Osthoiff, A. H. Bueche, W. T. Grubb, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4659 (1954).
52. E. H. Farmaer, Trans. Faraday Soc., **38**, 340 (1942).
53. H. S. Taglor, A. W. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2063 (1943).
54. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, М., 1960.
55. L. C. Scala, W. M. Hickam, A. Lander, Rev. Sci. Instr., **29**, 988 (1958).
56. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, ДАН, **140**, 1324 (1961).
57. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, С. В. Дуденкова, Л. Л. Суница, Ю. В. Орлов, Междунар. сип. по химии, кремнийорганических соед., Прага, **1965**, стр. 362.
58. Т. Г. Дегтярева, В. Н. Грубер, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, **1965**, № 5, 1.
59. M. Kučera, J. Lanikova, M. Lelinek, J. Polymer Sci., **53**, 301 (1961).
60. M. Kučera, J. Lanikova, Там же, **54**, 375 (1961).
61. C. W. Lewis, Там же, **33**, 153 (1958).
62. C. W. Lewis, Там же, **37**, 425 (1959).
63. К. Веселы, М. Кучера, Химия и технол. полим., **1960**, № 1, 127.
64. M. Kučera, M. Jelinek, J. Lanikova, K. Vesely, J. Polymer Sci., **53**, 311 (1961).
65. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Хим. пром., **1958**, № 1, 12.
66. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, ДАН, **160**, 125 (1965).
67. А. А. Берлиц, Н. Б. Барановская, А. И. Мизикин, В. А. Сухов, ДАН, **142**, 351 (1962).
68. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, Высокомол. соед., **4**, 839 (1962).
69. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, В. И. Елинек, Н. А. Курашева, И. Ф. Манучарова, А. Ф. Литвинова, Б. К. Артемьев, Там же, **7**, 680 (1965).
70. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Там же, **1**, 743 (1959).
71. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, Там же, **3**, 1321 (1961).
72. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Там же, **2**, 136 (1960).
73. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Пласт. массы, **1962**, № 7, 24.
74. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Высокомол. соед., **7**, 1585 (1965).
75. М. Л. Галашина, Г. В. Казьмина, М. В. Соболевский, Пласт. массы, **1966**, № 1, 26.
76. Э. З. Аснович, К. А. Андрианов, Высокомол. соед., **4**, 216 (1962).
77. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1760.
78. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Т. А. Дикарева, Э. З. Аснович, Высокомол. соед., **1**, 244 (1959).
79. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, ДАН, **118**, 1124 (1958).
80. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 837.
81. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Там же, **1962**, 615.

82. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, Л. М. Хананашвили, Хань Эньцзе, Хань Шу-юй, Пласт. массы, **1963**, № 1, 21.
83. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, А. В. Варламов, Там же, **1964**, № 3, 20.
84. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, Пласт. массы, **1963**, № 1, 21.
85. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1966**, 680.
86. В. Д. Лобанов, А. Л. Клебанский, Э. В. Коган, Высокомол. соед., **7**, 1535 (1965).
87. К. А. Андрианов, Пат. СССР 71115 (1957).
88. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Э. А. Кашуткина, Ю. В. Левин, Высокомол. соед., **8**, 898 (1966).
89. F. G. Stone, W. A. G. Greham, Inorganic Polymers, Acad. Press. N. Y., 1962, стр. 433.
90. M. E. Lappert, L. Leigh, Development in Inorg. Polymer Chemistry, Amsterdam — London, 1962, стр. 162.
91. W. Noll, Technologie der Silicone. Verlag. Chem., 1960, стр. 219.
92. В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Т. Г. Дегтярева, А. С. Кузьминский, Т. А. Михайлова, Е. В. Кузьмина, Высокомол. соед., **7**, 462 (1965).
93. J. B. Rust, H. N. Takimoto, Ам. пат. 3013992 (1961); РЖХим., **1963**, 22113П.
94. J. B. Rust, H. N. Takimoto, Ам. пат. 3013993 (1961); РЖХим., **1963**, 22115П.
95. В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Н. Г. Дегтева, Т. А. Мацеюк Г. А. Круглова, Е. В. Кузьмина, Высокомол. соед., **7**, 1122 (1965).
96. А. И. Петрашко, К. А. Андрианов, Там же, **6**, 1505 (1964).
97. К. А. Андрианов, И. Д. Манучарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 420.
98. И. К. Ставицкий, С. И. Борисов, В. А. Пономаренко, Н. Г. Свиридова, Г. Я. Зуева, Высокомол. соед., **1**, 1502 (1959).
99. С. И. Борисов, Н. Г. Свиридов, Там же, **3**, 50 (1961).
100. Т. П. Павлова, В. Т. Бычков, Л. А. Кондратенко, Там же, **8**, 14 (1966).
101. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганнина, Н. Н. Соколов, Там же, **4**, 678 (1962).
102. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Пласт. массы, **1962**, № 7, 24.
103. К. А. Андрианов, Там же, **1960**, № 7, 23.
104. К. А. Андрианов, Э. З. Аснович, Высокомол. соед., **2**, 136 (1960).
105. И. Я. Поддубный, С. В. Аверьянов, Там же, **8**, 1549 (1966).
106. Г. П. Баломовская, С. Е. Бреслер, Б. А. Долгопосок, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, ДАН, **128**, 1179 (1959).
107. Н. В. Верхотни, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, С. Р. Рафилов, В. В. Родэ, Высокомол. соед., **8**, 1226 (1966).
108. М. А. Верхотни, К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, С. Р. Рафилов, В. В. Родэ, Там же, **8**, 2139 (1966).
109. Г. Е. Голубков, В. А. Колганова, Пласт. массы, **1964**, № 1, 24.
110. К. А. Андрианов, А. И. Петранко, Высокомол. соед., **4**, 221 (1962).
111. К. А. Андрианов, ДАН, **151**, 1093 (1963).
112. К. А. Андрианов, Н. В. Варламова, М. Ф. Борисов, А. Г. Колчина, Г. В. Гребенщикова, Пласт. массы, **1966**, № 3, 33.
113. Л. В. Горнец, Т. Е. Лизгунова, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, ЦБТИ, Л., вып. 2, 1958, стр. 28.
114. Е. М. Опарина, Г. С. Тубянская, А. С. Ермилов, Химия и практ. примен. кремнийорг. соед., 1958, вып. 2, стр. 50, Л.
115. Англ. пат., 801134 (1958); С. А., **53**, 6670 (1959).
116. W. D. Garden, Англ. пат. 777175, РЖХим., **1959**, П59159.
117. M. Prober, Ам. пат. 2945838 (1960); С. А., **55**, 1049 (1961).
118. A. R. Gilbert, Ам. пат. 2717902 (1955); РЖХим., **1957**, 17282П.
119. A. H. Clark, Ам. пат. 2755261 (1965); РЖХим., **1958**, 27076П.
120. К. А. Андрианов, С. И. Дженчельская, К. И. Забырина, Вопросы электрической изоляции. Труды ВЭИ, Госэнергоиздат, 1958 г., вып. 62, стр. 192.
121. W. T. Grabb, Ам. пат. 2754313 (1956); РЖХим., **1958**, 27077П.
122. С. И. Басс, А. А. Берлин, Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Авт. свид. СССР (1964); Бюлл. изобр. 1965 № 21, 48.
123. Пат. ЧССР 99408 (1961); РЖХим., **1962**, 21263П.
124. К. Б. Пиотровский, А. И. Иванов, Б. А. Долгопосок, ДАН, **141**, 677 (1961).
125. R. R. Maneri, Пат. ФРГ 1110410 (1961); С. А. **55**, 26497 (1961).
126. T. D. Talcott, Ам. пат. 2759904 (1956); РЖХим., **1958**, 34539П.
127. A. Hirsch, Ам. пат. 2749326 (1959); РЖХим., **1958**, 27083П.
128. R. C. Hedlund, Ам. пат. 2855380 (1958); РЖХим., **1960**, 55007П.
129. W. J. Babeag, Ам. пат. 3142655 (1960); РЖХим., **1966**, 3С710П.
130. C. M. Murphy, H. Raper, J. Polym. Sci., **B2**, 715 (1964).
131. Р. И. Кобзева, Н. К. Левкина, А. С. Кудрявцев, А. И. Савич, Е. М. Опарина, Г. С. Тубянская, Пласт. массы, **1965**, № 9, 35.



132. W. A. Piccoli, Ам. пат., 2979482 (1961); С. А., **55**, 18176.
133. Г. С. Тубьянская, Авт. свид. СССР, 189579 (1965); Бюлл. изобр. **1966**, № 24, 71.
134. С. В. Аверьянов, Авт. свид. СССР, 178109 (1966); Бюлл. изобр. **1966**, № 2, 96.
135. Ам. пат. 2842516 (1958); С. А. **52**, 15948 (1958).
136. Англ. пат. 788653 (1958); С. А. **52**, 9646 (1958).
137. М. А. Верхотин, С. Р. Рафиков, В. В. Родэ, Авт. свид. СССР, 200156 (1966), Бюлл. изобр., **1967**, № 16, 93.
138. С. Р. Рафиков, М. А. Верхотин, В. В. Родэ, Авт. свид. СССР, 200157 (1966); Бюлл. изобр., **1967**, № 16, 94.
139. С. Р. Рафиков, М. А. Верхотин, В. В. Родэ, К. А. Андрианов, ДАН, **171**, 1352 (1966).
140. Н. Кпорф, А. Веервальд, Г. Бринкман, Пат. ФРГ 957662 (1957); РЖХим., **1958**, 41626П.
141. В. Н. Грубер, А. А. Клебанский, П. Е. Дегтева, Т. А. Мацеюн, Г. А. Круглова, Е. В. Кузьмина, Высокомол. соедин., **7**, 1122 (1965).

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР, Москва