

УДК 678.01:54:678.84

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
 ω,ω' -ГЕКСАМЕТИЛДИМЕТИЛСИЛОКСАНА**

***М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, В. Е. Дицент,
Л. В. Соболевская, В. М. Ефимова***

Закономерности термической деструкции олигооргансилоксанов исследованы недостаточно, хотя эти олигомеры в последние годы широко используются в технике в качестве термостойких жидкостей для гидросистем, приборных масел, дисперсионных сред, пластичных смазок и т. д. [1, 2], и вопрос об их термостабильности приобрел не только научное, но и практическое значение.

В настоящем сообщении нами рассматриваются результаты, полученные при исследовании газообразных и жидких продуктов термической деструкции ω,ω' -гексаметилдиметилсилоксана (ГМДМС), являющегося типичным представителем кремнийорганических олигомеров. Нам казалось, что данные такого рода могут оказаться полезными или даже необходимыми при установлении механизма термической деструкции как олигодиметилсилоксанов, так и других подобных систем.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран ГМДМС, синтезированный катализической перегруппировкой октаметилциклотрасилоксана и гексаметилдисилоксана в присутствии глины «Кил» и подвергнутый затем термовакуумной обработке (250° , 1 мм) для удаления из него низкомолекулярных силоксанов. Элементарный состав, молекулярный вес, степень полидисперсности (v) и некоторые физические свойства исходного олигомера представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и физические свойства исходного ГМДМС

Элементарный состав, вес. %			M_w	v	n_D^{20}	d_4^{20}	Вязкость при 20° , сст ²	Т. застывания, °C
Si	C	H						
37,1	33,9	8,3	2518	0,14	1,4009	0,9621	23,9	-79,0

Термическую деструкцию олигомера проводили в статических условиях в интервале температур от 350 до 500° . В работе использовали ампулы из кварца, стекла пирекс и молибденового стекла объемом ~ 20 мл, в которые помещали около 5 г олигомера. Перед началом термостатирования образцы откачивали в течение трех часов при остаточном давлении 10^{-4} — 10^{-5} мм при перемешивании и периодическом прогреве до 100° , чтобы удалить из них следы растворенного воздуха и влаги. После этой операции ампулы запаивали и переносили в термостат, который представляет собой графитовый блок с гнездами для ампул. С помощью двух электронагревателей температуру термостата предварительно доводили до заданной и поддерживали в течение опыта с точностью $\pm 1^\circ$. Время термостатирования во всех случаях составляло 5 час.

Для анализа газообразных, не конденсирующихся при комнатной температуре, продуктов термической деструкции олигомера использовали масс-спектрометр, про-

калиброванный по соответствующим соединениям. Анализ низкомолекулярных кремнийсодержащих продуктов деструкции проводили хроматографическим методом, описанным в работе [3], который позволял определять содержание силоксанов циклической и линейной структуры с числом атомов кремния от 2 и выше с относительной точностью до 2—5%. Этот же метод использовали для контроля за отсутствием отмеченных выше силоксанов в исходном олигомере.

Результаты и их обсуждение

Полученные данные о составе газообразных и кремнийсодержащих продуктов термической деструкции ГМДМС, проведившейся в ампулах из стекла пирекс, приведены в табл. 2. На рис. 1 представлены характерные хроматограммы кремнийорганических продуктов деструкции олигомера

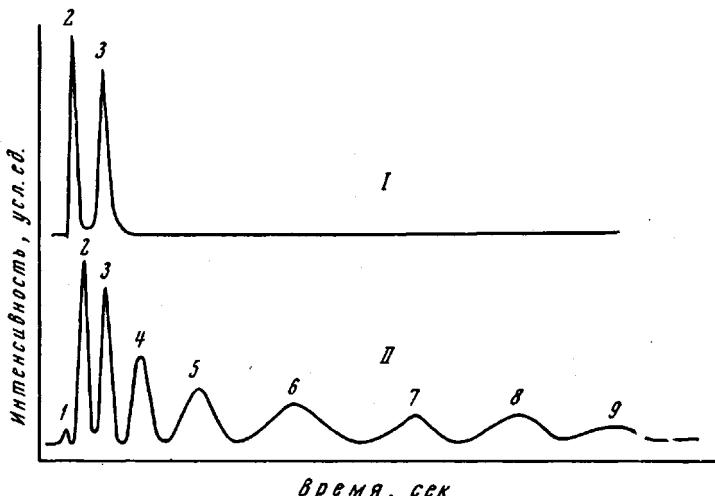


Рис. 1. Хроматограммы продуктов деструкции ГМДМС при 350° (I) и 500° (II):
 1 — M₂; 2 — D₃; 3 — D₄; 4 — D₅; 5 — M₂D₃; 6 — D₆; 7 — M₂D₄; 8 — D₇;
 9 — M₂D₅

при различных температурах. Аналогичные результаты были получены и в опытах с ампулами из кварца или молибденового стекла. Отсутствие специфического влияния материала ампул на состав и выходы продуктов деструкции показывает, очевидно, что возможное каталитическое действие стенок ампул на процесс деструкции олигомера в данном случае не имело места или было несущественно, и наблюдаемый состав продуктов обусловлен непосредственно термическим разложением исходного вещества.

Из табл. 2 прежде всего следует, что газообразные продукты деструкции олигомера состояли из водорода, метана и этилена. Этан, образование которого при термической деструкции полиметаллодиметилсилоксанов наблюдали в работе [4], в нашем случае обнаружен только в виде следов. Не было обнаружено и каких-либо других органических соединений. Хотя качественный состав газообразных продуктов с изменением температуры деструкции не менялся, соотношение между компонентами существенно зависело от этого фактора. При проведении деструкции олигомера при 350° среди газообразных продуктов преобладал этилен, содержание которого достигало 45 об. %, а содержание остальных двух соединений было примерно одинаковым. По мере повышения температуры деструкции относительное содержание водорода и этилена в газе понижалось, а метана, напротив, возрастало, так что на долю последнего в газообразных продуктах деструкции, проводившейся при 500°, приходилось около 80 об. %.

Более интересным оказался состав низкомолекулярных кремнийорганических продуктов термической деструкции рассматриваемого олигомера.

Среди них при проведении деструкции при 350—400° были найдены только силоксаны циклического строения с числом атомов кремния от 3 до 6, причем основными компонентами были гексаметилциклотрисилоксан и октаметилциклотетрасилоксан, суммарное содержание которых в кремнийорганических продуктах деструкции составляло 75—100% (см. табл. 2). Полученный результат хорошо согласуется с данными более ранних работ [5—8], в которых исследовали термическую деструкцию полидиметилсилоксанов с концевыми ОН-группами или полидиметилсилоксанов циклического строения и было показано, что в обоих этих случаях основными продуктами деструкции являются циклические трисилоксан и тетрасилоксан. Интересно также отметить, что определенный нами состав кремнийорганических продуктов деструкции ГМДМС при 400° практически

Таблица 2

Состав продуктов термической деструкции ГМДМС
(Продолжительность деструкции 5 час.)

Температура, °C	Степень деструкции, вес. %	Количество газообразных продуктов, моль/2	Состав газообразных продуктов, об. %			Состав летучих продуктов деструкции, вес. %								
			H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	M ₂ *	D ₃ **	D ₄	D ₅	M ₂ D ₃	D ₆	M ₂ D ₄	D ₇	M ₂ D ₅
350	1,3	0,004	23,0	30,0	47,0	—	65,3	35,3	—	—	—	—	—	—
400	7,2	0,018	20,6	47,0	32,0	—	45,6	30,5	10,2	—	13,4	—	—	—
450	50,0	0,095	12,0	30,0	9,8	0,2	14,1	47,5	19,9	2,7	7,8	2,9	2,4	2,5
500	61,3	1,700	13,5	76,0	11,5	0,4	14,8	49,5	18,0	2,2	6,4	2,1	2,2	3,0

* M — (CH₃)₂SiO^{1/2}; ** D — Si(CH₃)₂O.

количественно совпал с составом этих продуктов, найденным Вилькоком и др. [5], которые исследовали термическую деструкцию полидиметилсилоксана, полученного в результате полного гидролиза диметилдихлорсилана, при той же температуре, но в токе азота, т. е. в условиях быстрого вывода из реакционной зоны продуктов деструкции. Последний факт заставляет предположить, что вторичные реакции кремнийорганических продуктов при проведении деструкции олигомера при 350—400° не играют существенной роли.

Состав кремнийорганических продуктов деструкции олигомера при 450—500° отличался от рассмотренного выше как в качественном, так и количественном отношении (см. табл. 2). Это отличие, во-первых, заключалось в том, что в этом случае среди кремнийорганических продуктов обнаруживали силоксаны линейного строения с числом атомов кремния от 2 до 7, за исключением, октаметилтрисилоксана и декаметилтетрасилоксана, которые не были найдены ни в одном из опытов. Суммарное содержание силоксанов линейного строения в кремнийорганических продуктах деструкции составляло 8—10%. Второе отличие состава кремнийорганических продуктов деструкции при 450—500° от аналогичных продуктов деструкции при 350—400° состояло в заметном уменьшении содержания циклических трисилоксана и гексасилоксана (в 2—3 раза) и в столь же заметном увеличении содержания циклических тетрасилоксана и пентасилоксана (в 1,5—2 раза). Описанные данные указывают, по-видимому, что механизм термической деструкции ГМДМС при 450—500° отличен от механизма этого процесса, протекающего при 350—400° и что при повышенных температурах могут протекать вторичные процессы.

На рис. 2 представлены зависимости, показывающие характер изменения суммарных выходов газообразных и кремнийорганических продуктов деструкции олигомера с ростом температуры, при которой проводили деструкцию. Из рис. 2 и табл. 2 видно, что в интервале температур от 350 до

450° объем выделяющихся газообразных продуктов был мал ($4 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ мл/г) и возрастал при повышении температуры на каждые 50° примерно в 4—5 раз. При проведении деструкции при 500° объем газообразных продуктов возрастал уже до 2,0 мл/г, что в 17—20 раз больше объема газообразных продуктов, образующихся за то же время при проведении деструкции при 450°. Отсюда, вероятно, можно заключить, что процесс разрыва

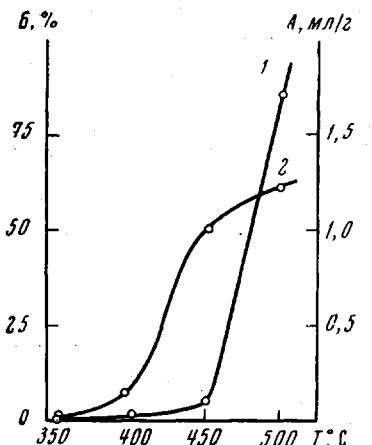


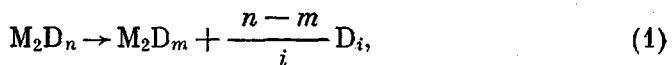
Рис. 2. Зависимость выходов газообразных (A) и жидких летучих (B) продуктов деструкции от температуры:

1 — газообразные продукты; 2 — летучие олигосилоксаны
фрагментов цепи олигомера, осколков, в результате чего вновь образуются достаточно высокомолекулярные и, вероятно, спиртовые силоксаны.

Полученный и описанный выше экспериментальный материал свидетельствует, что термическая деструкция ГМДМС при 350—500°, так же как и термическая деструкция высокомолекулярных полидиметилсилоксанов [5—8], сводится, в основном, к перегруппировке силоксановых связей, а связи Si—C в этом процессе затрагиваются в очень малой степени.

Привести точный и однозначный механизм перегруппировки силоксановых связей при термической деструкции олигомера на основании изложенных выше данных не представляется возможным, однако некоторые достаточно интересные выводы все-таки можно сделать.

Если принять, как это обычно делается, что ГМДМС состоит в основном из молекул линейного строения, то суммарный процесс перегруппировки силоксановых связей при деструкции олигомера в интервале температур 350—400° можно передать схемой:



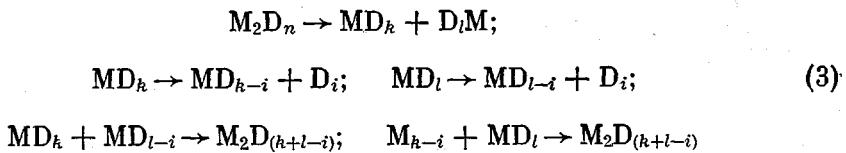
причем m должно быть ≥ 6 . Необходимость последнего условия вытекает непосредственно из того факта, что при проведении деструкции при отмеченных выше условиях среди продуктов реакции не было обнаружено силоксанов линейного строения с числом атомов кремния от 2 до 7.

Суммарный процесс (1), естественно, должен протекать в несколько стадий, причем в принципе здесь возможны два варианта. Согласно первому варианту образование циклосилоксана и более низкомолекулярной, чем исходная, линейной молекулы может происходить в одном элементарном акте, как это допускалось в работе [8], т. е. по уравнению:



Si—C связей в олигомере, ответственный за образование газообразных продуктов деструкции, особенно интенсивно начинает протекать при температурах выше 450°. Зависимость суммарного количества кремнийорганических продуктов от температуры деструкции носит несколько иной характер. В этом случае резкое возрастание выхода кремнийорганических продуктов деструкции (до 50 вес. % от исходного олигомера) наблюдали в интервале температур 350—450°, причем повышение температуры на 50° вызывало увеличение выхода этих продуктов в 6—7 раз. При дальнейшем росте температуры суммарный выход последних увеличивался незначительно (лишь на $\sim 10\%$). Такое резкое замедление деструкции при повышении температуры от 450 до 500° еще раз указывает, по-видимому, на то, что при этих температурах начинают интенсивно протекать вторичные процессы с участием образовавшихся фрагментов цепи олигомера, осколков, в результате чего вновь образуются достаточно высокомолекулярные и, вероятно, спиртовые силоксаны.

где $i = 3, 4, 5, 6$ и, может быть, 7. Согласно второму варианту можно допустить, что вначале происходит разрыв исходной молекулы олигомера и уже затем возникшие осколки будут деструктироваться с отщеплением низкомолекулярных циклосилоксанов и рекомбинировать между собой, образуя более низкомолекулярные, чем исходные, молекулы линейного силоксана, т. е. деструкция олигомера будет протекать по схеме:



и т. д.

Если справедлив первый из предложенных механизмов термической деструкции олигомера, то отмеченное выше условие $m \geq 6$ должно обозначать, что линейные силоксаны с числом атомов кремния меньше 11–12 при 350–400° неспособны деструктироваться с отщеплением низкомолекулярных циклосилоксанов по схеме (2). Если же деструкция олигомера протекает по второму механизму, то необходимо допустить, что в этих условиях не могут распадаться фрагменты силоксановых цепей с одной концевой триметилсилоксигруппой, содержащие от 4 до 6 атомов кремния.

При более высоких температурах (450–500°) рассмотренное выше ограничение, видимо, теряет свою силу. Вероятней всего, что в этом случае деструкция олигомера протекает по схеме (3), причем фрагменты силоксановых цепей с одной концевой триметилсилоксигруппой и с числом атомов кремния, равным 4–6, способны распадаться на соответствующий циклосилоксан и триметилсилоксигруппу, рекомбинация которых приводит к образованию гексаметилдисилоксана, находимого в небольших количествах среди кремнийорганических продуктов (см. табл. 2). Образование линейных силоксанов с числом атомов кремния 5–7 может быть обусловлено протеканием вторичных реакций термической перегруппировки гексаметилдисилоксана и соответствующих циклосилоксанов по общей схеме



где $i = 3, 4, 5$. Высказанные предположения очень хорошо объясняют факт отсутствия среди кремнийорганических продуктов деструкции октаметилтрисилоксана и декаметилтетрасилоксана. Если же допустить, что при деструкции олигомера при 450–500° «дробление» силоксановых цепей может протекать без всякого ограничения, то тогда следовало бы ожидать образования фрагментов типа MD и MD_2 , рекомбинация которых должна была бы приводить к образованию упомянутых силоксанов, что не наблюдается на опыте.

Необходимо, правда, подчеркнуть, что предложенное выше объяснение полученных результатов не является единственным возможным. Не исключается, что наблюдаемый состав кремнийорганических продуктов деструкции олигомера и характер его изменения с температурой пиролиза может быть обусловлен структурной неоднородностью исходного олигомера, в котором наряду с силоксановыми молекулами линейной структуры в принципе возможно присутствие силоксановых молекул циклического строения (с числом атомов Si более 7). Если это так, то можно допустить, что при 350–400° в основном деструктируются последние, а деструкция силоксановых молекул линейной структуры начинает протекать с заметной скоростью лишь при 450–500°. Эта точка зрения также может хорошо объяснить весь полученный экспериментальный материал. Поэтому для окончательного решения вопроса о механизме термической деструкции ГМДМС нужны дальнейшие систематические исследования в этой области.

В заключение следует сказать несколько слов о тех выводах, которые можно сделать при анализе данных о составе газообразных продуктов деструкции.

Соотношение водорода к углероду в газообразных продуктах (табл. 2) указывает на обогащение этих продуктов водородом, при этом тем в большей степени, чем выше была температура деструкции. Отсюда можно заключить, что в процессе деструкции в олигомере должны появляться спивки типа $-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Соответствующие расчеты показывают, что количество этих спивок должно быть заметным, хотя попытка подтвердить их наличие в олигомерах пока не увенчалась успехом.

Выходы

1. Изучен состав газообразных и низкомолекулярных кремнийорганических продуктов термической деструкции ω,ω' -гексаметилдиметилсилоxана, проводившейся в интервале температур 350—500°.

2. Показано, что газообразными продуктами во всех случаях являются водород, метан и этилен. Этан и другие органические соединения в газовой фазе в заметных количествах обнаружены не были, за исключением отдельных опытов, в которых было отмечено присутствие следов этана.

3. Среди кремнийорганических продуктов деструкции при 350—400° были найдены только силоксаны циклического строения с числом атомов кремния от 3 до 6. При более высоких температурах деструкции наряду с ними наблюдалось образование силоксанов линейного строения с числом атомов кремния от 2 до 7 (за исключением октаметилтриксилоксана и декаметилтетрасилоксана).

4. На основании полученных данных высказаны соображения о возможном механизме термической деструкции исследованного олигомера.

Поступила в редакцию
3 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
2. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски, Силиконы, Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Б. М. Лускина, В. Д. Меркулов, Н. А. Паламарчук, С. В. Сявицкий, Г. Н. Туркельтауб, Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, 1967, вып. VII, стр. 112.
4. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, Высокомолек. соед., 8, 1226, 1966.
5. W. Patnode, D. E. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
6. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, С. Р. Рафиков, В. В. Родэ, Высокомолек. соед., 8, 2134, 1968.
7. M. J. Hunter, J. E. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, J. Amer. Chem. Soc., 68, 667, 1946.
8. М. А. Верхотин, Диссертация, 1967.

THE INVESTIGATION OF LOW-MOLECULAR PRODUCTS OF THERMAL DEGRADATION OF ω, ω' -HEXAMETHYLOLIGODIMETHYLSILOXANE
*M. V. Sobolevskiy, I. I. Skorokhodov, V. E. Ditsent, L. V. Sobolevskaya,
B. M. Ffimova*

Summary

The constitution of gaseous and low-molecular products of thermal degradation of ω, ω' -hexamethyloligodimethylsiloxane in the temperature range of 350—500°C and static conditions has been investigated. The gaseous products consist of H_2 , CH_4 , C_2H_4 in all cases. The siloxanes of cyclic structure and a number of atoms Si from 3 to 6 have been only found among the silicoorganic products of destruction at 350—400°C. The siloxanes of linear structure with number of Si atoms from 2 to 7 has been formed at higher temperature (except octamethyltrisiloxane and decamethyltetrasiloxane). The experimental data allow to propose the probable mechanism of thermal degradation of the investigated oligomers.