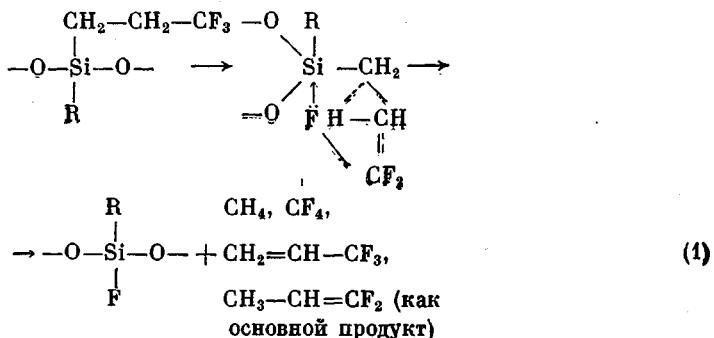


УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ, ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИДИМЕТИЛ-МЕТИЛ-(3,3,3-ТРИФТОРПРОПИЛ)СИЛОКСАНОВ

Павлова В. Б., Меткин И. А., Южелевский Ю. А.

Для силоксановых полимеров, содержащих трифтторпропильные группы у атомов кремния, характерна наряду с повышенной бензомаслостойкостью высокая термостабильность [1, 2]. Известно, что существенные изменения в свойствах таких полимеров в условиях термической и термоокислительной деструкции (по данным термогравиметрии и анализа газообразных продуктов деструкции) обусловлены реакционной способностью трифтторпропильной группы [3–5]. Например, в условиях термической деструкции предложена следующая схема распада фторсодержащего полимера [4]:



При этом в продуктах деструкции не обнаружено HF и SiF₄.

Имеющиеся литературные данные не позволяют достаточно полно описать превращения фторсодержащих силоксановых полимеров в условиях термической и термоокислительной деструкции. Данные о гидролитической стабильности таких полимеров в литературе отсутствуют.

В настоящей работе изучена термическая, термоокислительная и гидролитическая стабильность полидиметил-метил-(3,3,3-трифторпропил)силиксанов с различным содержанием трифторпропильных групп путем оценки изменения потерь массы, растворимости и молекулярной массы полимера.

Полиметил-(3,3,3-трифторпропил)силоксаны, содержащие 5 мол.% (СКТФТ-5, $M=716\ 000$), 33 мол.% (СКТФТ-33, $M=1\ 183\ 000$) и 100 мол.% (СКТФТ-100, $M=483\ 000$ и 870 000) звеньев $\Phi[\Phi=\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]$, получены анионной полимеризацией соответствующих циклосилоксанов: СКТФТ-5, СКТФТ-33 – сополимеризацией Φ_3 и D_4 , где $D=(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, при 150° под действием силоксанолиата калия ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и СКТФТ-100 – полимеризацией Φ_3 при 150° под действием силоксанолиата натрия ($(2-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л). Полимеры * очищены от остатков катализатора растворением в этилацетате (3%-ный раствор) и последующим осаждением этиловым спиртом. Для

* СКТФ-5 и СКТ растворяли в толуоле (3%-ный раствор), методика очистки приведена в работе [6].

удаления остатков растворителя и спирта полимеры помещали в чашку Петри тонким слоем (не более 1 мм) и нагревали в вакууме (1 torr) при 80–90° в течение 9 час.

Термическую деструкцию фторсилоксанов проводили в среде аргона при температурах 250–430°, термоокислительную – в среде воздуха при 250–330°, а гидролиз осуществляли в ампулах при 200–300° в среде аргона в присутствии 4 вес.% воды по методикам, описанным в работе [6]. Продолжительность нагревания образцов во всех случаях – 1 час.

Выделяющиеся газообразные продукты термической и термоокислительной деструкции полиметил-(3,3,3-трифторпропил) силоксанов при температурах 310–330° анализировали на содержание титруемого фтора, а полимерные остатки – на элементный состав. Белый порошок, образующийся в процессе термоокислительной деструкции, также исследован на элементный состав и с применением ИК-спектроскопии.

Элементный состав полимерных остатков и белого порошка приведен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав продуктов термоокислительной деструкции СКТФТ-100 ($M = 483\ 000$) при 310°

Время нагревания, час	Найдено, %			
	C	H	F	Si
Исходный образец				
0,5	30,7	4,4	36,5	17,9
1	30,6	3,3	33,8	17,7
5	29,4	4,2	31,9	19,8
	13,6	2,8	13,5	30,5
Белый порошок				
	21,6	1,5	26,5	29,0

На рис. 1, а приведены температурные зависимости молекулярной массы, растворимости и потери массы СКТФТ-100 и полидиметилсилоксана (СКТ) при нагревании полимеров в среде аргона. Видно, что по всем параметрам термическая стойкость фторсодержащего полимера ниже, чем СКТ. Кроме того, падение молекулярной массы наблюдается при более низких температурах, чем падение растворимости и потери массы, т. е. при температурах до 330° основным процессом является деструкция основной полимерной цепи. При этом скорость деструкции возрастает с увеличением содержания в полимере метил- γ -трифторпропилсилоксановых звеньев от 5 до 100 мол. % (рис. 2).

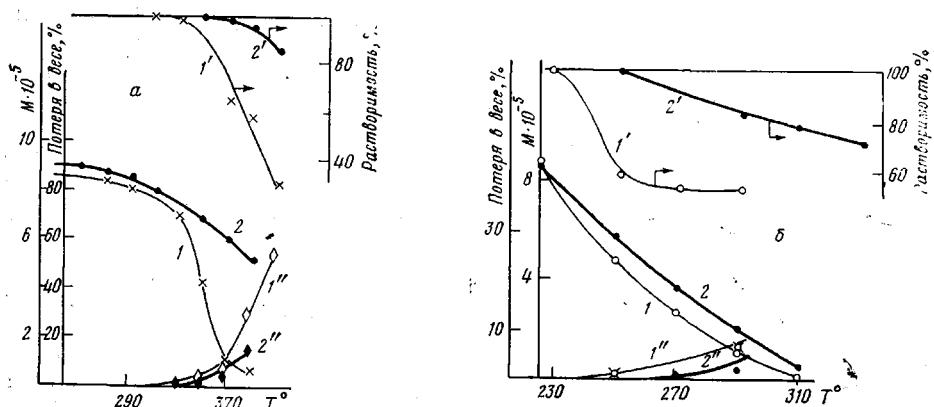


Рис. 1. Зависимость изменения молекулярной массы (1, 2), растворимости (1', 2') и потерь массы (1'', 2'') СКТФТ-100 от температуры при нагревании в аргоне (а) и на воздухе (б) в течение 1 час: 1–1'' – СКТФТ-100 ($M=870\ 000$), 2–2'' – СКТ

Кажущиеся энергии активации термической деструкции полимеров СКТФТ-33 и СКТФТ-100 в интервале температур 310–370° равны 25 и 29 ккал/моль соответственно.

Содержание титруемого фтора в продуктах термической деструкции фторсилоксанов составило $4 \cdot 10^{-3}$ г фтора на 1 г полимера, что примерно соответствует 3% разрушившихся трифторпропильных групп от их общего содержания в полиметил-(3,3,3-трифторпропил) силоксане. Парал-

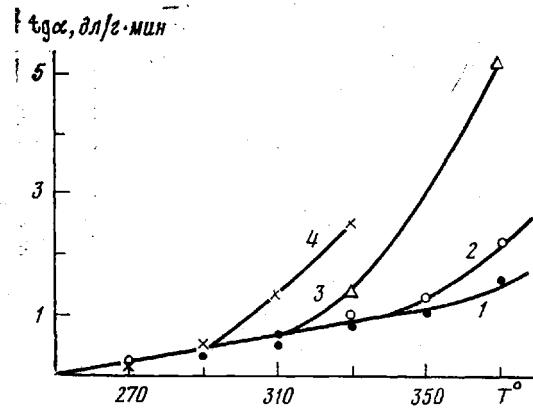
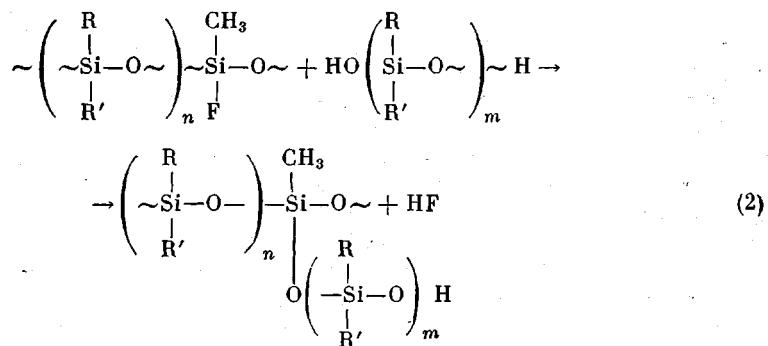


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \alpha$ при нагревании в среде аргона ($\text{tg } \alpha$ – изменение скорости падения молекулярной массы полифтороргансилоксанов с различным содержанием трифторпропильных групп): 1 – СКТ, 2 – СКТФТ-5, 3, 4 – СКТФТ-100 ($M=870\ 000$ и $483\ 000$ соответственно)

тельно проведенная работа по определению титруемого фтора путем его адсорбции на аналитической щелочи подтвердила вышеприведенные результаты. Образование фтористого водорода, на наш взгляд, может быть обусловлено взаимодействием фторсилоксана, образующегося по реакции (1), с концевыми силанольными группами по схеме



В итоге образуется поперечная связь $=Si-O-Si=$ и полимер теряет растворимость, что согласуется с данными рис. 1, а.

Из графических зависимостей по термоокислительной деструкции на воздухе СКТФТ-100 в сравнении с СКТ, представленных на рис. 1, б, следует, что термостойкость фторсилоксана ниже, чем у СКТ. При температурах до 250° происходит существенное изменение молекулярной массы и растворимости, в то время как потери массы не наблюдается. Следует отметить, что при температурах до 290° изменение молекулярной массы и потеря массы фторсодержащего полимера мало отличается от СКТ.

Кажущаяся энергия активации термоокислительной деструкции СКТФТ-100 в интервале температур 250–310° равна 23 ккал/моль (лит. данные 31 ккал/моль [3]).

Элементный анализ продуктов деструкции СКТФТ-100 (табл. 1) показал, что в процессе окисления в полимерном остатке увеличивается содержание фтора и углерода. Это хорошо согласуется с литературными данными о распаде трифторпропильной группы [4]. Анализом газообразных продуктов деструкции полимера в среде кислорода так же, как и при термодеструкции в аргоне, найдено присутствие в них титруемого фтора. Кроме того, в условиях термоокисления полиметил-(3,3,3-трифторпропил)силоксанов наблюдалось разъедание стекла и осаждение в холодной части реактора белого порошка. Присутствие углерода в его составе (табл. 1) позволяет предположить, что порошок является смесью двуокиси кремния либо с адсорбируемыми на ней циклосилоксантами, либо с полимерными продуктами деструкции. Наиболее вероятно второе предположение, так как методом ИК-спектроскопии показана идентичность спектров исходного полимера и порошка в области поглощения 1100–1250 cm^{-1} . Нагревание последнего до 500° в аргоне не приводит к исчезновению полос, характерных для органических групп полимера.

Полученные экспериментальные данные по термодеструкции фторсилоксанов в среде аргона и воздуха позволяют отметить ряд особенностей при их деструкции. Из сравнения данных для СКТФТ и СКТ следует, что характерным для полифтороргансилоксанов в обеих средах является существенная потеря растворимости (без заметного различия в скоростях падения молекулярной массы и изменения потерь массы), что, вероятно, связано со структурированием полимеров, обусловленным реакцией силанольных групп со фтором при кремнении по реакции (2). Следует отметить при этом, что в кислородсодержащей среде структурирование идет быстрее в результате увеличения концентрации силанольных групп в процессе окисления СКТФТ (и участия последних в реакции (2)). Сравнение изменения молекулярных масс при нагревании СКТФТ и СКТ позволяет отметить, что выделяющиеся «активные» продукты для образца СКТФТ (HF) не ускоряют деструкцию полимера, так как при проведении экспериментов в токе газа низкомолекулярные вещества удаляются из зоны реакции. И наконец, особенностью деструкции фторсилоксановых полимеров при окислении является выделение наряду с низкомолекулярными жидкими и газообразными продуктами (что характерно для большинства силоксановых полимеров) твердого летучего вещества — смеси аэросила с адсорбированными на нем полимерными осколками.

Оценку гидролитической стойкости полифтороргансилоксанов проводили путем сравнения молекулярных масс исходного и нагретого в аргоне в присутствии воды образцов с последующим расчетом числа разрывов на одну макромолекулу [7]. В табл. 2 приведены данные по числу разрывов полиметил-(3,3,3-трифторпропил)силоксанов в сравнении с СКТ при температурах 200–300°. Из табл. 2 следует, что число разрывов цепи полимера уменьшается по мере увеличения содержания метил- γ -трифторпропилсилоксановых звеньев. При этом различие в молекулярной массе для СКТФТ-100 от 500 000 до 900 000 существенно не влияет на деструкцию образцов.

Таблица 2
Число разрывов цепей полимеров при нагревании в течение 1 час
при различных температурах в присутствии 4 вес.% воды в среде аргона

Полимер	$M \cdot 10^{-3}$	Число разрывов цепей полимеров в процессе гидролиза при температурах					
		200	220	240	260	280	300
СКТ	856	0,13	0,29	1,06	3,30	6,19	15,62
СКТФТ-33	1183	0,06	0,14	0,47	1,51	2,62	7,46
СКТФТ-100	483	—	—	0,08	0,39	0,58	2,64
СКТФТ-100	870	0,03	0,08	0,08	0,37	0,53	2,14

Увеличение гидролитической стойкости фторсилоксановых полимеров по сравнению с СКТ, вероятно, связано со стерическим влиянием трифторпропильной группы на силоксановую связь. По предварительным данным подобные явления наблюдаются и при гидролитической деструкции полиметилфенилсилоксанов.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют дополнить представления о механизме распада полиметил-(3,3,3-трифторпропил) силоксановых полимеров в условиях термической и термоокислительной деструкции. Проведенное сравнение гидролитической стойкости фторсилоксанов с полидиметилсилоксаном позволяет отметить повышенную устойчивость СКТФТ, что, вероятно, связано со стерическим действием фторалкильного заместителя по отношению к силоксановой связи.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
2 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Haszeldine, Angew. Chemie, 22, 693, 1954.
2. W. Postelnik, Industr. Engng Chem., 50, 1602, 1958.
3. J. M. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2951, 1961.
4. С. Н. Новиков, Е. Г. Каган, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 8, 1015, 1966.
5. T. H. Bell, R. N. Haszeldine, N. J. Newlands, J. B. Plumb, J. Chem. Soc., 1965, 2107.
6. И. А. Меткин, К. Б. Пиогровский, Ж. прикл. химии, 46, 1749, 1973.
7. Разрушение твердых полимеров, под ред. Б. М. Роузен, «Химия», 1971, стр. 450.

УДК 541.64:546.13

О РАЗЛИЧИИ В СКОРОСТЯХ РЕАКЦИЙ ХЛОРА С АЛКИЛЬНЫМИ И АЛЛИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Левицкий М. Б., Ронкин Г. М., Джагацпания Р. В.

Известно [1], что при низкой температуре и невысокой поглощенной дозе в γ -облученном ПЭ стабилизируются в основном алкильные радикалы ($\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim, \text{R}_1^\cdot$) и небольшое количество аллильных радикалов ($\sim\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}\sim, \text{R}_2^\cdot$). Повышение температуры вакуумированных образцов приводит к уменьшению суммарного количества радикалов, при этом доля R_2^\cdot увеличивается [1, 2]. Присутствие H_2 и D_2 ускоряет гибель R_1^\cdot , а R_2^\cdot с молекулярным водородом не реагируют, так как эта реакция энергетически невыгодна [3, 4]. Более стабильные в атмосфере водорода и инертных газов R_2^\cdot значительно быстрее, чем R_1^\cdot , реагируют с кислородом [5], винильными мономерами [6] и стиролом [7].

Ранее нами было показано [8], что радикалы, стабилизированные в γ -облученном ПЭ, инициируют цепной процесс хлорирования, сопровождающийся гибеллю радикалов, главным образом R_2^\cdot . Отсутствие энергетических препятствий* делает возможными реакции кислорода, хлора, стирола и винильных мономеров с R_2^\cdot , но остается неясным, почему они реагируют с R_2^\cdot с большей скоростью, чем с R_1^\cdot . В данной работе мы попытались выяснить причину столь необычного поведения радикалов, стабилизированных в облученном ПЭ.

* Например, энергия связи $\text{Cl}-\text{Cl}$ равна 57, $\text{R}_1-\text{Cl} \sim 80$, $\text{R}_2-\text{Cl} \sim 60$ ккал/моль [9].