Доклады Академии наук СССР
1976. Том 229, № 2

УДК 678.84:541.515

ХИМИЯ

Г. П. БАРЧАН, Г. А. АБАКУМОВ, А. С. КУЖАРОВ,
А. С. МОРКОВНИК, О. Ю. ОХЛОБЫСТИН, В. К. ЧЕРКАСОВ

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ПОЛИДИАЛКИЛСИЛОКСАНАМИ

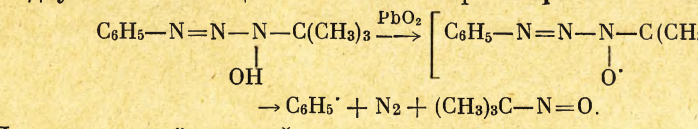
(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 6 IV 1976)

В работах [1] по исследованию термоокислительной деструкции полидиалкилсилоксанов предполагается, что механизм разрушения полимера представляет собой последовательность свободнорадикальных реакций, инициируемых кислородом. Однако механизм взаимодействия бирадикальной молекулы кислорода с органическим обрамлением силоксановой цепи изучен недостаточно; имеющиеся в литературе схемы [2, 3] не имеют достаточно надежных экспериментальных подтверждений.

В этой связи представляет интерес выяснение вопроса об отношении полидиалкилсилоксанов к атаке различными свободными радикалами.

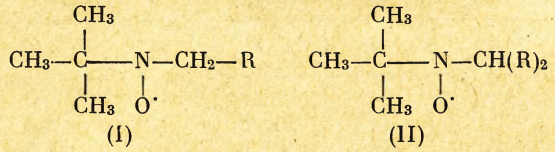
Нами изучено взаимодействие фенильных радикалов с полиорганосилоксанами нитроксидным методом [4].

Фенильные радикалы и спиновая ловушка — 2-метил-2-нитрозопропан — генерировались путем окисления 1-фенил-3-трет.-бутил-3-окситриазена двуокисью свинца в бензольном растворе полиалкилсилоксана [5]



$$\rightarrow C_6H_5^{\cdot} + N_2 + (CH_3)_3C{-}N{=}O.$$

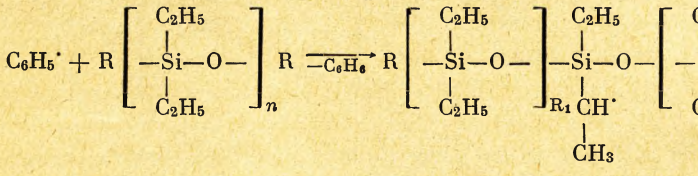
При взаимодействии фенильных радикалов с полидиэтилсилоксаном (ПЭС С-1) в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана реакционная смесь дает сигнал э.п.р. (рис. 1), представляющий собой наложение двух спектров, характерных для нитроксидных радикалов типа (I) и (II) [6],



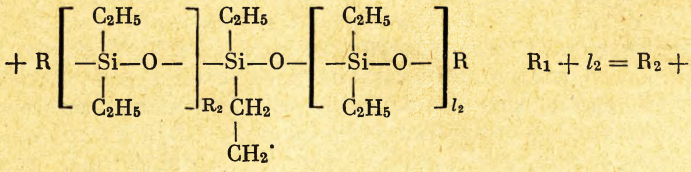
(I) (II)

где R — алкильные группы.

Исходя из этих данных, взаимодействие фенильных радикалов с полидиэтилсилоксаном может быть представлено следующей схемой:

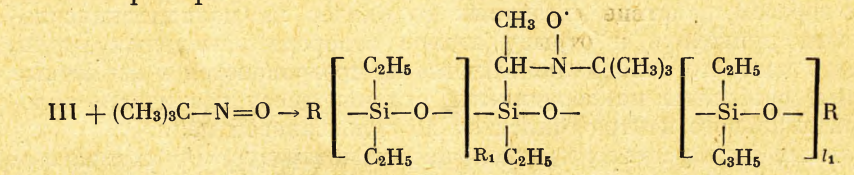


(III)

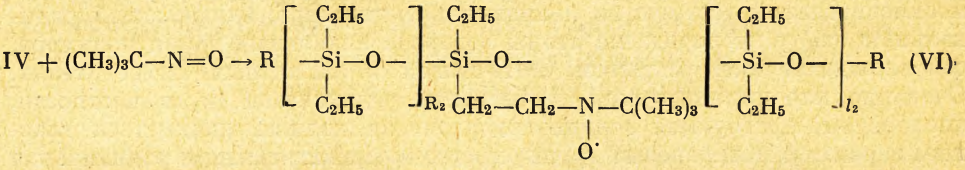


(IV)

Образующиеся высокоактивные макрорадикалы III и IV быстро реагируют с 2-метил-2-нитрозопропаном, превращаясь в сравнительно стабильные нитроксидные радикалы V и VI, которые и обусловливают наблюдаемый спектр э.п.р.



(V),



(VI)

При этом высокоинтенсивный триплет дублетов с константами с.т.в. a^N=14,7 э и a_β^H=3,8 э относится к радикалам V, а малоинтенсивный, частично перекрывающийся с первым, сигнал с a^N=15,8 э и a_β^H=9,7 э — к радикалам VI.

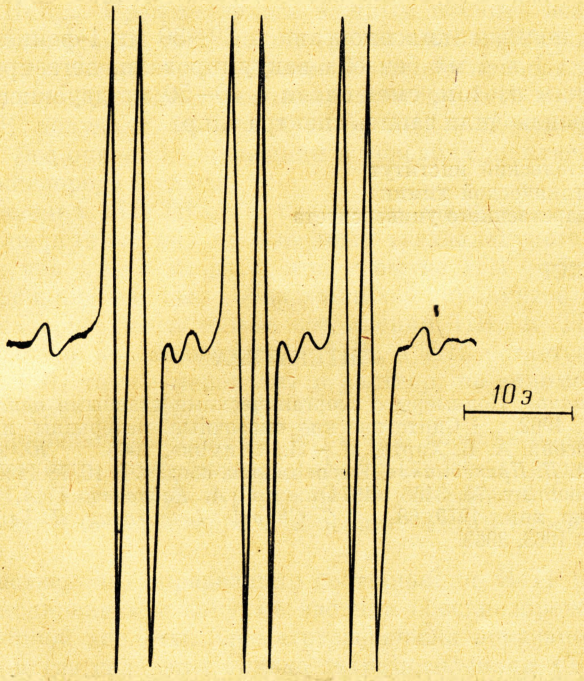


Рис. 1. Спектр э.п.р. нитроксидных радикалов, образующихся при атаке фенильными радикалами ПЭСС-1 в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана

Сравнение интенсивностей сигналов э.п.р., соответствующих радикалам V и VI, показывает, что в реакционной смеси преобладает радикал V. Это свидетельствует о преимущественной атаке фенильным радикалом метиленовой группы полидиэтилсилоксана. Этот факт не является неожиданным, так как в реакциях отрыва атомов водорода свободными радикалами метиленовые группы обычно более реакционноспособны, чем метильные.

При изучении взаимодействия фенильных радикалов с полидиметилсилоксаном (ПМС-100) был зарегистрирован слабый сигнал э.п.р., пред-

ставляющий собой квинтет с расщеплением около 16 э. К сожалению, интерпретация полученного спектра не представляется возможной из-за его малой интенсивности и недостаточной разрешенности сверхтонкой структуры.

Таким образом, действие свободных радикалов на полидиалкилсилоксаны может приводить к отрыву атомов водорода алкильных групп, в результате которого полидиалкилсилоксаны превращаются в первичные и вторичные свободные макрорадикалы, отличающиеся различным положением радикального центра относительно силоксановой цепи.

Эти данные согласуются с предложенной в литературе ([1]) схемой термоокислительной деструкции полидиалкилсилоксанов, включающей радикальную атаку кислорода на атомы водорода алкильных групп полимера, сопровождающуюся разрывом С—Н-связей в алкильных заместителях. Очевидно, что инициируемая свободными радикалами (и, в частности, кислородом) деструкция полидиэтилсилоксана должна начинаться главным образом с метиленовых групп, однако возможна также и радикальная атака метильных групп. Это также подтверждается имеющимися в литературе данными ([1, 2]).

Спектры э.п.р. сняты при комнатной температуре на спектрометре РЭ-1301.

Раствор 2 г полидиалкилсилоксана и 20—30 мг 1-фенил-3-трет.-бутил-3-окситриазена ([5]) в 4 мл бензола вакуумировали, дегазировали вымораживанием жидким азотом, смешивали с 40—50 мг двуокиси свинца и через 2—3 мин. производили запись спектра э.п.р.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
31 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

[1] *К. А. Андрианов,* Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, М., Изд-во АН СССР, 1962. [2] Синтетические смазочные материалы и жидкости, под ред. Р. С. Гундерсона, А. В. Харта, М. – Л., «Химия», 1965. [3] *Ю. А. Александрова, Т. С. Никитина, А. Н. Праведников,* Высокомолек. соед. т. А 10, 78 (1968). [4] *C. Lagercrantz,* J. Phys. Chem., v. 75, 3466 (1971). [5] *Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов и др.,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 68. [6] *G Chapelet-Letourneux, H. Lemaire et al.,* Bull. Soc. chim. France, 1968, 3963.