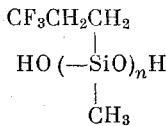


УДК 678.01:54+678.84

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ 3,3,3-ТРИФТОРПРОПИЛ-
(МЕТИЛ)СИЛОКСАНОВ*С. Н. Новиков, Е. Г. Каган, А. Н. Праведников*

Наряду с полидиметилсилоксантами в различных отраслях техники находят применение полисилоксаны с 3,3,3-трифторпропильными группами у атомов кремния. В литературе почти нет сведений о поведении таких силоксанов при высоких температурах. В работе Хасзельдина с сотрудниками [1] отмечается высокая термостойкость полимера $(CF_3CH_2CH_2SiO_{2.5})_n$, однако не сообщается никаких данных о характере продуктов его термической деструкции. Представлялось интересным изучить процесс термической деструкции ряда 3,3,3-трифторпропилсилоксанов и одновременно выяснить, как сказывается на этом процессе замена метильных групп в силоксанах 3,3,3-трифторпропильными.

Нагревание поли-3,3,3-трифторпропил(метил)силоксана



в вакууме до 400° в замкнутой системе приводит к образованию низкомолекулярных циклических 3,3,3-трифторпропил(метил)силоксанов и продуктов, летучих при комнатной температуре. В аналогичных условиях полидиметилсилоксан разлагается с образованием гексаметилциклотрисилоксана, октаметилциклотетрасилоксана и лишь очень малых количеств метана. Очевидно, что образование летучих при деструкции 3,3,3-трифторпропил(метил)силоксанового полимера обусловлено превращениями 3,3,3-трифторпропильных групп. Для изучения этих превращений целесообразно использовать низкомолекулярные соединения, моделирующие 3,3,3-трифторпропил(метил)силоксановый полимер, что в значительной степени облегчает анализ продуктов деструкции.

В качестве «модельных» соединений были использованы гексаалкилдисилоксаны $[R_n(CH_3)_{3-n}Si]_2O$: Ia ($n = 0$), Ib ($n = 1$), Iв ($n = 2$), Ig ($n = 3$), у которых $R = CF_3CH_2-CH_2-$ [2].

Образцы дисилоксанов (0,4—0,8 г) помещали в стеклянные или кварцевые ампулы емкостью ~ 15 мл и последовательным замораживанием и плавлением образцов при остаточном давлении порядка 10^{-3} мм удаляли растворенный в них воздух. Ампулы запаивали и нагревали в электрической печи при $400 \pm 3^\circ$.

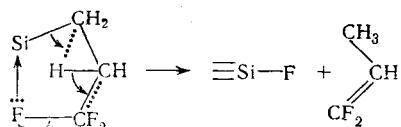
Посредством масс-спектроскопического анализа в смеси газообразных продуктов деструкции найдены метан, фтороформ, 3,3,3-трифторпропилен и в качестве основного компонента смеси — 1,1-дифторпропилен. Методом адсорбционной газовой хроматографии (адсорбент — силикагель, детек-

тор — катарометр) в продуктах деструкции обнаружены метан (для образцов Ia — Ib), фтороформ (для образцов Ib — Ig) и в значительно большем количестве еще один компонент (для образцов Ib — Ig). Этот компонент, по-видимому, является основным продуктом деструкции, так как, например, его содержание в продуктах деструкции образца Ib превышает содержание метана и фтороформа соответственно в 4 и 17 раз. Принимая во внимание результаты масс-спектроскопического анализа, следует считать этот компонент 1,1-дифторпропиленом. 3,3,3-Трифторпропилен при хроматографическом анализе не был обнаружен, по-видимому, вследствие меньшей чувствительности этого метода по сравнению с масс-спектроскопией. Образование в процессе деструкции 1,1-дифторпропилена подтверждается также ИК-спектром газообразных продуктов деструкции, в котором имеется полоса поглощения в области 1770 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям двойной связи в группе $-\text{CH}=\text{CF}_2$ [3].

Поли-3,3,3-трифторпропил (метан) силоксан (молекулярный вес $\sim 700\,000$), полученный полимеризацией 3,3,3-трифторпропил (метил) циклотрисилоксана, нейтрализованный уксусной кислотой, дважды переосажденный этиловым спиртом из этилацетата и высущенный при 180° и остаточном давлении 2 мм, подвергали термической деструкции при 400° в сосуде, из которого непрерывно удалялись газообразные продукты деструкции. Состав газообразных продуктов деструкции полимера не отличался от состава продуктов деструкции силоксанов Ib и Iв в ампулах. Очевидно, что 1,1-дифторпропилен, фтороформ и метан являются первичными продуктами распада 3,3,3-трифторпропил (метил) силоксанов, а не продуктами вторичных реакций в «горячей зоне».

Образование 1,1-дифторпропиленена связано с отрывом атома фтора от углеродного атома, находящегося в 3,3,3-трифторпропильной группе в γ -положении по отношению к кремнию. В этом отрыве, по-видимому, не участвует материал реакционного сосуда, так как в ампулах из молибденового стекла и кварца получены одинаковые результаты. Ни фтористый водород, ни четырехфтористый кремний в продуктах деструкции не обнаружены. Можно поэтому полагать, что образование 1,1-дифторпропиленена происходит в результате внутримолекулярного перехода одного атома фтора к кремнию. Действительно, из образца $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$ весом 1 г, нагревавшегося при 400° в течение 9 час., удалось выделить 6 мг вязкой прозрачной жидкости. ИК-спектр этого продукта практически не отличался от ИК-спектра $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$; вместе с тем продукт содержал 3,33% гидролизуемого фтора *. Эта величина хорошо согласуется с вычисленным для $\text{R}_3\text{SiOSiR}_2\text{F}$ содержанием фтора, связанного с кремнием (3,29%).

Образование 1,1-дифторпропиленена и силоксана, в котором фтор непосредственно связан с атомом кремния, показывают, что термическая деструкция 3,3,3-трифторпропил (метил) силоксанов сопровождается миграцией фтора из γ -положения в заместителе к атому кремния. Можно предположить следующую схему термического распада:



Реакции термического распада полифторалкилсиланов и -силоксанов, сопровождающиеся миграцией фтора к кремнию из α - и β -положений в заместителе при 150 — 220° , описаны Хасзельдином с сотрудниками [1, 5—7].

* Гидролиз проводили 5%-ным раствором NaOH при перемешивании в течение 8 час. при комнатной температуре; фтор в вытяжке определяли по методике, описанной в работе [4].

Миграция фтора к кремнию из γ -положения в литературе не описана*. Упоминание о миграции хлора к кремнию из γ -положения содержится в работе [8], авторы которой обнаружили, что 1,3-бис-(3-хлор-2-метилпропил)тетраметилсилоxан при 260° распадается с образованием изобутилена и 1-хлор-3-(3-хлор-2-метилпропил)дисилоxана.

Состав газообразных продуктов деструкции указывает на то, что при одном разрыве связи Si—C образуется одна молекула газа. Поэтому отношение объемов газов, выделяющихся при деструкции дисилоxанов с разным числом 3,3,3-трифторпропильных групп, позволяет сравнить термическую устойчивость метильных и 3,3,3-трифторпропильных групп, связанных с кремнием. Вolumетрический анализ показал, что при возрастании числа 3,3,3-трифторпропильных групп в молекуле дисилоxана количество газообразных продуктов деструкции увеличивается. Так, объемы газов (в расчете на моль дисилоxана), образующихся в результате нагревания образцов Ia, Ib, Iv и Ig при 400° в течение 7 час., относятся как 1,0 : 1,4 : 2,6 : 3,0.

По-видимому, разрыв связи между кремнием и 3,3,3-трифторпропильной группой, сопровождающийся миграцией фтора к кремнию, протекает с большей скоростью, чем отрыв метильной группы.

Выводы

1. При нагревании до 400° полисилоxанов с 3,3,3-трифторпропильными группами наряду с деполимеризацией основной цепи, приводящей к образованию низкомолекулярных циклических 3,3,3-трифторпропил(метил)силоxанов, происходит деструкция 3,3,3-трифторпропильных групп.

2. Разрыв связи между кремнием и 3,3,3-трифторпропильной группой сопряжен с внутримолекулярным переходом фтора из γ -положения в заместитель к атому кремния. Скорость этого процесса выше, чем скорость отрыва метильной группы.

Физико-химический институт

им. Л. Я. Карапова

Всесоюзный научно-исследовательский

институт синтетического каучука

им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию

29 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumb, Proc. Chem. Soc., 1960, 147.
2. Е. Г. Каган, А. Л. Клебанский, А. В. Харламова. Ж. общ. химии, 33, 704, 1963.
3. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1953, 3374.
4. М. О. Коршун, В. А. Клинова, М. Н. Чумаченко, Ж. аналит. химии, 10, 358, 1955.
5. R. N. Haszeldine, R. J. Marklow, J. Chem. Soc., 1956, 962.
6. R. N. Haszeldine, J. C. Young, Proc. Chem. Soc., 1959, 394.
7. R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, P. F. Simmons, J. Chem. Soc., 1964, 4891.
8. J. W. Ryan, G. K. Menzie, J. L. Speier, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3601, 1960.
9. T. N. Bell, R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumb, J. Chem. Soc., 1965, 2107.

THERMAL DEGRADATION OF 3,3,3-TRIFLUOROPROPYL(METHYL)-SILOXANES

S. N. Novikov, E. G. Kagan, A. N. Pravednikov

Summary

Thermal degradation of 3,3,3-trifluoropropyl (methyl)siloxane polymer at 400°C leads to the formation of low molecular cyclic 3,3,3-trifluoropropyl(methyl)siloxane and also 1,1-difluoropropylene, methane, fluoroform and 3,3,3-trifluoropropylene. The same gaseous products are formed at degradation of disiloxanes $[R_n(CH_3)_{3-n}Si]_2O$ where n ranges from 0 to 3 and $R = CF_3CF_2CH_2^-$. The main gaseous products are 1,1-difluoropropylene and methane. The formation of 1,1-difluoropropylene is explained by fluorine transfer from γ -position to silicon atom. The rate of this process is higher than the rate of cleavage of methyl group.

* После того как настоящая статья была направлена в печать, авторы получили возможность ознакомиться с работой [9], в которой содержится предположение о такой миграции фтора.