

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
 $\alpha$ ,  $\omega$ -ГЕКСАМЕТИЛДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ РАЗЛИЧНОГО  
 МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА**

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

Ранее [1] были приведены данные об основных направлениях термической деструкции  $\alpha$ ,  $\omega$ -гексаметилдиметилсилоксана со среднечисленным молекулярным весом  $M_n = 2500$  (жидкость ПМС-25). Представлялось интересным рассмотреть вопрос о влиянии степени полимеризации олигодиметилсилоксанов на характер их термической деструкции.

С этой целью в настоящей работе были изучены газообразные и низкомолекулярные кремнийорганические продукты термической деструкции ряда более высокомолекулярных  $\alpha$ ,  $\omega$ -гексаметилдиметилсилоксанов, а именно, выпускаемых серийно жидкостей ПМС-50, -100, -400 и -1000. Некоторые характеристики этих жидкостей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика  $\alpha$ ,  $\omega$ -гексаметилдиметилсилоксанов

Марка жидкости	$M$	Степень полимеризации	Плотность при 20°, $g/cm^3$	Вязкость при 20°, сст
ПМС-50	2970	38	0,9735	50
ПМС-100	3410	45	0,9750	100
ПМС-400	5700	75	0,9775	400
ПМС-1000	7960	105	0,9760	1000

Методики проведения термической деструкции и анализа продуктов аналогичны использованным в [1]. Опыты проводили в интервале температур 400–500°, время термостатирования 5 час. Полученные результаты приведены в табл. 2, из которой следует, что степень деструкции исследовавшихся соединений примерно одинакова и сходным образом менялась при повышении температуры опыта. При 400° степень деструкции после 5 час. термостатирования составила в среднем 6,4–11,4%, а при 500° возрастила до 42–53%. Среди газообразных продуктов деструкции, во всех случаях были найдены водород, метан и этилен. В интервале температур 400–450° суммарное количество газообразных продуктов не превышало 0,34  $cm^3/g$ , причем в газовой фазе наблюдали относительно высокое содержание водорода. При 500° скорость выделения газообразных продуктов увеличивалась в 5–10 раз, и количество образующегося газа достигало 1,5–2,7  $cm^3/g$ , причем газ в основном состоял уже из метана, на долю которого приходилось, как правило, свыше 80 об. %. Относительное содержание этилена в газообразных продуктах деструкции достигало максимально ~8 об. % и несколько понижалось с повышением температуры.

Главным направлением деструкции исследованных соединений, как это следует из представленных данных, является образование низкомолекулярных кремнийорганических соединений. При температуре опыта 400° среди кремнийорганических продуктов были найдены только силоксаны циклического строения с числом атомов кремния от 3 до 7, причем основными компонентами являлись гексаметилциклотрисилоксан и октаметилциклотрасилоксан, на долю которых приходилось около 85 вес. %. Содержание более высокомолекулярных циклосилоксанов понижалось с увеличением

Таблица 2

## Степень и продукты термической деструкции олигодиметилсилоксанов

Марка жидкости	Температура, °С	Степень деструкции, вес. %	Количество газообразных продуктов, см <sup>3</sup> /г	Состав газообразных продуктов, об. %			Состав кремнийорганических продуктов деструкции *, вес. %								Мол. вес остатка после деструкции	
				H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	M <sub>2</sub> D <sub>3</sub>	D <sub>6</sub>	M <sub>2</sub> D <sub>4</sub>	D <sub>7</sub>	M <sub>2</sub> D <sub>5</sub>	D <sub>8</sub>	
ПМС-50	400	8,6	0,024	43,95	56,05	—	40,6	43,0	9,5	—	4,6	—	2,3	—	—	2180
	450	22,1	0,270	48,25	43,95	7,73	22,0	39,2	15,0	1,3	9,5	1,8	5,0	2,2	1,8	910
	500	42,2	2,700	12,65	83,55	3,31	15,4	45,0	19,3	2,1	5,2	2,6	2,8	2,1	1,9	540
ПМС-100	400	6,4	0,101	78,05	16,45	4,60	42,2	42,5	9,4	—	3,1	—	2,0	—	—	2140
	450	23,9	0,290	61,10	37,35	1,12	23,4	48,3	13,8	—	10,4	—	3,3	—	0,8	1390
	500	53,3	1,510	38,70	57,85	2,84	18,4	48,2	22,3	0,6	4,9	0,6	1,9	0,8	0,9	560
ПМС-400	400	6,4	0,049	31,15	68,70	—	42,3	43,7	9,4	—	3,1	—	1,6	—	—	2820
	450	24,2	0,125	37,10	60,05	2,08	23,1	48,6	13,6	—	10,5	—	3,3	—	1,0	1480
	500	53,7	1,160	13,45	83,15	2,93	18,6	47,6	23,1	0,4	6,5	0,4	1,7	0,2	1,4	560
ПМС-1000	400	11,4	0,067	31,50	63,00	5,00	37,5	48,2	12,3	—	0,2	—	0,2	—	—	2740
	450	39,3	0,340	42,55	55,35	1,37	18,1	50,5	20,6	—	7,9	—	2,5	—	0,8	1030
	500	49,9	2,340	12,00	85,30	2,57	16,6	50,5	23,3	—	6,8	—	2,0	—	0,8	610

\* М = (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiO<sub>6-n</sub>; Д = (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiO. Кроме приведенных в табл. 2 кремнийорганических продуктов обнаружено по 0,2 вес. % гексаметилдисилоксана для всех жидкостей при 500°; M<sub>2</sub>D<sub>2</sub> для ПМС-50 при 450 (2,2%) и 500° (1,6%); для ПМС-100 при 500° (0,6%); Д<sub>6</sub> — для ПМС-50 (1,6%) и ПМС-100 (0,8%) при 500°.

размера цикла. При проведении деструкции при 500° количество образующегося циклотрисилоксана уменьшалось примерно в 2–3 раза, а содержание остальных циклосилоксанов, напротив, увеличивалось.

При 450–500° среди кремнийорганических продуктов обнаружены также силоксаны линейного строения, суммарное количество которых тем меньше, чем выше степень полимеризации исходного олигомера. Характерно, что октаметилтрисилоксан и декаметилтетрасилоксан в сколько-нибудь заметных количествах найдены не были, как и в случае опытов с жидкостью ПМС-25 [1].

Из табл. 2 следует также, что с повышением температуры молекулярные веса остающихся после деструкции олигомеров закономерно уменьшались и после 5 час. нагревания при 500° независимо от исходной степени полимеризации олигомеров составляли 550–600.

Сопоставление рассмотренных выше данных для жидкостей ПМС-50 – ПМС-1000 с ранее полученными для жидкости ПМС-25 [1] показывает, что каких-либо существенных различий в скорости и характере термической деструкции всех этих олигомеров не наблюдается. Этот факт хорошо согласуется с ранее высказанным предположением [2] о том, что влияние длины силоксановой молекулы на ее термостабильность постепенно ослабевает и исчезает вообще при достаточном увеличении длины силоксановой цепи.

Такое поведение α, ω-гексаметилдиметилсилоксанов с достаточно высокой степенью полимеризации можно понять, если допустить, что главный процесс при их деструкции — перегруппировка силоксановых связей с образованием циклосилоксанов — происходит через одни и те же промежуточные комплексы, на реакционную способность которых длина силоксановой цепи не оказывает существенного влияния.

Поступила в редакцию  
9 XI 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, В. Е. Дицент, Л. В. Соболевская, В. М. Ефимова, Высокомолек. соед., А11, 1109, 1969.
2. М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, В. Е. Дицент, Л. В. Соболевская, Высокомолек. соед., А12, 2714, 1970.