

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА

*A. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский*

По имеющимся в литературе данным [1—3], при нагревании линейных высокомолекулярных полидиметилсилоксанов до температур 200—250° в присутствии кислорода происходит окисление метильных групп с их последующим отщеплением от цепи. На основании данных о составе летучих продуктов окисления метильных групп ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ) высказывается мнение, что первичным продуктом отщепления окислившихся боковых групп является формальдегид, образующийся при распаде гидроперекиси. Наряду с этим имеет место «перегруппировка» силоксанных связей, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных циклических полидиметилсилоксанов. Последний процесс наблюдается также при нагревании полимера в бескислородных условиях и сильно ускоряется в присутствии даже небольших количеств кислот и оснований [4—7]. Окисление сопровождается спиванием полимерных цепей. Согласно общепринятой точки зрения возникающие между цепями мостики представляют собой силоксанные связи  $\text{Si} — \text{O} — \text{Si}$ , образующиеся по месту отщепившихся метильных групп [8, 9]. Данных о закономерностях процессов, происходящих при окислении полидиметилсилоксана, имеется очень мало; вопрос о механизме не выяснен. Настоящая работа посвящена количественному изучению этих процессов и их взаимосвязи.

### Методика и аппаратура

При исследовании окисления каучука производили определение количества углерода, водорода и кремния в выделяющихся летучих продуктах, потери в весе полимера, изменения его растворимости, максимума набухания, молекулярного веса растворимой фракции.

На рис. 1 представлена схема основной части установки для определения элементарного состава выделяющихся летучих продуктов. Кислород, очищаемый от примесей на аппаратуре, применяемой в элементарном микроанализе [10], пропускается в течение всего опыта со скоростью  $40 \pm 1,5 \text{ мл/мин}$  через реакционный сосуд 1, в котором находится пленка окисляемого каучука (вес 0,15—0,6 г), помещенная в кварцевую кювету. Сосуд терmostатируется в кипящей жидкости. Были использованы три жидкости: дифенил,  $\alpha$ -бромнафталин и дифениламин. Выделяющиеся из каучука летучие продукты удаляются током кислорода в зону сжигания (темпер. 950—1000°), где они горят до  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Конструкция сосуда обеспечивает быстрый перенос газообразных продуктов в зону сжигания.

Количество образующегося  $\text{SiO}_2$  определяли по привесу кварцевой трубки 2, расположенной в зоне сжигания внутри другой трубки 3. Благодаря равномерности поступления летучих продуктов в эту зону и образованию в условиях опыта сравнительно легко сгораемых кремнеорганических соединений, представилась возможность сконструировать внутреннюю трубку таких размеров, что ее можно было взвешивать на микроаналитических весах. Трубка в конечной части заполнена специально подготовленным асбестом. Последний предотвращает проскачивание  $\text{SiO}_2$ . Трубка заканчивается капилляром и ловушкой, которые исключают возможность выноса асбеста. Расположение и способ присоединения внутренней трубки выбраны в основном из соображения максимального увеличения ее полезной длины.

Улавливание  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  производили в поглотительных аппаратах Прегля 4, заполненных ангидроном и аскаритом, как это принято в элементарном микроанализе [10].

Работа системы периодически проверялась путем сжигания навески октаметилциклотетрасилюксана (иногда метилового спирта), медленно испаряемого в зону сжигания из реакционного сосуда.

По количеству уловленного  $\text{SiO}_2$  вычисляли количество выделяющихся кремнеорганических веществ в расчете на полидиметилсилоxан. Исходя из разности между количеством углерода во всех летучих и в летучих кремнеорганических продуктах, рассчитывали число отщепившихся метильных групп. Количество присоединившегося к полимеру кислорода определяли по балансу.

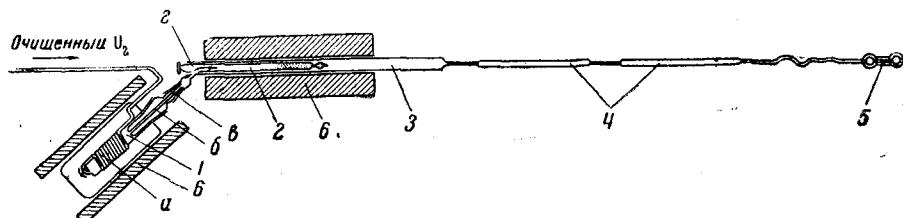


Рис. 1. Установка для элементарного анализа летучих продуктов окисления полидиметилсилоxанового каучука:

1 — реакционный сосуд; 2 — внутренняя и 3 — внешняя кварцевые трубы; 4 — поглотительные аппараты Прегля; 5 — реометр; 6 — электропечь; а — змеевик для подогрева  $\text{O}_2$ ; б — пробка; в — переходной шлиф; г — кран

Точность примененного метода определения элементарного состава летучих продуктов и присоединившегося к полимеру кислорода зависит от их количества. Ошибка в определении углерода и водорода обычно не превышает 1—2%, кремния 1—15%, кислорода 1—3%.

Описанный метод определения количества углерода, водорода и кремния, отщепившихся от полидиметилсилоxанового каучука, дает при небольших степенях окисления более надежные результаты, чем примененный ранее [2] метод косвенного определения по разности элементарного состава до и после окисления. Предложенный в работе способ определения элементарного состава циклических полидиметилсилоxанов, находящихся в газовой фазе в смеси с большим избытком кислорода, более целесообразен для решения поставленной задачи, чем существующие микрометоды [11], так как последние требуют предварительной конденсации выделяющихся кремнеорганических соединений, что трудоемко и сопряжено со значительными потерями.

Растворимость каучука определяли в толуоле.

Максимум набухания окисленного каучука определяли после вымывания из него растворимой части в толуоле весовым методом. Взвешивание при этом осуществляли на торзийных весах после удаления растворителя с поверхности набухших образцов фильтровальной бумагой. Исходя из значения максимума набухания, рассчитывали число поперечных связей по формуле Флори—Ренера [12] при  $\mu = 0,465$  [13].

Молекулярный вес ( $M$ ) растворимой фракции определяли по вязкости толуольных растворов [14], исходя из формулы  $[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$  [15], где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость.

Опыты проводили с очищенным и техническим каучуком СКТ. Очищенный каучук представлял собой высокомолекулярную фракцию полидиметилсилоxана ( $M \approx 900$  тыс.), осажденную метанолом из профильтрованного 1%-го раствора технического каучука в бензоле и затем тщательно промытую смесью бензола с метанолом. Удаление низкомолекулярной части исключает возможность выделения во время опыта летучих кремнеорганических веществ, имеющихся в исходном каучуке, и делает более надежным расчет числа поперечных связей. 2—3%-ный раствор осажденного полимера перед получением из него пленок дважды промывали бидистиллятом со взбалтыванием с целью удаления остатков катализатора полимеризации и других водорастворимых загрязнений.

Технический каучук в виде подпрессованных пленок перед опытом вакуумировали при  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст. при 90—100° для удаления низкомолекулярных кремнеорганических продуктов.

Опыты проводили по двум вариантам. По первому варианту ставили опыты различной продолжительности, причем в каждом опыте на одном образце для одной продолжительности окисления определяли количество отщепившегося углерода, водорода, кремния, потери в весе полимера, его растворимость, максимум набухания и молекулярный вес растворимой фракции (последнее в случае технического каучука). В опытах, поставленных по второму варианту, на одном образце снимали кинетику отщепления углерода и водорода, на другом — кремния. Для этого в ходе опыта периодически меняли поглотительные аппараты Прегля или кварцевые трубы соответственно. Опыты по второму варианту давали более точные данные о форме кинетических кривых отщепления углерода, водорода и кремния, но позволяли определять потери в весе и структурные изменения полимера только в конечной точке кинетической кривой.

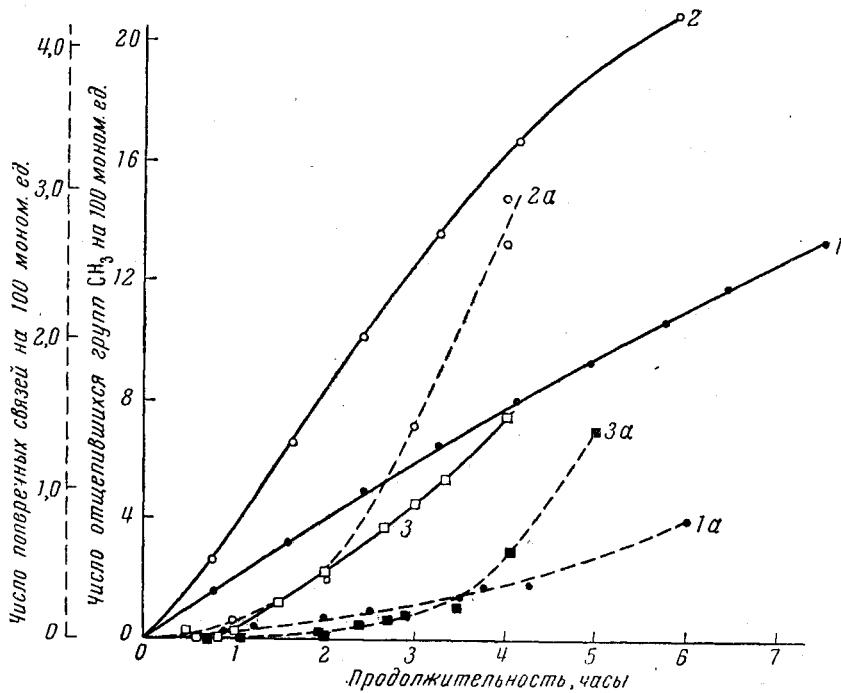


Рис. 2. Кинетика отщепления метильных групп (1—3) и структурирования (1а—3а) при 258°  
Толщины пленок: 1, 1а — 0,45; 2, 2а — 0,9 м.м., 3, 3а — технический каучук толщиной 0,9 м.м.

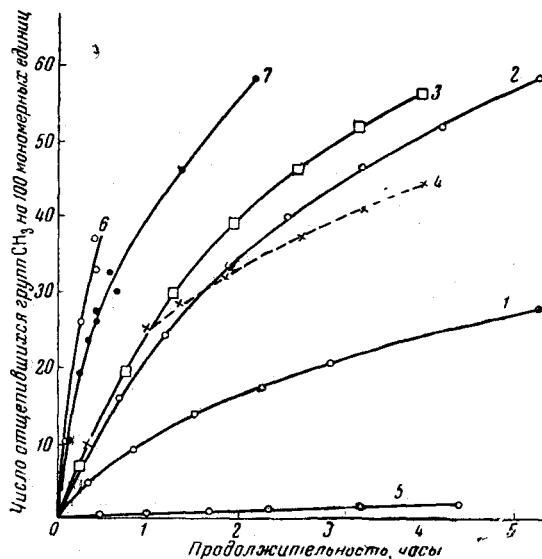


Рис. 3. Кинетика отщепления метильных групп при 280° (1—5) и 302° (6—7)  
Толщина пленок: 1, 6 — 0,25; 2, 7 — 0,45; 3 — 0,6 м.м. 4: × — образец (0,6 м.м.) после 1 часа окисления был измельчен (—...— после измельчения); 5 — с 0,5—1% ди- $\beta$ -нафтил- $n$ -фенилдиамина (0,45 м.м.)

### Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые отщепления метильных групп от полидиметилсилоксанового каучука при трех температурах. При 280° с увеличением толщины пленки<sup>1</sup> от 0,25 до 0,6 м.м. скорость

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем изложении, кроме специально оговоренных случаев, имеется в виду очищенный каучук.

процесса возрастает, а при дальнейшем повышении толщины до 0,85 *мм* падает. В соответствии с этим измельчение окисленной при 280° пленки 0,6 *мм* приводит к снижению скорости процесса при дальнейшем ее окислении. При 258° в исследованном интервале толщин пленки (0,45—0,9 *мм*) скорость отщепления метильных групп растет с увеличением толщины, а при 302° с изменением толщины от 0,25 до 0,45 *мм* несколько падает. Следует предполагать, что наблюдаемая зависимость скорости процесса от толщины пленки является следствием действия двух конкурирующих факторов. Первый фактор, по-видимому, заключается в образовании низкомолекулярных соединений (например, формальдегида), способствующих увеличению скорости процесса. С повышением толщины пленки уменьшается доля этих соединений, выделяющихся из пленки, не прореагировав в ней, и, следовательно, увеличивается скорость отщепления метильных групп. Вторым фактором являются диффузионные задержки кислорода, влияющие на изменение скорости процесса с толщиной пленки в обратном направлении. Следует полагать, что максимальная скорость при 258° имеет место при толщине пленки выше 0,9 *мм*, а при 302° — при толщине ниже 0,45 *мм*. Уменьшение с повышением температуры толщины, при которой наблюдается максимальная скорость отщепления метильных групп, является естественным следствием повышения при этом роли диффузионных задержек. Предположение о существенном значении последнего фактора при окислении пленок толщиной 0,85 *мм* при 280° и 0,45 *мм* при 302° находится в соответствии с данными о структурных изменениях (см. ниже).

Зависимость скорости отщепления метильных групп от продолжительности окисления для пленок толщиной 0,9 *мм* при 258° имеет максимум, соответствующий примерно 3,5 мол. % отщепившихся метильных групп. В остальных случаях максимума скорости обнаружено не было. Кинетика отщепления метильных групп в случае технического каучука характеризуется наличием индукционного периода (рис. 2).

Введение в пленку очищенного каучука 0,5—1% ди- $\beta,\beta'$ -нафтил-*p*-фенилендиамина, применяемого в качестве антиоксиданта в углеводородных каучуках, вызывает резкое уменьшение скорости отщепления метильных групп (рис. 3). Наряду с этим наблюдается столь же значительное замедление процесса отщепления летучих кремнеорганических продуктов и структурирования. Снижение скорости отщепления метильных групп при 280° имело место также при наполнении каучука белой сажей У-333 (1 : 1).

Приведенные выше данные об отщеплении метильных групп (резкое уменьшение скорости при введении небольшого количества антиоксиданта, индукционный период в случае окисления технического каучука, аномальная зависимость скорости от толщины и изменение этой зависимости с температурой) дают возможность полагать, что процесс отщепления метильных групп, а следовательно, и процесс окисления, лежащий в его основе, является цепным.

Найденные отношения водорода к углероду (H/C) в летучих продуктах (за вычетом кремнеорганических продуктов) находятся в интервале 2,5—2,9. (Наименьшие значения соответствуют малым продолжительностям окисления.) Поскольку отношение водорода к углероду в метильных группах равно трем, следует считать, что некоторая часть водорода отщепившихся метильных групп связывается с полимером. По-видимому, этот водород остается в каучуке в виде гидроксильных групп, образовавшихся по месту части отщепившихся метильных групп, так как группы Si-H не могут существовать в условиях опыта. В пользу этого предположения свидетельствует также то обстоятельство, что полученные отношения присоединившегося кислорода к отщепившемуся от полимера углероду (O/C) выше 0,5, достигая при малой продолжительности окисления 0,65—0,7. Между тем при связывании

полимерных цепей по месту отщепившихся метильных групп через атом кислорода с образованием силоксановых связей это отношение должно быть равно 0,5. Наличие гидроксильных групп в окисленном каучуке подтверждается инфракрасным спектром поглощения (полоса  $3690 \text{ см}^{-1}$  [16]).

Образование гидроксильных групп отмечалось также в работе [2], но при больших степенях окисления, в настоящей работе не исследовавшихся.

Поскольку отношения H/C и O/C в летучих продуктах мало меняются со временем, кинетические кривые отщепления водорода и присоединения кислорода аналогичны соответствующим кривым отщепления метильных групп.

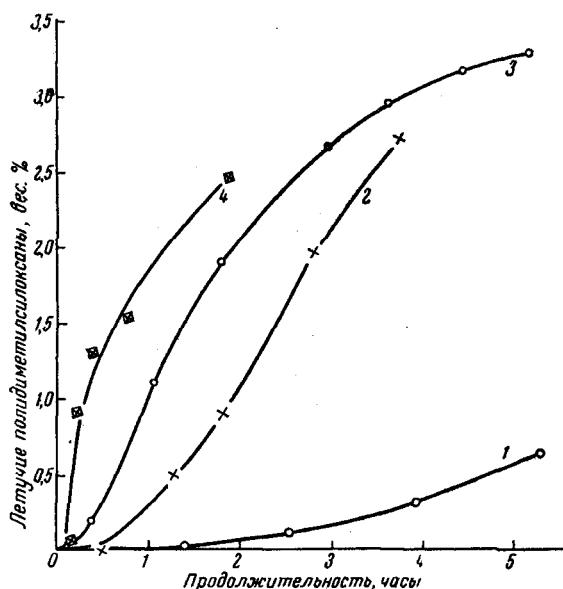


Рис. 4. Кинетика отщепления летучих кремнеорганических соединений при  $258^\circ$  (1),  $280^\circ$  (2, 3) и  $302^\circ$  (4).

Толщины пленок: 1,4 — 0,45; 2 — 0,25; 3 — 0,6 мм.

Данные о количестве выделяющихся из полимера кремнеорганических продуктов отличаются у различных партий очищенного каучука. На рис. 4 показаны характерные кинетические кривые отщепления летучих кремнеорганических веществ для трех температур. При  $280^\circ$  и  $302^\circ$  кривые имеют S-образную форму. При  $258^\circ$  уменьшение скорости процесса, вероятно, имеет место при большей продолжительности окисления, чем та, в пределах которой ставились опыты. Для этой температуры характерен ясно выраженный индукционный период. При  $280^\circ$  при окислении пленок толщиной 0,6 мм уменьшение скорости наступает раньше, чем в случае пленок толщиной 0,25 мм. Причины найденных закономерностей процесса отщепления летучих кремнеорганических продуктов пока не выяснены.

В соответствии с данными об отщеплении метильных групп скорость структурирования пленок толщиной 0,9 мм выше, чем пленок толщиной 0,45 мм (рис. 2). Пленки технического каучука, окислявшиеся менее часа, что соответствует индукционному периоду на кинетической кривой отщепления метильных групп, растворялись практически полностью. В конце этого интервала времени наблюдалось увеличение молекулярного веса полимера. Происходящее далее быстрое падение растворимости сопровождается уменьшением молекулярного веса растворимой фракции,

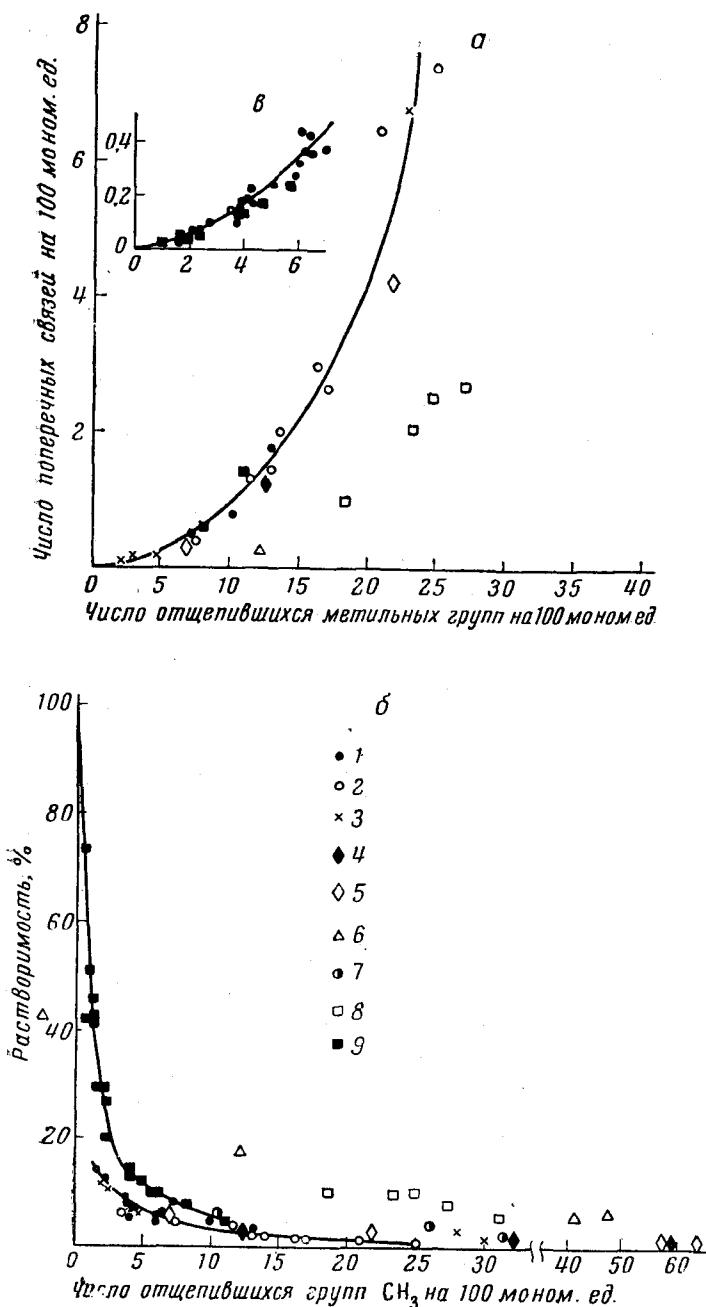


Рис. 5. Зависимость числа образовавшихся поперечных связей (а, в) и растворимости (б) от числа отщепившихся метильных групп; (в — данные для 258° при числе отщепившихся групп  $\text{CH}_3$  ниже 7 на 100 мономерных единиц).

Температуры и толщины пленок (м.м.) — 258°: 1 — 0,45; 2 — 0,9; 280°: 3 — 0,25; 4 — 0,45; 5 — 0,6; 6 — 0,85; 302°: 7 — 0,25; 8 — 0,45; 9 — технический каучук, 258°, 0,9 м.м.

что связано с вовлечением молекул все меньших и меньших размеров в трехмерную структуру.

На рис. 5 изображены зависимости числа образовавшихся поперечных связей и растворимости полимера от числа отщепившихся метильных групп. При 258° толщина пленки, а следовательно, и кинетика отщепления

метильных групп не оказывают влияния на эти зависимости. Количество выделяющихся кремнеорганических продуктов также не влияет на зависимость структурных изменений от числа отщепившихся метильных групп. Это видно из того, что данные о числе поперечных связей, полученные в случае окисления при  $258^\circ$  очищенного каучука различных партий и технического каучука, практически ложатся на одну кривую, несмотря на значительную разницу в количестве выделяющихся кремнеорганических веществ. То же самое относится к данным о растворимости для различных партий очищенного каучука. Малая скорость выделения кремнеорганических веществ в течение первых 2–2,5 час. окисления при  $258^\circ$  также не сказывается на рассматриваемых зависимостях. Таким образом, процесс, связанный с отщеплением низкомолекулярных кремнеорганических продуктов от полимера, в рассмотренных условиях не приводит к необратимой деструкции, которая существенно компенсирована бы структурирование, вызываемое отщеплением метильных групп.

Зависимости числа поперечных связей и растворимости от количества отщепившихся метильных групп для пленок, окислявшихся при  $258^\circ$ , и для пленок толщиной 0,25–0,6 мм, окислявшихся при  $280^\circ$ , практически одинаковы (рис. 5). Однако данные, полученные при окислении пленок толщиной 0,85 мм при  $280^\circ$  и толщиной 0,45 мм при  $302^\circ$ , выпадают из указанных зависимостей: растворимость выше, а рассчитанное число поперечных связей ниже. Это может быть объяснено неравномерным окислением этих пленок по толщине, являющимся следствием диффузионных задержек кислорода<sup>1</sup>.

Обнаруженная в настоящем исследовании зависимость числа поперечных связей от числа отщепившихся метильных групп имеет следующую особенность: отношение числа поперечных связей к числу отщепившихся метильных групп очень мало в начальный период окисления (0,02) и постепенно растет с увеличением степени окисления, достигая значения 0,3 при 12 мол. % отщепившихся групп  $\text{CH}_3$ . Нам кажется вероятным, что указанная особенность связана с образованием в начальный период окисления преимущественно внутримолекулярных связей (циклизация). В этом случае примененный расчет числа поперечных связей не является строгим.

### Выводы

1. Разработана и применена методика, позволяющая количественно следить за течением основных химических процессов в полидиметилсиликсановом каучуке.
2. На основании данных об отщеплении метильных групп высказано мнение, что окисление полидиметилсиликсана является цепным процессом.
3. Обнаружено явление увеличения скорости отщепления метильных групп с повышением толщины пленки. Это увеличение скорости происходит только до определенной толщины, после чего она снижается, как это показано в исследовании при  $280^\circ$ , что является следствием диффузионных задержек кислорода.
4. Выяснено, что некоторая часть водорода отщепившихся метильных групп остается связанной с полимером, вероятно, в виде гидроксильных групп у атомов кремния.
5. Показано, что кинетическая кривая отщепления летучих кремнеорганических продуктов при окислении очищенного каучука при  $280$ – $302^\circ$  имеет S-образную форму.
6. Обнаружено, что степень структурирования каучука при  $258^\circ$  однозначно определяется числом отщепившихся метильных групп и практически не зависит от скорости отщепления метильных групп и кремнеорганических продуктов в рассмотренных условиях опытов. В на-

<sup>1</sup> Формула Флори — Ренера применима только для равномерно структурированных образцов.

чальный период окисления отношение числа образовавшихся поперечных связей к числу отщепившихся метильных групп очень мало, а затем увеличивается, что, возможно, связано с образованием внутримолекулярных связей.

7. Выяснено, что введение в очищенный каучук небольшого количества антиоксиданта (ди- $\beta,\beta'$ -нафтил-*n*-фенилендиамина) резко уменьшает скорость отщепления метильных групп, летучих кремнеорганических продуктов и структурирования.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
17 X 1960

### ЛИТЕРАТУРА

- D. C. Atkins, C. M. Murphy, C. E. Saunders, Industr. and Engng. Chem., 39, 1395, 1947.
- K. A. Андреанов, Н. Н. Соколов, Хим. пр.-сть, 1955, № 6, стр. 9.
- L. C. Scalा, W. M. Hickam, Industr. and Engng. Chem., 50, 1583, 1958.
- W. Patnode, D. F. Wilcock, J. Amer. chem. Soc., 68, 358, 1946.
- K. A. Андреанов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнеорганические соединения, Оборонгиз, 1949.
- W. J. Lewis, J. Polymer Sci., 33, 153, 1958; 37, 425, 1959.
- М. Кучера, И. Ланикова, М. Елинец, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 г. секция III, стр. 388.
- К. А. Андреанов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, М., 1955.
- E. G. Rochow, An Introduction to the chemistry the silicones, J. Wiley, N. Y., 1951.
- М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат, М., 1949.
- В. А. Климова, М. О. Коршун, Е. Г. Березинская, Ж. аналит. химии, 11, 223, 1956.
- R. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
- A. M. Bueche, J. Polymer Sci., 15, 105, 1955.
- В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, Л.—М., 1951.
- А. Я. Королев, К. А. Андреанов, Л. С. Утешова, Т. Е. Введенская, Докл. АН СССР, 89, 65, 1953.
- А. П. Крещков, В. А. Борк, Л. В. Мышилева, Г. Д. Нессонова, Анализ кремнийорганических соединений, Госхимиздат, М., 1954, стр. 93.

### INVESTIGATION OF THE OXIDATION OF POLYDIMETHYLSILOXANE RUBBER

*A. S. Kuzminskii, E. A. Goldovskii*

#### S u m m a r y

The oxidation of polydimethylsiloxane rubber has been investigated by determination of the elementary composition of the volatiles liberated under the experimental conditions, of the maximum swelling and of the molecular weight of the soluble fraction. The splitting off of methyl groups during the oxidation is evidently a chain process. The rate of the latter increases with increase in film thickness up to a given limit which depends upon the temperature. A part of the hydrogen of the eliminated methyl groups remains bound with the polymer. The rate curve of elimination of volatile organosilicon substances is S-shaped. The degree of structuration of the rubber is unilaterally determined by the number of eliminated methyl groups. In the initial oxidation period the ratio of the number of crosslinkages to the number of eliminated methyl groups is very low, but subsequently increases.