

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

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

Полиметилфенилсилоксановые (ПМФС) жидкости находят все более широкое применение в качестве основ высокотемпературных консистентных смазок, теплоносителей, масел для диффузионных насосов и т. д. В связи с этим исследование их превращений при повышенных температурах представляет не только научный, но и значительный практический интерес. До настоящего времени основное внимание уделялось изучению термоокислительных превращений ПМФС-жидкостей [1—3]. Сведений об их термических превращениях в литературе значительно меньше, хотя можно полагать, что процессы чисто термических превращений должны играть существенную роль и при окислении этих соединений, особенно при повышенных температурах.

Таблица 1
Характеристика ПМФС-жидкостей

Жидкость	M_n	Состав жидкости, вес. %				Мольное соотношение Д:Д'	$\eta_{ccm}^{20^\circ}$
		М	Д	Д'	Т		
I	1200	6,5	77,0	16,5	—	8,6:1,0	26
II	2300	2,0	37,0	61,0	—	1,1:1,0	220
III	1400	7,5	3,0	86	3,5	1,0:16,6	600

П р и м е ч а н и е. М — $(CH_3)_3SiO_{0,5}$, Д — $(CH_3)_2SiO$, Д' — $(CH_3)(C_6H_5)SiO$,
Т — $(CH_3)SiO_{1,5}$.

В настоящей работе проведено сравнительное изучение термической стойкости и направленности термических превращений трех ПМФС-жидкостей с концевыми триметилсилоксигруппами, отличающихся, как это видно из табл. 1, соотношением диметил- и метилфенилсилоксановых звеньев. Во взятой для исследования малофенилированной жидкости I указанное соотношение составляло 9 : 1, в среднефенилированной жидкости II было близко к 1 : 1, а в сильнофенилированной жидкости III равнялось 1 : 17. Отсутствие гидроксильных групп в исследованных жидкостях проверено по методике [4].

Прогрев жидкостей (в количестве 1 г) проводили в интервале температур 400—500° в ампулах из стекла «пирекс» объемом 20 см³ подобно тому, как это делали в работе [5]. Продолжительность прогрева при всех температурах составляла 5 час. Степень превращения жидкостей оценивали по суммарному количеству образующихся кремний-органических низкомолекулярных и твердых нерастворимых продуктов. Состав и количество низкомолекулярных продуктов определяли по результатам газохроматографического анализа, проводившегося по методике [6]. Количество нерастворимых продуктов определяли весовым методом после экстракции бензолом растворимых компонентов.

Полученные данные по термической стойкости исследовавшихся ПМФС-жидкостей и направленности их термических превращений при различных температурах представлены в табл. 2, в которой для сравнения приведены также соответствующие данные для полидиметилсилоксановой жидкости ПМС-50, заимствованные из работы [7].

Из рассмотрения этих данных следует, что введение в полидиметилсилоксаны метилфенилсилокси-звеньев при температурах выше 400° снижает их термическую стойкость, причем тем сильнее, чем выше содержание введенных метилфенилсилокси-звеньев. Правда, в интервале тем-

Таблица 2

Степень и продукты термических превращений ПМФС-жидкостей

Жидкость	T, °C	Степень превращения, вес. %	Продукты термического превращения, вес. %		
			газообразные, см ³ /г	низкомолекулярные кремний-органические	твердые нерастворимые
				вес. %	
ПМС-50	400	8,6	0,02	8,6	Следы
	450	22,1	0,3	22,1	
	500	42,1	2,7	42,2	
	400	16,9	0,6	16,9	
	450	30,3	1,3	30,8	
	500	56,1	10,9	56,1	
I	400	17,6	0,3	17,6	65,7
	450	27,8	2,6	27,8	
	500	80,5	18,7	14,8	
II	400	20,1	0,5	20,1	87,0
	450	32,6	4,7	32,6	
	500	94,0	30,6	7,1	
III	400	20,1	0,5	20,1	
	450	32,6	4,7	32,6	
	500	94,0	30,6	7,1	

ператур 400—450° эта закономерность проявляется не очень четко, однако при температуре 500° пропорциональность между степенью превращения и содержанием в жидкости метилфенилсилокси-звеньев уже вполне очевидна.

При температурах 400—450° преобладающим направлением термических превращений метилфенилсилоксановых жидкостей, как и полидиметилсилоксановых, является процесс деполимеризации силоксановых цепей, приводящий к образованию в основном диоргансилоксанов с числом атомов кремния от 3 до 6 (табл. 3). В случае жидкости I этими циклами являются диметилциклосилоксаны (60—70%) и циклосилоксаны, содержащие лишь одно метилфенилсилокси-звено (25—30%), в случае жидкости II основная доля (до 70%) приходится на циклосилоксаны, содержащие одно или два метилфенилсилокси-звена, хотя среди продуктов в заметных количествах присутствуют также диметилциклосилоксаны и метилфенилциклосилоксаны; в случае жидкости III главным образом образуются метилфенилциклосилоксаны (50—75%) наряду с которыми в небольших количествах присутствуют циклосилоксаны, содержащие то или иное количество диметилсилокси-звеньев.

Малофенилированная жидкость I сохраняет описанный характер термических превращений и при температуре 500°. В отличие от нее направленность термических превращений средне- и сильнофенилированных жидкостей II и III при этой температуре резко меняется. Основным направлением термических превращений этих жидкостей в указанных условиях становится процесс структурирования (спивания) исходных полиметилфенилсилоксанов до твердых нерастворимых полимеров. Соответственно этому наблюдается существенное уменьшение количества диоргансилоксанов, образующихся при деполимеризации силоксановых цепей (табл. 2). Интересно отметить, что изменение характера термических превращений жидкостей II и III при 500° отражается и на составе образующихся диоргансилоксанов: в их смеси заметно снижается доля метилфенилциклосилоксанов и циклосилоксанов с высоким содержанием метилфенилсилокси-звеньев и повышается доля циклосилоксанов, содержащих повышенное число диметилсилокси-звеньев. Другими словами, в этих усло-

Таблица 3

Состав силоксанов, образующихся при термических превращениях ПМФС-жидкостей

Жидкость	T, °C	Продукты деструкции, отн. %				
		M ₂ D _n (n=0,3 и 4)	D _n	D _n D'	D _n D' ₁ (n=1—4)	D _n D' ₂ (n=1 и 2)
I	400	6,5	58,0 ^a	35,5 ^r		
	450	8,5	62,5 ^a	29,0 ^r		
	500	4,3	68,8 ^a	26,9 ^r		
II	400		17,6 ^b	35,2 ^d	30,1	13,1
	450		15,5 ^b	29,2 ^d	39,5	13,3
	500		—	51,0 ^d	39,2	6,0
III	400		2,9 ^b	1,0 ^d	3,9	15,5
	450		3,7 ^b	4,8 ^d	11,9	25,1
	500		—	22,0 ^d	33,0	30,0

П р и м е ч а н и е. a — n=3—6, b — n=3—5, в — n=3, г — n=2—4, д — n=2—6,
e — n=3, 4, з — n=3—5.

виях низкомолекулярные кремнийорганические продукты термических превращений ПМФС-жидкостей обогащаются диметилсилокси-звеньями, а твердые нерастворимые полимеры соответственно — метилфенилсилокси-звеньями.

Это обстоятельство еще раз свидетельствует о том, что образование твердых нерастворимых полимеров происходит в основном за счет процессов с участием фенилсилоксановых группировок, приводящих к образованию сшивок.

Заканчивая рассмотрение полученных экспериментальных результатов, укажем, что термические превращения всех исследовавшихся жидкостей при температурах 400—500° сопровождаются выделением газообразных продуктов, состоящих из водорода, бензола и метана.

При сходных условиях по мере возрастания в жидкости содержания метилфенилсилокси-звеньев наблюдается увеличение интенсивности общего газовыделения (табл. 2) и обогащение газовой фазы водородом и бензолом (табл. 4). При увеличении температуры термических превращений относительные количества водорода в газе возрастают, а бензола и метана снижаются. Так что при 500° газ на 80—90% состоит из водорода (табл. 4). Интересно отметить, что соотношение H₂ : CH₄ в газообразных продуктах в случае фенилированных жидкостей существенно выше, чем в случае

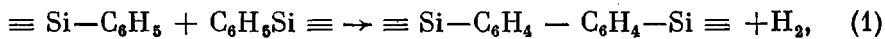
Таблица 4

Состав газообразных продуктов пиролиза ПМФС-жидкостей

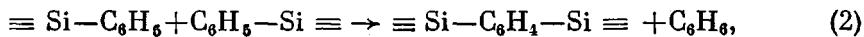
Жидкость	T, °C	Состав газообразных продуктов, об. %		
		H ₂	CH ₄	C ₆ H ₆
I	400	25,0	58,4	16,4
	450	74,3	13,1	12,6
	500	80,6	11,4	8,0
II	400	73,4	8,3	18,3
	450	84,0	6,3	9,7
	500	91,0	4,1	4,9
III	400	64,2	7,2	28,6
	450	80,0	3,4	16,6
	500	89,4	4,2	6,4

олигодиметилсилоксанов [7]. Это подтверждает ранее установленный факт [1], что введение в олигодиметилсилоксаны фенильных заместителей приводит к стабилизации метильных радикалов в силоксановой цепи.

Обнаруженные и описанные выше особенности поведения ПМФС-жидкостей при повышенных температурах (меньшая по сравнению с полидиметилсилоксантами термическая стойкость, преобладание при температурах в области 500° процессов структурирования и т. д.) ранее в той или иной форме отмечались в ряде работ, в которых исследовали термические превращения 1,3-диметил-1,1,3,3-тетрафенилдисилоксана и его гомологов [6], диметилциклотрисилоксанов с метилфенил- и дифенилсилокси-звеньями [8], метилфенилсилоксанового эластомера [9] и полифенилсилеквиксана [10]. Таким образом, можно, по-видимому, считать, что отмеченные выше особенности термических превращений полиметилфенилсилоксанов характерны для всех типов этих соединений независимо от их структуры, степени полимеризации и расположения фенильных заместителей в молекуле и обусловливаются свойствами фенилсилоксовых группировок. В частности, склонность метилфенилсилоксанов к структурированию до твердых нерастворимых полимеров при температурах порядка 500° и выше можно объяснить относительной легкостью протекания реакции между фенилсилоксанными группировками



приводящей к элиминированию водорода и образованию дифениленовых спивок и аналогичной основной реакции крекинга бензола [11], и реакции



приводящей к элиминированию бензола и образованию фениленовых спивок.

Судя по составу газообразных продуктов, основным процессом, приводящим к структурированию исходных полиметилфенилсилоксанов в твердые нерастворимые продукты, является реакция (1).

Поступила в редакцию
30 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. C. M. Murphy, C. E. Saunders, D. Smith, Industr. and Engng Chem., 42, 2462, 1950.
2. М. В. Соболевский, К. А. Андрианов, Пласт. массы, 1959, № 1, 54.
3. М. В. Соболевский, Д. В. Назарова, Пласт. массы, 1964, № 5, 19.
4. А. П. Терентьев, Г. Г. Ларикова, Е. А. Бондаревская. Ж. аналит. химии, 28, 514, 1963.
5. М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, В. Е. Дицент, Л. В. Соболевская, Г. М. Молесеева, Высокомолек. соед., А12, 2714, 1970.
6. М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, В. Е. Дицент, Л. В. Соболевская, Э. И. Вовшин, Л. М. Блех, Высокомолек. соед., А16, 729, 1974.
7. М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, В. Е. Дицент, Л. В. Соболевская, Высокомолек. соед., Б15, 507, 1973.
8. И. И. Скороходов, В. Е. Дицент, Э. И. Вовшин, Высокомолек. соед., Б16, 716, 1974.
9. T. H. Thomas, T. C. Kendrick, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1823, 1970.
10. Р. В. Волкова, И. И. Скороходов, Н. А. Иванова, В. Е. Дицент, Пласт. массы, 1973, № 3, 56.
11. Р. З. Магарил, Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, «Химия», 1970.