

УДК 541.64:536.4:547.1.128

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОЛИГОМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

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

Исследован характер термических превращений 1,1-диметил-1,1,3,3-тетрафенилдисилоксана, 1,3,5- trimетил-1,1,3,5,5-пентафенилтрисилоксана и 1,3,5,7-тетраметил-1,1,3,5,7,7-гексафенилтетрасилоксана в интервале температур 425–500°. Установлен состав газообразных и кремнийорганических низкомолекулярных продуктов циролиза указанных соединений, а также природа образующихся нерастворимых полимеров. На основании полученных данных намечена схема основных химических процессов, имеющих место при термических превращениях олигометилфенилсилоксанов, учитывающая специфическое влияние фенильных радикалов у атомов кремния.

В последнее время индивидуальные олигоорганосилоксаны стали находить широкое применение в различных областях техники. В связи с этим резко повысился интерес к изучению их свойств и в первую очередь их поведения при повышенных температурах.

В настоящей статье рассматриваются результаты, полученные при исследовании характера термических превращений олигометилфенилсилоксанов, а именно 1,3-диметил-1,1,3,3-тетрафенилдисилоксана ( $M_2''$ ), 1,3,5-trиметил-1,1,3,5,5-пентафенилтрисилоксана ( $M_2''D'$ ) и 1,3,5,7-тетраметил-1,1,3,5,7,7-гексафенилтетрасилоксана ( $M_2''D_2''$ ).

### Экспериментальная часть

Исследованные соединения были получены путем гетерофункциональной конденсации метилдифенилсиланола с метилдифенилхлорсиланом в случае  $M_2''$ , с метилфенилдихлорсиланом для  $M_2''D'$  и с 1,3-дихлор-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксаном при синтезе  $M_2''D_2''$  в присутствии акцептора хлористого водорода, как описано в [1, 2]. Выделение соединений из реакционной смеси проводили на специальной ректификационной колонке. Согласно данным хроматографического анализа, чистота полученных образцов во всех случаях была не ниже 99%.

Пиролиз соединений осуществляли в интервале температур 425–500° в запаянных ампулах из стекла «пирекс» объемом ~20 см<sup>3</sup>, в которые загружали по 1 ммоль вещества. Использование таких ампул, как было показано в [3], не оказывало специфического влияния на процесс термических превращений олигомерных силоксанов. Перед запайкой ампул образцы подвергали дополнительной вакуумной очистке подобно тому, как это делали ранее при исследовании олигодиметилсилоксанов [3]. Термостатирование ампул проводили в графитовом блоке, температуру которого поддерживали во время опыта с точностью ±0,2°. Продолжительность прогрева ампул составляла 3 часа.

Состав образующихся газообразных продуктов термических превращений олигометилфенилсилоксанов определяли на масс-спектрометре МХ-1303; низкомолекулярных кремнийорганических продуктов – на хроматографе ЛХМ-7А (длина колонки 1 м, неподвижная фаза – силиконовое масло ПФМС-6, нанесенное в количестве 8,8% на диатомит марки ИНЗ-600, газ-носитель – гелий, скорость газа – 150 см<sup>3</sup>/мин). Продукты термолиза соединений  $M_2''$  и  $M_2''D'$  анализировали в изотермическом режиме при температуре колонки и детектора 300°. При анализе продуктов термолиза соединения  $M_2''D_2''$  применяли программированный подъем температуры колонки от 250 до 350° со скоростью 10 град/мин. Для установления природы твердых полимерных продуктов циролиза, которые образовывались преимущественно при 500°, использовали ИК-спектроскопию и элементный анализ.

## Результаты и их обсуждение

Данные по устойчивости и основным направлениям термических превращений изученных олигометилфенилсилоксанов представлены в табл. 1. Там же для сравнения приведены аналогичные данные для соответствующих олигодиметилсилоксанов, взятые из работы [3].

Из таблицы видно, что термическая стойкость олигометилфенилсилоксанов, как и олигодиметилсилоксанов, закономерно снижается по мере удлинения силоксановой цепи. Так, например, степень превращения соединения  $M_2''$  при  $475^\circ$  после 3 час. прогрева составляет  $\sim 40\%$ ,  $M_2''D'$  —  $\sim 84\%$ , а  $M_2''D_2'$  при этих условиях испытывает практически полное превращение.

Таблица 1

**Основные направления термических превращений олигометилфенилсилоксанов**

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	Степень превращения, вес. %	Продукты термического превращения, вес. %			
			газообразные	хроматографируемые	некроматографируемые	нерасторовимые
$M_2''$	425	0,75	0,07	0,69	—	—
	450	10,18	0,15	9,99	—	—
	475	40,11	0,65	39,46	—	—
	500	97,00	9,39	22,60	8,04	56,97
$M_2$	400	1,20	—	1,00	—	—
	450	2,20	—	1,60	—	—
	500	4,80	—	4,40	—	—
$M_2''D'$	425	2,26	0,06	2,20	—	—
	450	20,50	0,15	19,02	—	—
	475	83,90	0,72	29,28	53,90	—
	500	99,30	9,62	7,60	2,08	80,00
$M_2D$	400	3,20	—	2,60	—	—
	450	7,20	—	7,00	—	—
	500	17,10	—	17,20	—	—
$M_2''D_2'$	425	6,04	0,03	6,01	—	—
	450	47,30	0,18	15,39	31,73	—
	475	99,29	0,36	5,76	83,67	9,50
	500	100,00	12,44	3,69	1,99	81,88
$M_2D_2$	400	1,20	—	0,70	—	—
	450	10,40	—	9,60	—	—
	500	22,60	—	21,70	—	—

Термическая стабильность олигометилфенилсилоксанов при температурах выше  $400^\circ$  оказывается меньше, чем термическая стабильность олигодиметилсилоксанов, причем для первой группы соединений характерна также более резкая зависимость степени превращения от температуры по сравнению с олигодиметилсилоксанами. Если в первом случае при повышении температуры пиролиза от  $400$  до  $500^\circ$  степени превращения возрастают практически от  $0$  до  $100\%$ , то во втором случае при аналогичном повышении температуры степень превращения даже наименее стойкого из рассматриваемых олигодиметилсилоксанов — декаметилтетрасилоксана — увеличивается всего до  $23\%$ .

Термическое превращение  $M_2''$  в интервале температур  $425$ — $475^\circ$  сопровождается образованием низкомолекулярных кремнийорганических соединений и небольшого количества газообразных продуктов. При переходе к  $500^\circ$  картина существенно меняется. В этом случае резко возрастает количество газообразных продуктов, заметно снижается количество низкомолекулярных кремнийорганических продуктов и наблюдается образование высокомолекулярных кремнийорганических жидких и нерастворимых по-

лимеров с преобладанием последних. Сходным образом протекает и пиролиз  $M_2''D'$  и  $M_2''D_2'$ . Однако указанное выше изменение в направлении процесса в этих случаях отмечается при более низких температурах в хорошем соответствии с понижением термической стойкости рассматриваемых соединений. Так, образование значительных количеств высокомолекулярных кремнийорганических жидких продуктов при пиролизе  $M_2''D'$  наблюдается при  $475^\circ$ . При пиролизе  $M_2''D_2'$  появление этих продуктов отмечено уже при  $450^\circ$ , а образование кремнийорганических нерастворимых продуктов — при  $475^\circ$  (табл. 1).

Интересно отметить, что во всех исследованных случаях образование высокомолекулярных жидких продуктов совпадает с резким увеличением степени превращения исходных веществ и уменьшением относительных

Таблица 2  
Состав газообразных продуктов пиролиза  
олигометилфенилсилооксанов

Соединение	Темпера- тура, $^\circ\text{C}$	Состав газа, мол. %			
		$\text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$
$M_2''$	425	28,6	71,4	—	—
	450	44,4	55,6	—	—
	475	67,1	32,7	—	—
	500	33,5	64,4	2,1	—
$M_2''D'$	425	30,2	69,8	—	—
	450	69,5	23,3	4,2	3,0
	475	81,6	14,3	3,2	0,9
	500	35,2	61,3	3,2	0,3
$M_2''D_2'$	425	24,3	75,7	—	—
	450	71,3	25,0	2,3	1,4
	475	87,1	8,4	4,3	0,2
	500	26,6	72,4	0,6	0,04

выходов низкомолекулярных соединений. Появление в продуктах пиролиза значительных количеств нерастворимых полимеров сопровождается значительным увеличением относительных выходов газообразных продуктов и резким уменьшением выходов низко- и высокомолекулярных жидких продуктов. Это дает основание предположить, что в интервале  $450-475^\circ$  механизм пиролиза олигометилфенилсилооксанов претерпевает изменение в отличие от олигодиметилсилооксанов, где этого не происходит. При температурах  $\sim 425-475^\circ$  основным направлением термического превращения олигометилфенилсилооксанов, как и в случае олигодиметилсилооксанов, следует считать процессы перегруппировки, приводящие к образованию низко- и высокомолекулярных кремнийорганических соединений. При более высоких температурах начинают, по-видимому, преобладать процессы отрыва от атомов кремния органических радикалов, что обусловливает образование главным образом нерастворимых полимеров за счет сшивания низко- и высокомолекулярных продуктов термолиза.

Дальнейшие сведения о процессах, имеющих место при термолизе олигометилфенилсилооксанов, можно получить при рассмотрении природы образующихся продуктов.

Из табл. 2 видно, что основными компонентами газообразных продуктов в изученном интервале температур являются водород и бензол. При повышенных температурах кроме них среди газообразных продуктов обнаруживали также небольшие количества метана и этилена. На основании этих данных можно заключить, что отрыв от атома кремния фенильных радикалов при  $425-500^\circ$  должен протекать значительно легче, чем отрыв метильных радикалов. Это хорошо согласуется с имеющимися в литературе

данными [4—6]. Интересен характер изменения относительных количеств основных компонентов газовой фазы, который во всех трех случаях оказался одинаковым. При 425° отмечается преобладание бензола; при 450—475° количество образующегося водорода превосходит количество образующегося бензола, однако при температуре 500° вновь наблюдается преобладание бензола.

В табл. 3 представлены результаты хроматографического анализа низкомолекулярных кремнийорганических продуктов, образующихся при тер-

Таблица 3

**Хроматографический анализ низкомолекулярных кремнийорганических продуктов пиролиза олигометилфенилсиликсанов**

Соединение	T, °C	Кремнийорганические продукты, вес. %							
		[MΦSiO] <sub>3</sub> * <sub>чис</sub>	[MΦSiO] <sub>3</sub> -транс	x <sub>1</sub>	[Φ <sub>2</sub> MSi] <sub>2</sub> O	[MΦSiO] <sub>4</sub> , изомер I	[MΦSiO] <sub>4</sub> , изомер II	[Φ <sub>2</sub> MSiO] <sub>2</sub> SiMΦ	[Φ <sub>2</sub> MSiOSiMΦ] <sub>2</sub> O
<b>M<sub>2</sub>"</b>	425	0,28	0,13	0,13	99,25	—	—	0,15	—
	450	2,00	2,35	2,39	89,82	2,10	—	1,15	—
	475	5,19	12,10	12,10	59,89	6,51	2,91	0,65	—
	500	2,10	5,10	11,40	3,00	2,20	1,80	—	—
<b>M<sub>2</sub>"Д'</b>	425	0,18	0,14	—	0,77	0,58	0,53	97,74	—
	450	1,60	1,80	—	10,60	2,90	2,12	79,50	—
	475	3,19	2,89	4,95	5,40	4,32	5,05	16,10	—
	500	1,20	1,10	2,70	0,70	1,50	—	0,70	0,40
<b>M<sub>2</sub>"Д'<sub>2</sub>'</b>	425	0,51	0,68	—	0,73	0,56	0,54	2,99	93,96
	450	0,67	0,56	0,56	1,41	1,88	1,47	8,84	52,70
	475	0,90	0,90	1,34	0,44	0,66	0,75	0,77	0,71
	500	0,86	0,76	1,78	0,17	0,12	—	—	—

\* М — CH<sub>3</sub>; Φ — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; x<sub>1</sub> и x<sub>2</sub> — неидентифицированные соединения.

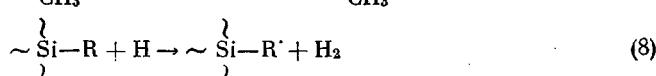
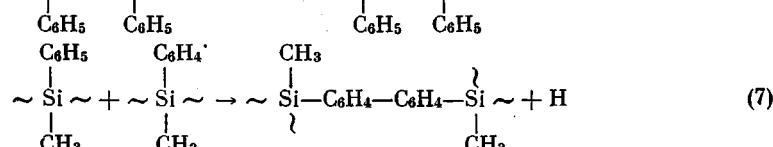
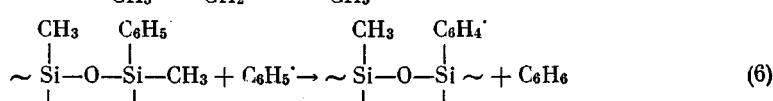
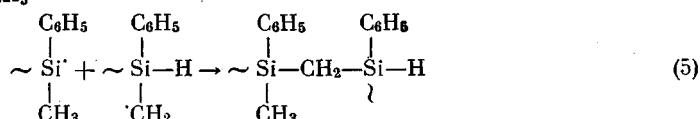
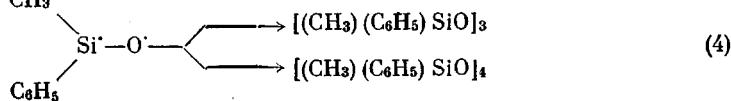
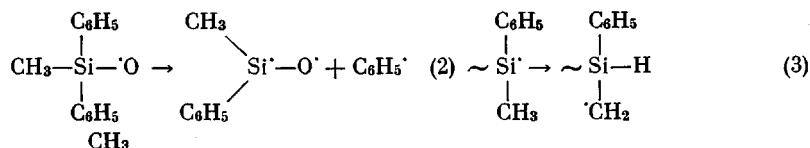
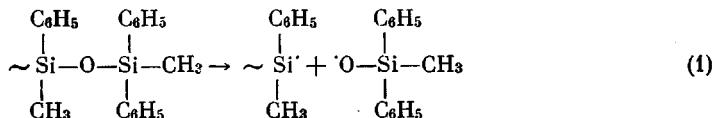
мических превращениях олигометилфенилсиликсанов. Соединения расположены в таблице в порядке увеличения времени их выхода из хроматографической колонки. Полную идентификацию пиков на хроматограммах осуществить не удалось. Однако даже на основании приведенных данных можно видеть, что термические превращения олигометилфенилсиликсанов сопровождаются в основном образованием метилфенилцикlosиликсанов. В этом отношении рассматриваемые соединения также существенно отличаются от аналогичных олигодиметилсиликсанов, процессы перегруппировки при термолизе которых приводят главным образом к образованию линейных силоксанов [3].

Рассмотрение ИК-спектров нерастворимых продуктов, образующихся при пиролизе олигометилфенилсиликсанов, показывает, что в них присутствуют полосы поглощения в области 2860, 2140 и 840—860 см<sup>-1</sup>, которые могут быть приписаны колебаниям метиленовой группы, связи Si—H и колебаниям в дизамещенном бензольном кольце соответственно [7]. Эти данные подтверждают предположение о том, что образование нерастворимых полимеров происходит в основном за счет возникновения между молекулами метиленовых и фениленовых спивок.

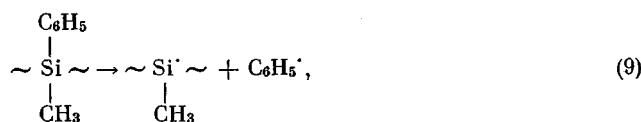
Совокупность разобранных выше экспериментальных данных отчетливо показывает различия в поведении при повышенных температурах олигометилфенилсиликсанов и олигодиметилсиликсанов, которые, несомненно, обусловлены наличием фенильных заместителей в составе молекул первых соединений.

Образование при пиролизе олигометилфенилсиликсанов в интервале температур 425–475°, главным образом метилфенилциклоисиксанов, позволяет, по-видимому, считать, что в этом интервале температур наиболее существенными процессами являются процессы разрыва силоксановых связей, вслед за которыми протекают реакции распада, перегруппировки и рекомбинации радикалов, образовавшихся в результате первичного процесса.

В общем виде эти реакции можно записать так:



При более высоких температурах (475–500°), помимо реакций (1)–(8), значительную роль в пиролизе начинает играть процесс непосредственного отрыва фенильных групп от атомов кремния



который должен сопровождаться процессом перегруппировки образующихся радикалов



аналогичным перегруппировке (3), а также интенсивным образованием радикалов, приведенных в уравнении (6), при реакциях взаимодействия свободных фенильных радикалов с различными молекулами. В результате этого в реакционной зоне должна образовываться повышенная концентра-

ция различного рода макрорадикалов, рекомбинация которых, по-видимому, и приводит к появлению в продуктах термолиза нерастворимых, пространственно сшитых полимеров.

В заключение отметим, что при пиролизе 1,1'-диметил-1,1',3,3'-тетрафенилдисилоксана и его гомологов могут протекать и реакции перегруппировки силоксановых связей, ранее постулированные для объяснения результатов, полученных при исследовании термических превращений олигодиметилсилоксанов [3]. Однако предложенная схема реакций, которая учитывает специфическое влияние фенильных заместителей у атомов кремния на основные направления термических превращений  $\alpha,\omega$ -метилдифенилолигометилфенилсилоксанов, представляется более вероятной.

Поступила в редакцию  
10 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. H. Daut, J. E. Hyde, J. Amer. Chem. Soc., 74, 386, 1952.
2. Пат. США, 2890234, 1957.
3. М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, В. Е. Дицент, Л. В. Соболевская, Г. М. Моисеева, Высокомолек. соед. А12, 2714, 1970.
4. Б. Н. Долгов, В. Н. Ипатьев, Вег., 62, 1220, 1928.
5. Б. Н. Долгов, В. Н. Ипатьев, ЖРФХО, 63, 5, 1935.
6. D. F. Helm, E. Mack, J. Amer. Chem. Soc., 59, 60, 1937.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.