

УДК 541.64:542.952/.954:536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ГЕКСАМЕТИЛПОЛИДИМИТИЛПОЛИМЕТИЛ- $\gamma$ -ТРИФТОР-  
ПРОПИЛСИЛОКСАНА**

***A. И. Сиднев, Т. А. Агапова, Н. Е. Родзевич,  
В. А. Пономаренко, К. П. Гриневич, В. Н. Тимошина***

В работе [1] было изучено поведение полиметил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксана (ПФС) в процессе термической деструкции, где было показано, что при 400° наряду с образованием низкомолекулярных циклических метил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксанов происходит деструкция  $\gamma$ -трифторпропильных групп у атома кремния. Разрыв связи между кремнием и  $\gamma$ -трифторпропильным радикалом сопряжен с внутримолекулярным переходом фтора из  $\gamma$ -положения в заместителе к атому кремния [1, 2]. Было показано, что скорость деструкции  $\gamma$ -трифторпропильных заместителей в условиях опыта выше, чем скорость отрыва метильной группы.

Цель настоящей работы — изучение характера термоокислительной деструкции полиорганосилоксана, содержащего  $\gamma$ -трифторпропильные заместители у атома кремния.

**Экспериментальная часть**

В качестве модельного соединения был выбран гексаметилполидиметилполиметил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксан

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO} - [-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O}-]_n - [-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3) - \text{O}-]_m - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  
где  $n = 4-6$  и  $m = 6-8$ .

Продукт был получен методом гидролитической поликонденсации смеси органохлорсиланов [3].

Для изучения характера продуктов окисления  $\gamma$ -трифторпропильных заместителей у атомов кремния был синтезирован гекса- $\gamma$ -трифторпропилдисилоксан [4].

Для масс-спектральной идентификации кислородсодержащих масс-ионов продуктов окисления был использован кислород, обогащенный тяжелым изотопом  $\text{O}^{18}$  (57,3%). Последний был получен электролизом щелочного раствора тяжелоизотопной воды. Анализ продуктов окисления проводили на масс-спектрометре МИ-1305.

Кремнийорганические циклические продукты деструкции анализировали хроматографически на приборе ЛХМ-7А с однометровой колонкой (6% полиметилсилоксана (ПМС-6) на целике 545), в качестве газа-носителя брали  $\text{He}$  ( $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Программирование температуры от 50 до 250° осуществляли со скоростью 5 град/мин. ИК-спектры полимера изучали на спектрометре UR-20 в тонком слое между окнами кюветы.

Кинетику скорости окисления исследовали на статической вакуумной установке реохордного типа [5]. Фракционирование продуктов деструкции проводили в струевой вакуумной установке. Скорость подачи кислорода 5 л/час [6].

**Результаты и их обсуждение**

Изучение скорости поглощения кислорода полимером в процессе деструкции показало, что процесс окисления начинает развиваться с заметной скоростью при температуре выше 250° (рис. 1). Процессу предпест-

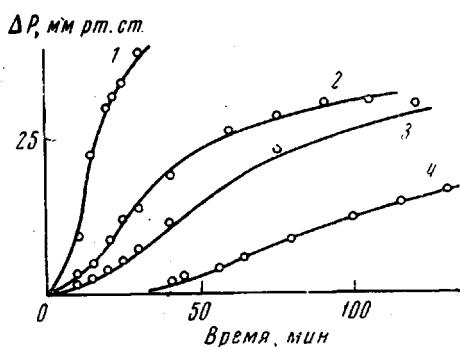


Рис. 1

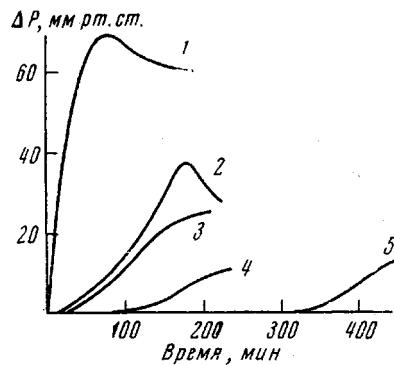


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода от температуры в процессе термоокислительной деструкции ПФС:  
 $1 - 290; 2 - 270; 3 - 260; 4 - 250^\circ, P_{O_2} = 240 \text{ мм рт. ст}$

Рис. 2. Характер кинетических кривых и зависимость длительности периода индукции от исходного давления кислорода в процессе термоокислительной деструкции ПФС:

$1 - 496; 2 - 227; 3 - 168; 4 - 105; 5 - 81 \text{ мм рт. ст}; T = 280^\circ$

вует четко выраженный период индукции, длительность которого зависит от исходного давления кислорода и от температуры эксперимента (рис. 2). На рис. 3 представлена зависимость длительности периода индукции от исходного давления кислорода.

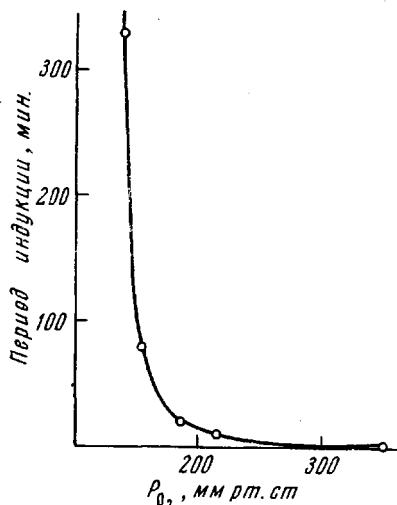


Рис. 3. Зависимость длительности периода индукции от исходного давления кислорода в процессе термоокислительной деструкции ПФС при  $230^\circ$

причем агентом, ответственным за вырожденные разветвления, в этом случае являются не перекиси, как это обычно наблюдается при окислении полимеров при более низких температурах [9], а альдегиды [7, 8].

Нам представлялось интересным изучить характер продуктов окисления  $\gamma$ -трифтормопропильных заместителей у атомов кремния в отсутствие метильных заместителей. С этой целью было проведено окисление и изучены продукты реакции гекса- $\gamma$ -трифтормопропилдисилоксана. Реакцию

Кинетические кривые поглощения кислорода имеют S-образный характер, причем на глубоких стадиях реакции, когда скорость поглощения кислорода понижается вследствие расходования кислорода, на кинетических кривых появляются точки экстремумов, соответствующие так называемому стационарному состоянию, когда скорость поглощения кислорода равна скорости газовыделения конечных продуктов деструкции, образующихся в результате вторичных реакций. Далее скорость газовыделения становится преобладающей и в замкнутой статической системе наблюдается некоторое возрастание давления. Таким образом, наличие периода индукции и характер кинетических кривых поглощения кислорода ПФС свидетельствуют об автокатализитическом радикальном характере термоокислительной деструкции. Известно, что аналогичный характер имеет термоокислительная деструкция полиметилсилоксанов [7, 8],

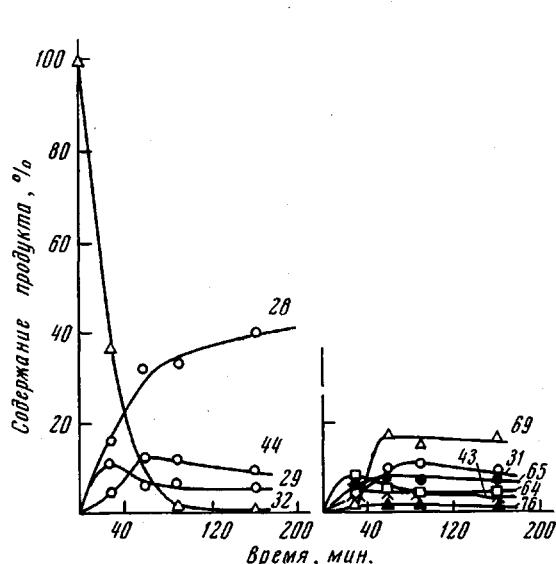


Рис. 4

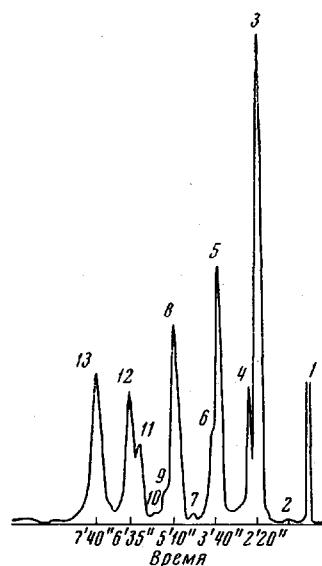


Рис. 5

Рис. 4. Относительное изменение содержания интенсивности масс-ионов основных продуктов деструкции ПФС при  $250^{\circ}$  и  $P_{O_2} = 250$  мм рт. ст (цифрами обозначены значения массовых чисел)

Рис. 5. Хроматограмма кремнийорганических продуктов деструкции ПФС:

$1 - CCl_4$ ;  $2 - M_3$ ;  $3 - FM_2$ ;  $4 - M_4$ ;  $5 - F_2M$ ;  $8 - F_2M_2$ ;  $11 - FM_1$ ;  $12 - F_2M_3$ ;  $13 - F_3M_2$ ;  $\Phi_4$ ;  $6$ ,  $7$ ,  $9$ ,  $10$  — не идентифицированы; ( $M = CH_3$ ;  $\Phi = CH_2CH_2CF_3$ ); температура,  $^{\circ}C$ :  $3 - 118$ ;  $4 - 120$ ;  $5 - 135$ ;  $8 - 150$ ;  $12 - 170$ ;  $13 - 180$

проводили в ампулах калиброванного объема с заданным давлением кислорода. Для правильной идентификации масс-ионов кислородсодержащих продуктов реакции был использован тяжелоизотопный кислород. Результаты эксперимента приведены на рис. 4.

Как видно из полученных результатов, основная доля летучих кислородсодержащих продуктов приходится на окислы углерода —  $CO$  и  $CO_2$  ( $\sim 80\%$ ). Из прочих кислородсодержащих продуктов следует отметить присутствие альдегидов, спиртов и кислот (массовые числа 29, 31 и 45 соответственно). Низкое содержание указанных продуктов, по-видимому, обусловлено участием последних во вторичных радикальных реакциях, причем альдегиды, как и в случае ПМС, могут быть продуктами, ответственными за разветвление цепей, т. е. за автокатализитическое ускорение реакции.

Сравнительно высокая интенсивность пика масс-иона 69 свидетельствует о значительном содержании среди продуктов деструкции компонентов, имеющих  $\gamma$ -трифторметильную группу. Кроме вышеуказанных кислородсодержащих продуктов окисления  $CF_3$ -группу содержат трифтормопропилен, трифтортэтан и трифторметан. Таким образом, окисление  $\gamma$ -трифтормопропильных заместителей у атомов кремния имеет сложный радикальный характер и протекает через образование альдегидов, спиртов и кислот. Кроме того, в условиях окисления имеет место частичное образование фторсодержащих углеводородов. Полученные экспериментальные данные недостаточны для интерпретации кинетической схемы окисления, однако, характер кинетических кривых интенсивности масс-ионов кислородсодержащих продуктов свидетельствует о том, что последние не только накапливаются, но и расходуются в процессе реакции.

Поскольку механизм окисления метильных групп у атомов кремния в ПФС, по-видимому, аналогичен механизму окисления полиметилсиликсанов [7, 8], т. е., протекает через образование формальдегида — продукта, ответственного за автокатали-

ческое ускорение окисления,— можно предположить, что окислительная деструкция алифатических заместителей у атомов кремния в ПФС имеет автокатализический радикальный характер, причем агентом, ответственным за выроожденные разветвления, являются альдегиды.

Можно считать хорошо установленным фактом, что окисление алифатических заместителей у атомов кремния приводит к образованию у последних гидроксильных групп, которые способны либо конденсироваться между собой и тем самым образовывать разветвленную структурированную сетьку, либо, если силанольные группы находятся на концах макропечей, способствовать образованию низкомолекулярных циклических органосилоксанов по механизму ступенчатой деполимеризации. Так, например, деполимеризация  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксана в вакууме может протекать нацело, причем около 99% продуктов деструкции составляет гексаметилциклотрисилоксан [10].

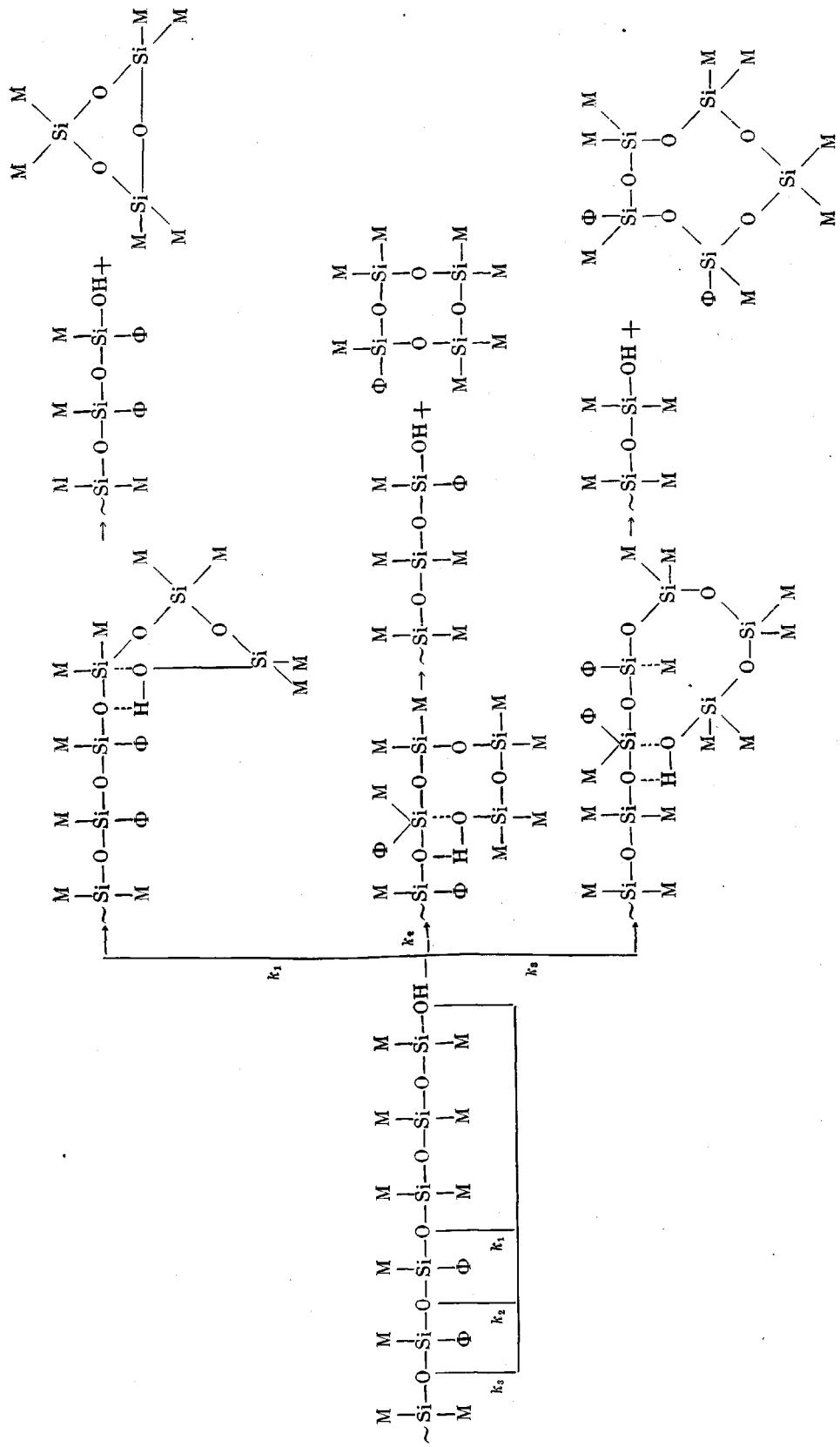
В настоящей работе было проведено окисление ПФС в струевой вакуумной установке при скорости подачи кислорода 5 л/час с последующим фракционированием продуктов деструкции путем вымораживания при разных температурах. В процессе окисления наблюдалось образование аэрозоля, который конденсировался в холодной зоне ловушек струевой установки. Хроматографический анализ с программированием температуры показал присутствие среди продуктов деструкции целого ряда циклических кремнийорганических продуктов (рис. 5). Количественное соотношение циклических продуктов приведено в таблице. Характерно, что среди продуктов не оказалось ни силанолов, ни силоксанов линейного строения. Таким образом, в процессе термоокислительной деструкции ПФС окисление алифатических заместителей у атомов кремния приводит к образованию гидроксильных групп, которые способствуют протеканию циклической деполимеризации силоксановых цепей с образованием ряда кремнийорганических циклов (см. схему).

**Содержание циклосилоксанов, образующихся в процессе термоокислительной деструкции (300°, скорость пропускания кислорода 5 л/час)**

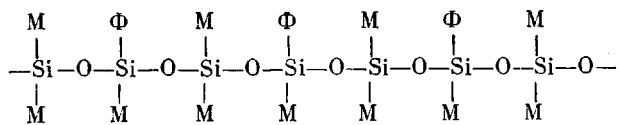
Наименование продукта *	Т. кип., °C	Температура выхода, °C	Содержание, %
CCl <sub>4</sub> , растворитель	—	70	—
Д <sub>3</sub>	134	110	0,91
ФД <sub>2</sub>	71,5	118	29,80
Д <sub>4</sub>	—	120	8,60
Ф <sub>2</sub> Д	102	135	15,80
Не идентифицирован	—	140	6,00
»	—	145	0,93
Ф <sub>2</sub> Д <sub>2</sub> и Ф <sub>3</sub>	—	153	12,30
Не идентифицирован	—	160	2,24
»	—	162	1,12
Ф <sub>2</sub> Д <sub>3</sub>	98,5	165	5,00
Ф <sub>3</sub> Д	105,5	170	8,00
Ф <sub>3</sub> Д <sub>2</sub> , Ф <sub>4</sub>	—	180	9,30

\* Д — Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O; Ф — Si(CH<sub>3</sub>)(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)O

Как следует из полученных данных (рис. 5), основная доля циклических кремнийорганических продуктов приходится на смешанные метил- $\gamma$ -трифтормопилцисилоксаны. Вместе с тем следует отметить, что в продуктах деструкции присутствуют гексаметилциклотрисилоксан, октаметилциклотетрасилоксан, триметилтри- $\gamma$ -трифтормопилцисилоксан и тетраметилтетра- $\gamma$ -трифтормопилцисилоксан. Совокупность обнаруженных продуктов дает основание сделать вывод о строении исходных макромолекул сополимера ПФС.

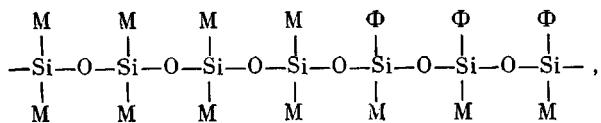


Указанный ряд продуктов деструкции исключает вероятность образования макромолекул регулярного строения типа



и так далее, где  $M = \text{CH}_3$ , а  $\Phi = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ , поскольку в этом случае продукты деструкции содержали бы исключительно смешанные метил- $\gamma$ -трифторпропилцикlosилоксаны.

Вместе с тем характер продуктов распада исключает возможность образования и блок-полимера типа



поскольку в этом случае основными продуктами деструкции были бы метил- $\gamma$ -трифторпропилцикlosилоксаны регулярного строения:



и т. д.

Наличие среди продуктов деструкции циклических силоксанов как смешанного, так и регулярного строения (таблица), свидетельствует о том, что в процессе поликонденсации и последующей катализитической перегруппировки [3] присоединение диметилсилоксановых и метил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксановых звеньев происходит по закону случая.

В процессе термоокислительной деструкции ПФС наряду со ступенчатой деполимеризацией, приводящей к образованию низкомолекулярных циклических силоксанов, происходит структурирование полимера, обусловленное межмолекулярным взаимодействием образовавшихся в процессе окисления алифатических заместителей сианольных групп. Структурирование полимера приводит к образованию геля. Поэтому в настоящей работе была изучена структура исходного продукта и ее изменение в процессе деструкции при помощи ИК-спектроскопии. На рис. 6 представлены ИК-спектры ПФС и ПМС-6. Оба спектра характеризуются наличием полос

Рис. 6. ИК-спектры: *a* — ПФС; *b* — ПМС-20

поглощения, обусловленных валентными колебаниями силоксановой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  ( $1020-1090 \text{ cm}^{-1}$ ) и колебаниями групп  $\text{Si}-\text{CH}_3$  ( $1260 \text{ cm}^{-1}$ ). В ИК-спектре ПФС, кроме того, наблюдается ряд полос, обусловленных валентными колебаниями  $\text{C}-\text{F}$  в  $\text{CF}_3$ -группе  $\gamma$ -трифторпропильного звена [11].

Для сравнительной оценки скоростей окисления метильных и  $\gamma$ -трифторпропильных заместителей у атомов кремния было изучено изменение отношения интенсивностей полос поглощения указанных групп к ин-

тенсивности полосы поглощения, обусловленной валентными колебаниями силоксановых связей (рис. 7).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе термоокислительной деструкции ПФС содержание  $\gamma$ -трифторпропильных заместителей у атомов кремния понижается значительно быстрее, нежели содержание метильных групп, что кроме того, наглядно подтверждается непосредственным сравнением интенсивностей полос поглощения, обусловленных колебаниями  $\text{Si}-\text{CH}_3$ -связи ( $1260 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{CF}_3$  в  $\gamma$ -трифторпропильном заместителе ( $1230 \text{ cm}^{-1}$ ). Указанный экспериментальный факт может быть объяснен либо высокой скоростью окисления  $\gamma$ -трифторпропильных заместителей у атомов кремния, либо за счет более высокой вероятности протекания ступенчатой деполимеризации с образованием, как показано выше, смешанных циклических метил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксанов по силоксановым связям с  $\gamma$ -трифторпропильными радикалами у атомов кремния. Полученные экспериментальные результаты недостаточны для однозначного определения роли каждой из указанных реакций. Однако изучение скорости поглощения кислорода ПФС и гексаметилполидиметилсилоксаном (рис. 8) показало, что окисление последнего идет с более высокой скоростью, что можно объяснить термостабилизирующим влиянием  $\gamma$ -трифторпропильных заместителей у атомов кремния в силоксановых цепях.

Очевидно, что для однозначного выявления роли реакций окисления алифатических заместителей и ступенчатой деполимеризации по силоксановым связям с разными заместителями у атомов кремния, необходимо

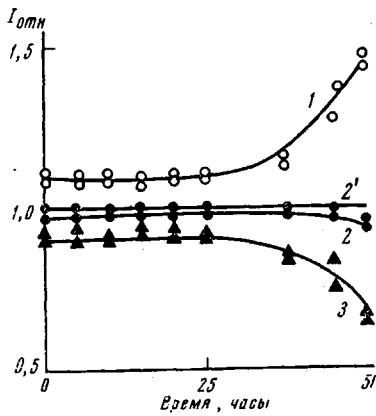


Рис. 7. Изменение отношения интенсивностей полос поглощения ПФС по мере увеличения глубины деструкции в струевой установке; скорость подачи кислорода 5 л/час при  $300^\circ\text{C}$ :

1 —  $I_{1260}(\text{CH}_3)/I_{1230}(\text{CF}_3)$ ; 2, 2' —  $I_{1260}(\text{CH}_3)/I_{1070}(\text{SiOSi})$ ; 3 —  $I_{1230}(\text{CF}_3)/I_{1070}(\text{SiOSi})$

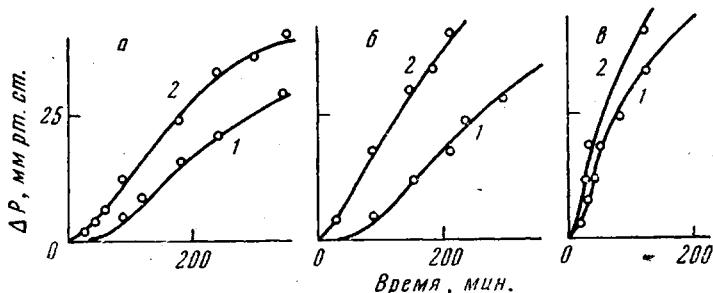


Рис. 8. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе термоокислительной деструкции ПФС (1) и ПМС-20 (2):

a — 240; б — 250; в — 260°;  $P_{\text{O}_2} = 200 \text{ мм рт. ст}$

изучить баланс как алифатических, так и кремнийорганических продуктов распада гексаметилполидиметил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксанов с различным соотношением диметил- и метил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксановых звеньев в полимерных цепях.

Указанное направление работ явится дальнейшим предметом исследования.

## Выводы

1. Изучена термоокислительная деструкция гексаметилполидиметилполиметил- $\gamma$ -трифторпропилсилоxана. Показано, что процесс сопровождается автокаталитическим радикальным окислением алифатических заместителей у атомов кремния, что обусловливает дальнейшую деполимеризацию и структурирование полиорганосилоxана.

2. Деполимеризация полиорганосилоxана протекает с участием силанольных групп и приводит к образованию обширного ряда симметричных и смешанных циклических органосилоxанов.

3. Характер образующихся низкомолекулярных циклосилоxанов свидетельствует о том, что в процессе поликонденсации рост макромолекул за счет образования диметил- и метил- $\gamma$ -трифторпропилсилоxановых звеньев протекает по закону случая.

Министерство химической  
промышленности

Поступила в редакцию  
15 V 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Новиков, Е. Г. Коган, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 8, 1015, 1966.
2. T. H. Bell, R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, T. B. Plumb, J. Chem. Soc., 1965, 2107.
3. Франц. пат., 1411740, 1965.
4. Е. Г. Коган, А. Л. Клебанский, А. В. Харламова, Ж. общ. химии, 33, 704, 1963.
5. А. И. Сиднев, Ю. В. Хващевская, И. А. Зубков, Пласт. массы, 1968, № 6, 61.
6. А. И. Сиднев, А. Н. Праведников, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., А10, 1178, 1968.
7. Е. А. Голдовский, Диссертация, 1963.
8. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, С. В. Дуденкова, Л. Л. Суцица, В. Ю. Орлов, Международный симпозиум по химии органосилоxанов, Прага, 1965, стр. 362.
9. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964.
10. М. А. Верхотин, Диссертация, 1967.
11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

## STUDY OF THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION OF HEXAMETHYLPOLYDIMETHYLPOLYMETHYL- $\gamma$ - TRIFLUOROPROPYLSILOXANE

**A. I. Sidnev, T. A. Agapova, N. E. Rodzevich, V. A. Ponomarenko,  
K. P. Grinevich, V. N. Timoshina**

### Summary

A study has been made of the nature of thermal-oxidative degradation of polyorganosiloane containing  $\gamma$ -trifluoropropyl substituents at the silicon atom of general formula:  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)-\text{O}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (where  $n=3-6$ ;  $m=4-8$ ). The process involves autocatalytic radical oxidation of aliphatic substituents at the silicon atoms, which causes further depolymerization and cross-linking of polyorganosiloane. During thermal-oxidative degradation of polyorganosiloane the  $\gamma$ -trifluoropropyl groups content at the silicon atoms diminishes at a greater rate than that of methyl groups. The nature of the low-molecular cyclosiiloane formed indicates that during polycondensation the growth of macromolecules due to formation of dimethyl and methyl- $\gamma$ -trifluoropropylsiiloane links is a random process.