

УДК 678.84:53

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИФЕНИЛБУТОКСИСИЛОКСАНОВ

**A. И. Сиднев**, **Ю. В. Хващевская**, **А. Ф. Моисеев**,  
**И. А. Зубков**, **А. Н. Праведников**

Настоящее исследование является продолжением ранее опубликованных работ [1—4] по изучению характера деструкции полифенилалкоксисилоксанов, содержащих различное количество алcoxигрупп у атома кремния.

Целью данного раздела работы является изучение кинетических закономерностей и механизма термической деструкции полифенилбутоксисилоксанов различной степени разветвленности.

## Методика эксперимента

В работе были использованы полифенилбутоксисилоксаны общей формулы  $(C_6H_5SiO_{3-x/2}(OC_4H_9)_x)_n$ .

Отношение  $OC_4H_9 / Si$  менялось от 1,7 до 0,3. Способ получения и основные свойства полимеров описаны в [1, 3] и приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Состав и свойства полифенилбутоксисилоксанов

Полимер	Формула структурной единицы ПФБС	Результаты анализа, %				Отношение $OC_4H_9/[Si]$	Мол. вес	Вязкость * см	Характеристика продукта				
		Si		$OC_4H_9$									
		вычислено	найдено	вычислено	найдено								
ПФБС-1	$C_6H_5SiO_{0,88}(OC_4H_9)_{1,70}$	11,70	11,85	51,90	49,6	1,70	1,63	540	1,9	Прозрачная, бесцветная низковязкая подвижная жидкость			
ПФБС-3	$C_6H_5SiO_{1,0}(OC_4H_9)_{1,00}$	14,40	14,60	37,60	34,8	1,00	0,95	1030	2,6	Прозрачная, бесцветная вязкая жидкость			
ПФБС-5	$C_6H_5SiO_{1,33}(OC_4H_9)_{0,30}$	18,90	19,00	14,75	14,5	0,30	0,295	2600	8,1	Прозрачная, бесцветная твердая смола			

\* Вязкость 50%-ного раствора в толуоле при 20°.

Деструкцию полимеров проводили в предварительно вакуумированных до  $1 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$  запаянных ампулах калиброванного объема.

Анализ продуктов распада проводили хроматографически. Измерения в структуре полимера изучали при помощи ИК-спектроскопии.

## Результаты и обсуждение

Термическая деструкция полифенилбутоксисилоксанов (ПФБС) начинает развиваться с заметной скоростью при температуре выше  $400^\circ$ , поэтому кинетика распада указанного ряда полимеров была изучена в области температур от  $430$  до  $500^\circ$ . Результаты эксперимента представлены в табл. 2. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления газообразных продуктов в процессе термической деструкции ПФБС, содержащих различное количество аллоксигрупп у атома кремния. Термический распад ПФБС сопровождается интенсивным газовыделением, скорость которого возрастает по мере увеличения содержания аллоксигрупп в исходном

полимере и увеличения температуры деструкции. Судя по полученным данным, можно сказать, что термическая устойчивость ПФБС возрастает с уменьшением содержания аллоксигрупп у атома кремния, т. е. по мере увеличения степени разветвленности полимера.

Однако, как следует из табл. 2, количество газообразных продуктов, приходящихся на каждую бутоксигруппу у атома кремния, при

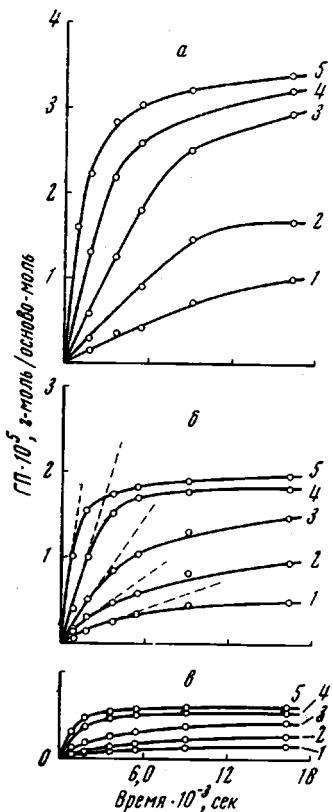


Рис. 1

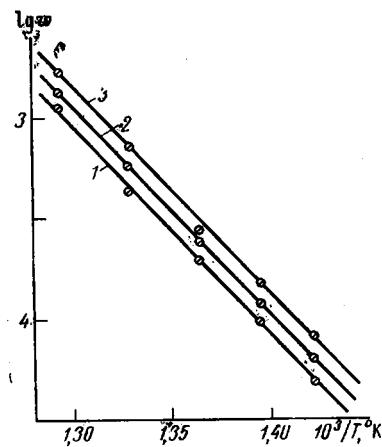


Рис. 2

Рис. 1. Изменение содержания газообразных продуктов (ГП) деструкции ПФБС: *a* — ПФБС-1; *b* — ПФБС-3; *c* — ПФБС-5; 1 —  $430$ ; 2 —  $444$ ; 3 —  $460$ ; 4 —  $480$ ; 5 —  $500^\circ$

Рис. 2. Зависимость скорости деструкции (*w*) ПФБС от температуры. ПФБС-5 (1); ПФБС-2 (2) и ПФБС-1 (3)

одинаковой температуре деструкции приблизительно одинаково для каждого типа ПФБС.

Характерно, что на ранней стадии реакции (15—20% превращения аллоксигрупп) содержание продуктов распада пропорционально времени реакции, т. е. процесс идет с постоянной скоростью и не зависит от содержания аллоксигрупп в полимере. Во всех случаях скорость экспоненциально возрастает с увеличением температуры (рис. 2).

Если скорость выразить числом грамм-молей газообразных продуктов, выделяющихся в единицу времени в расчете на элементарное звено ПФБС, ее значения закономерно возрастают с увеличением содержания аллоксигрупп в мономерном звене (рис. 3, *a*) от ПФБС-5 к ПФБС-1.

Таблица 2

## Скорость накопления газообразных продуктов и значения кинетических параметров термической деструкции ПФБС

Продукт	Мольное отноше- ние $\text{OC}_4\text{H}_9/\text{Si}$	Темпера- тура, °C	Время пиролиза, мин.												Скорость реакции				$E$ ккал/моль	
			15		30		60		90		150		270		$w_1^* \cdot 10^4$	$\lg w_1$	$w_2^{**} \cdot 10^4$	$\lg w_2$		
			A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B						
ПФБС-1	1,7	430	--	--	0,15	0,09	0,36	0,21	0,41	0,24	0,71	0,42	0,99	0,58	0,8428	4,074	0,491	4,309	47	
		444	--	--	0,29	0,17	--	--	0,90	0,53	1,46	0,86	1,65	0,97	1,6439	3,784	0,967	4,015		
		460	--	--	0,59	0,35	1,24	0,73	1,80	1,06	2,50	1,47	2,92	1,72	3,4221	3,466	2,013	3,700		
		480	--	--	1,31	0,77	2,19	1,29	2,60	1,53	--	--	3,18	1,87	7,2641	3,139	4,273	3,369		
		500	1,60	0,94	2,21	1,30	2,84	1,67	3,03	1,78	3,18	1,87	3,37	1,98	18,887	2,724	11,110	2,954		
ПФБС-3	1,0	430	0,05	0,05	0,15	0,15	0,26	0,26	0,34	0,34	0,44	0,44	0,48	0,48	0,6310	4,200	0,631	4,200	47	
		444	0,13	0,13	0,29	0,29	0,46	0,46	0,57	0,57	0,80	0,80	0,95	0,95	1,220	3,920	1,220	3,920		
		460	0,16	0,16	0,50	0,50	0,84	0,84	1,04	1,04	1,30	1,30	1,46	1,46	2,512	3,600	2,512	3,600		
		480	0,39	0,39	1,00	1,00	1,52	1,52	1,69	1,69	1,76	1,76	1,80	1,80	5,88	3,230	5,88	3,230		
		500	1,00	1,00	1,54	1,54	1,70	1,70	1,80	1,80	1,88	1,88	1,94	1,94	13,180	2,880	13,180	2,880		
ПФБС-5	0,3	430	0,0183	0,061	0,038	0,16	0,084	0,28	0,100	0,33	0,132	0,44	0,144	0,48	0,2499	4,602	0,833	4,077	47	
		444	0,0396	0,132	0,093	0,31	0,144	0,48	0,174	0,58	0,240	0,80	0,285	0,95	0,4545	4,342	1,515	3,820		
		460	0,0480	0,160	0,150	0,50	0,250	0,84	0,310	1,04	0,39	1,31	0,44	1,48	0,820	4,086	2,732	3,563		
		480	0,1233	0,411	0,390	1,30	0,460	1,53	0,510	1,70	0,53	1,77	0,54	1,80	2,124	3,673	7,080	3,150		
		500	0,3051	1,017	0,460	1,55	0,520	1,74	0,56	1,80	0,58	1,88	0,585	1,95	5,001	3,230	16,670	2,778		

\* Размерность г-моль газа/осново-моль·сек; \*\* Размерность г-моль газа/сек·г·моль бутоксигрупп.

Примечание. А — Выход газообразных продуктов, г/1 моль ПФБС; В — то же, г/1 бутоксигруппу.

Если же влияние концентрации алкооксигрупп исключить, т. е. количество выделившихся в единицу времени газообразных продуктов отнести к числу бутооксигрупп в ПФБС (рис. 3, б), то скорость распада будет зависеть только от величины константы скорости реакции. Для всех ПФБС, независимо от отношения  $\text{OC}_4\text{H}_9/\text{Si}$ , энергия активации распада оказалась равной  $47 \pm 0,5$  ккал/моль. В то же время величины предэкспоненциаль-

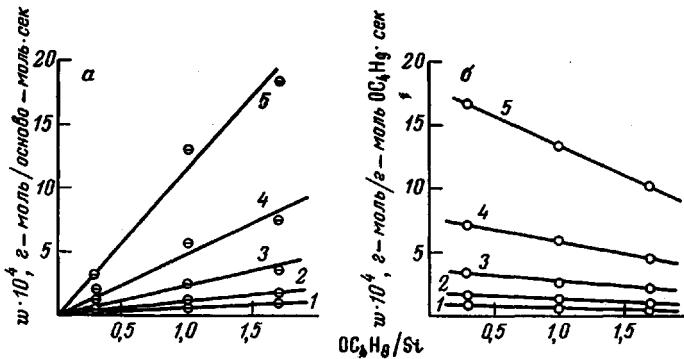


Рис. 3. Зависимость скорости термической деструкции различных ПФБС от содержания алкооксигрупп у атомов кремния:  
1 — 430; 2 — 444; 3 — 460; 4 — 480; 5 — 500°. Обозначения а и б см. в тексте

ных множителей различаются и возрастают по мере уменьшения содержания бутооксигрупп в полимере. Таким образом, понижение скорости термического распада с увеличением отношения  $\text{OC}_4\text{H}_9/\text{Si}$  (рис. 3, б) обусловлено не возрастанием энергии активации, а изменением стерического фактора.

На рис. 4 приведены образцы хроматограмм газообразных продуктов распада, из которых видно как изменяется состав продуктов по мере уве-

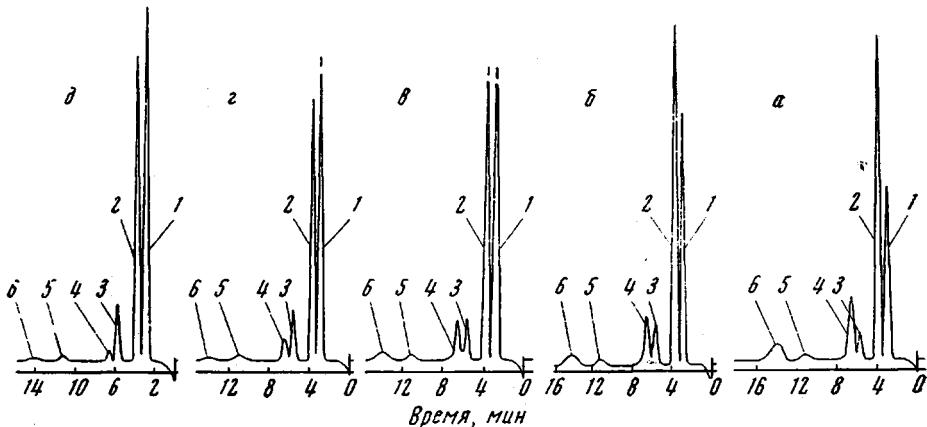


Рис. 4. Хроматограммы продуктов распада ПФБС при 480°:  
1 —  $\text{CH}_4$ ; 2 —  $\text{CO}$ ; 3 —  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 4 —  $\text{C}_3\text{H}_4$ ; 5 —  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 6 —  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Время реакции: а — 0,5; б — 1,0;  
в — 1,5; г — 2,5; д — 4,5 часа

личения глубины деструкции. Были обнаружены следующие компоненты: окись углерода, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, водород.

Кинетические кривые накопления газообразных продуктов распада представлены на рис. 5.

Накопление каждого из продуктов идет с различной скоростью. По ходу реакции возрастает содержание метана, этана и водорода, тогда как скорость образования окиси углерода, этилена, пропана, пропилена понижается по мере увеличения глубины деструкции.

Для правильной интерпретации механизма распада ПФБС прежде всего необходимо отказаться от предположения, что распад протекает в результате переэтерификации алcoxильных связей с образованием дибутилового эфира и новых силоксановых связей, поскольку эта гипотеза противоречит полученным экспериментальным результатам. Во-первых, в продуктах распада отсутствуют сколько-нибудь заметные количества дибутилового эфира. Во-вторых, реакция переэтерификации имеет второй порядок по отношению к алcoxигруппам; выше же было показано, что на ранней стадии процесс описывается уравнением 1 порядка. В-третьих, идентифицированный ряд продуктов свидетельствует в пользу свободно-радикального характера распада алcoxигрупп с участием ряда конкурирующих элементарных реакций. Присутствие в продуктах распада CO указывает на разрыв связи  $\text{Si}-\text{O}-$ , а понижение скорости образования CO в процессе деструкции по сравнению со скоростью образования метана, этана и водорода свидетельствует о том, что распад связи  $\text{Si}-\text{O}-$  является первичным актом деструкции по отношению к реакциям образования других конечных продуктов. Наконец, уменьшение скорости образования более тяжелых продуктов распада (этилен, пропан, пропилен) хорошо согласуется с литературными данными по пиролизу как чистых углеводородов [5], так и некоторых полиоргансилоксанов [6]. Указанный экспериментальный факт свидетельствует о наличии вторичных радикальных реакций с разрывом связей C-C.

Характерной чертой свободно-радикальных реакций распада является отклонение от первого порядка по мере увеличения глубины деструкции. Этот экспериментальный факт обычно связывают с накоплением некоторых продуктов распада, оказывающих ингибирующее действие на свободно-радикальные реакции. Так Эмануэлем и сотр. было показано [7], что почти полная остановка реакции окисления бутана объясняется образованием смолы, являющейся эффективным ингибитором окисления.

Таким образом, ряд прямых и косвенных фактов свидетельствует в пользу свободно-радикального механизма термической деструкции ПФБС. В свете такого представления о механизме распада ПФБС можно объяснить понижение значений стерического фактора в процессе распада ПФБС при увеличении числа алcoxигрупп у атома кремния.

Известно [8], что углеводородные цепи кремнийорганических полимеров менее устойчивы к действию температуры и кислорода, чем те же цепи в органических полимерах. Этот факт объясняется влиянием ионного характера силоксановых связей на углеродную часть молекулы и подтвержден с помощью ИК-спектроскопии [8]. Однако влияние силоксановых связей должно сказаться не на значении предэкспоненты в уравнении Аррениуса, а на значении энергии активации распада. Полученные экспериментальные результаты показывают, что изменение отношения OR/Si от 1,7 до 0,3, т. е. изменение числа силоксановых связей у атома кремния, существенного влияния на энергию активации термического распада ПФБС не оказывает. По-видимому, это обусловлено тем, что алкильная часть в алcoxигруппах ПФБС отделена от атома кремния кислородом. Во

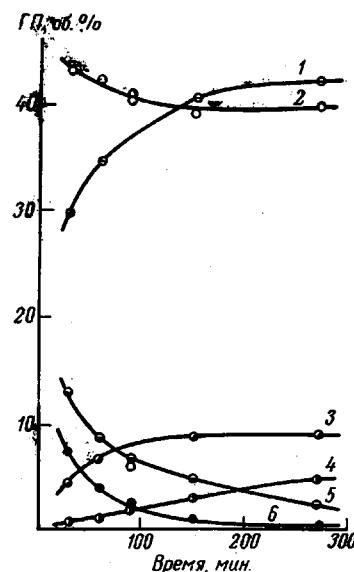


Рис. 5. Измерение состава газообразных продуктов деструкции ПФБС-1 при 480°:  
1 — CH<sub>4</sub>; 2 — CO; 3 — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 4 — H<sub>2</sub>; 5 — C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 6 — C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

всяком случае, положение полос поглощения алкильной части заместителя (групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ ) в ИК-спектрах ПФБС [3] идентично положению полос в соответствующих углеводородах [9, 10].

Как показано выше, при термической деструкции ПФБС стерический фактор существенно зависит от отношения  $\text{OR/Si}$  — скорость распада ПФБС понижается по мере увеличения числа аллоксигрупп у атома кремния. Можно предположить, что вероятность образования переходного акти-вированного комплекса в процессе термической деструкции ПФБС неоди-накова для ПФБС, имеющих различное отношение  $\text{OC}_4\text{H}_9/\text{Si}$ : вероятность образования переходного комплекса возрастает при уменьшении числа объемных аллоксигрупп у атома кремния.

Таким образом, процесс термической деструкции ПФБС представляет собой сложный свободно-радикальный процесс, подчиняющийся в началь-ной стадии закономерностям реакции первого порядка. По мере увеличе-ния глубины деструкции происходит самоторможение, вызванное накопле-нием продуктов распада, ингибирующих реакцию. Процесс распада по-видимому, имеет первичной реакцией разрыв связи  $\text{Si}-\text{O}$ . Бутокси-группы распадаются с образованием окиси углерода и ряда углеводородов. Последние образуются в результате реакций алкильных радикалов и алко-ксигрупп у атомов кремния. Содержание окиси углерода в конечных про-дуктах распада свидетельствует о том, что кислород аллоксильных групп частично остается в полимере, и, по-видимому, принимает участие в образовании новых силоксановых связей. Вероятно, реакции образования новых силоксановых связей являются вторичными по отношению к реак-ции свободно-радикального распада аллоксигрупп. Энергетические сообра-жения дают основание полагать, что отрыв последних является лимити-рующей стадией процесса.

Состав продуктов распада свидетельствует о том, что по мере увеличе-ния глубины деструкции в системе формируются условия, способствующие более глубокому распаду алкильной группы; в результате возрастает скоро-сть образования более низкомолекулярных продуктов распада (метан, этан, водород) по сравнению со скоростью накопления пропана и пропи-лена.

## Выводы

1. Изучен процесс термической деструкции полифенилбутоксисилокса-нов (ПФБС), имеющих различное отношение  $\text{OC}_4\text{H}_9/\text{Si}$ . Показано, что процесс начинает развиваться с заметной скоростью при температуре выше  $400^\circ$ , имеет свободно-радикальный характер и на ранней стадии описывается уравнением 1 порядка с энергией активации 47 ккал/моль.

2. Первичной реакцией распада является отрыв бутоксигрупп по связи  $\text{Si}-\text{O}$  с последующим свободно-радикальным распадом бутоксирадика-ла до конечных продуктов реакции:  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , углеводородов.

В результате вторичных реакций свободных радикалов с исходными бутоксигруппами образуются конечные углеводородные продукты и новые силоксановые связи, приводящие к структурированию полимера.

3. Показано, что энергия активации реакции деструкции ПФБС не за-висит от содержания бутоксигрупп у атома кремния, тогда как по мере увеличения содержания последних наблюдается закономерное понижение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

Министерство химической промышленности  
Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
25 VIII 1969

## Литература

1. А. И. Сиднев, Ф. Н. Вишневский, А. Ф. Моисеев, И. А. Зубков, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А12, 99, 1970.
2. А. И. Сиднев, Ю. В. Хвашевская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А12, 106, 1970.
3. А. И. Сиднев, Ю. В. Хвашевская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А12, 1233, 1970.
4. Ю. В. Хвашевская, А. И. Сиднев, Тезисы докл. на 4-й конференции по химии и применению кремнийорганических соединений, НИИТЭХим, 1968.
5. А. Д. Степухович, Кинетика и механизм термического крекинга алканов, изд-во Саратовского университета, 1965.
6. К. А. Аяндианов, А. И. Петрашко, Т. С. Бебчук, Г. И. Пашинцева, Г. Е. Голубков, Высокомолек. соед., А9, 2025, 1967.
7. Г. Е. Заико, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, 5, 533, 1965.
8. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 263.
9. A. A. W. Stuart, C. Lahann, M. Bruderveld, Recueil. Trav. chem., 74, 747, 1955; Chem. Zbl., 1956, 7183.
10. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 212.

---

## KINETICS AND MECHANISM OF THERMAL DEGRADATION OF POLYPHENYLBUTOXYSILOXANES

**A. I. Sidnev**, **Yu. V. Khvashchevskaya**, **A. F. Motseev**,

**I. A. Zubkov**, **A. N. Pravednikov**

### Summary

Kinetic dependences and mechanism of thermal degradation of polyphenylbutoxy-siloxanes with different content of alcoxygroups have been studied. The degradation rate is decreased with higher content of butoxygroups. Thermal degradation proceeds through scission of butoxygroups and results in new siloxane bonds. Decomposition of butoxy-groups gives rise to some saturated and unsaturated hydrocarbons and carbon oxide. Composition of the gaseous products of degradation and changes in the polymer structure have been studied.

---