

ÜBER DIE THERMO- UND OXYDATIONSSTABILITÄT DER ALKYL- UND ALKYLPHENYLSILIKONÖLE IN GEGENWART VERSCHIEDENER INHIBITOREN

Von

I. LIPOVETZ und A. BORBÉLY

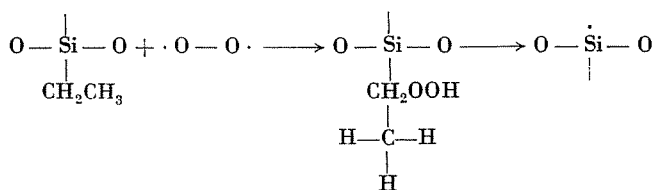
Institut für anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958)

Die fortschreitende Technik benötigt heute mehr denn je Schmiermittel, die auch erhöhten Temperaturen standhalten.

Die Thermoresistenz der Silikonöle und ihr Widerstand thermooxidativen Einflüssen gegenüber ist viel größer als die reiner organischer Öle.

ANDRIANOW [1] nimmt bei der Thermooxydation folgenden Reaktionsmechanismus an: ein Teil der Sauerstoffmoleküle der Luft bildet, dem Einfluß der Wärme und der polarisierenden Wirkung einiger Atomgruppen der Silikonmoleküle zufolge, Biradikale nach dem Schema: $O_2 \rightarrow \cdot O-O\cdot$. Diese Radikale greifen die Alkylgruppen des Öles an und es bildet sich vorübergehend ein Hydroperoxyd, welches sich dann unter Formaldehydabsplaltung zersetzt:



Die bei der Zersetzung gebildeten Radikale reagieren weiter und es entstehen Silanole, die dann in Kondensationsreaktionen miteinander reagieren. Dieser Reaktionsmechanismus kann bei beliebigen Alkylsubstitutionen angenommen werden, vorausgesetzt, daß die Sauerstoffbiradikale als erstes das α -ständige Kohlenstoffatom angreifen.

Nach der Theorie MC GREGORS [2] kann die Oxydation der an das Siliciumatom gebundenen verschiedenen Substituenten folgendermaßen erklärt werden: Die Si-O Bindungen im Silikonöl ziehen, ihrer Polarität zufolge, die Elektronen der an das Siliciumatom gebundenen organischen Radikale an, wodurch ihr äußeres Kraftfeld an Energie verliert und so werden sie, zufolge der induktiven Wirkung gegen oxidative Einflüsse, widerstandsfähiger [3, 4]. Diese induktive Wirkung nimmt mit der Zunahme der Kettenlänge des Substituenten im quadratischen Verhältnis ab.

K. A. ANDRIANOW und N. N. SOKOLOW [5] berichten über Versuche, die sie, bei der Untersuchung der Bildung und thermischen Zersetzung der Organopolysiloxane, mit Hilfe des Massenspektrographen durchführten. Sie stellten fest, daß sich bei der thermischen Zersetzung der Organopolysiloxane Silanone bilden.

bei 200° C	Silanon in %
Dimethylpolysiloxan $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Si} = \text{O}^+$	3,6
Dimethylpolysiloxan $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} = \text{O}^+$	2,1

deren Reaktionen untereinander im allgemeinen zur Bildung tetramerer Ringe führen. Bei Substituenten mit längeren Kohlenstoffketten wird die Silanonbildung von Spaltungen der Kette begleitet.

Mit der praktischen Untersuchung der thermoxydativen Stabilität der Öle befaßten sich C. C. CURRIE [6], D. C. ATKINS, C. H. MURPHY, C. E. SANDERS [7] und J. SWISS [8], sowie auch GORDON C. GAINER [4]. Sie untersuchten hauptsächlich die auf den Markt gebrachten Methylsilikonöle bzw. die Chlorphenylmethylsilikonöle. Die genannten Öle wurden auf Grund der Viskositätsveränderung und der Menge der gebildeten Oxydationsprodukte qualifiziert. Die Prüfung der Thermischen- und Oxydationsstabilität wurde entweder nach der dynamischen, oder nach der statischen Methode 168–200 Stunden lang durchgeführt. Ihre Versuche erstreckten sich aber nicht auf den Vergleich der Differenzen zwischen der durch die verschiedenen Substituenten und der Struktur bedingten Oxydabilität.

Unsere Versuche, die wir nur mit exakt definierten Produkten durchführten, teilten wir in zwei Gruppen ein. Die auf praeparativem Wege sorgfältig aufgebauten Siliconöle bestimmter Zusammensetzung und Struktur wurden mit Hilfe der Molekulardestillation gereinigt. Zur Definition der Öle dienten das spezifische Gewicht, der Brechungsindex, das Molekulargewicht bzw. der mit Hilfe dieser Daten ermittelte R/Si Wert und die bei 20° C gemessene Viscosität in Centistoks ausgedrückt.

Der R/Si Wert wurde mit Hilfe der spezifischen Refraktion ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Benennung	$k = R/Si$	M	$n_D^{20^\circ}$	Cts
Linear Aethyl	2,06	883	1,443	32,95
Verzweigt Aethyl	1,82	686	1,4450	71,14
Cyclisch Aethyl	1,98	320	1,4348	2,14
Linear Methyl	2,02	2536	1,4058	178,03
Verzweigt Methyl	1,95	1490	1,4070	77,88
Cyclisch Methyl	2,00	321	1,3968	1,29

Die erste Gruppe unserer Versuche, den Vergleich der thermooxidativen Resistenz der linearen, verzweigten und cyclischen Methyl- und Äthylsiliconöle, führten wir bei $170 \pm 2^\circ \text{C}$ durch und wiederholten diese Versuche dann zur Prüfung der Inhibitorwirkung, bei der gleichen Temperatur, in Gegenwart von 0,2% Cu-Äthyl-acetoacetat- und Cr-Acetylacetchelat. Die Oxydation, deren Fortschreiten wir durch die Bestimmung der Oxydationsprodukte, letzten Endes der gebildeten Säuren verfolgten, führten wir durch Einleiten von CO_2 -freier Luft, mit einer Geschwindigkeit von 1 L/Stunde, durch.

Durch Aufarbeiten der im Laufe der Versuche erhaltenen Daten wurde es möglich, die Lebensdauer der Siliconöle unter gegebenen Umständen numerisch auszudrücken. Man kann nämlich die Sauerstoffkonzentration zufolge des Durchleitens von Luft als konstant annehmen und demnach hängt die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion, bei dem jederzeit herrschenden Druck und Temperatur, ausschließlich von der Menge des Siliconöles ab. Es war daher anzunehmen, daß der Bruttoprozeß der Oxydation der untersuchten Siliconöle eine Reaktion erster Ordnung darstelle. Die Tatsache, daß sich die im Laufe der Versuche ermittelten Punkte im $\log \frac{a}{a-x} - t$ Diagramm einer Geraden folgend anordnen, bestätigt diese unsere Annahme. (Im Ausdruck $\frac{a}{a-x} - t$ bedeuten a die Gesamtmenge der dem R/Si Wert von 1 Mol Siliconöl entsprechenden, alle Methyl- bzw. Äthylgruppen eingezählt errechneten, organischen Säure; x die Menge der organischen Säure, die im Laufe der Oxydation zu den einzelnen Zeitpunkten ermittelt wurde, in Molen ausgedrückt.

Die aus der Gleichung $\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2,3}$ errechnete Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit ist eigentlich ein Zeichen der Güte der Öle und je kleiner ihr Wert ist, um so höher ist das Öl in Bezug auf Oxidabilität zu qualifizieren. Bei den untersuchten Äthylsiliconölen schwankte der k Wert zwischen $0,72 \times 10^{-5}$ und $1,41 \times 10^{-5}$ Mol/sec, bei den Methylsiliconölen zwischen $1,53 \times 10^{-7}$ und $1,66 \times 10^{-7}$ Mol/sec.

Die Halbwertszeit der Reaktion gibt für die »Lebensdauer« der Öle auch einen gewissen numerischen, in Stunden ausdrückbaren Wert.

Als Ergebnis unserer Versuche stellten wir für die thermooxidative Stabilität der cyclischen, der linearen und der verzweigten Methyl- bzw. Äthylsiliconöle folgende Halbwertszeiten fest.

Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß die Äthylsiliconöle Wärme und Oxydation gegenüber viel weniger stabil sind, als die Methylsiliconöle. Cu-Chelat erhöht die Lebensdauer der cyclischen Äthylsiliconöle fast um das Dreifache, die der linearen um das Doppelte und die der verzweigten fast um das Andert-halb-fache. Die Gegenwart des Cr-Chelats ist dabei mehr schädlich als nützlich.

Tabelle II
 Halbwertszeit der Thermoxydation von Siliconölen in Stunden

Inhibitor	Methylöle			Äthylöle		
	cyclisch	linear	verzweigt	cyclisch	linear	verzweigt
—	—	32750	30210	375	508	700
Cr-Chelat	—	52450	49100	309	463	525
Cu-Chelat	—	26750	28480	1092	1122	1164

Die »Lebensdauer« der Methylsiliconöle ist schon ab ovo um zwei Größenordnungen länger, als die der Äthylöle. Unter diesen konnte das cyclische Öl wegen seines niedrigen Siedepunktes von Anfang an ausgeschieden werden. Die Lebensdauer der linearen und der verzweigten Öle ist fast die gleiche. Interessanterweise erhöht hier das Cu-Chelat diese bei den untersuchten Methylsiliconölen um etwa das Anderthalbfache.

Bei Methylphenyl- und anderen Siliconölen spielt sich die Zersetzung bzw. Oxydation nicht so eindeutig ab und wir sahen uns daher genötigt, die Methode etwas umzuarbeiten und einen geeigneten Apparat zu konstruieren (siehe Abb. 1). Bei diesen Siliconen führten wir die Bestimmung der Zersetzungsprodukte nach völliger Zerstörung der Verbindung gravimetrisch durch. Es wurde hier die Menge des gebildeten Wassers und des CO_2 bestimmt. Berech-

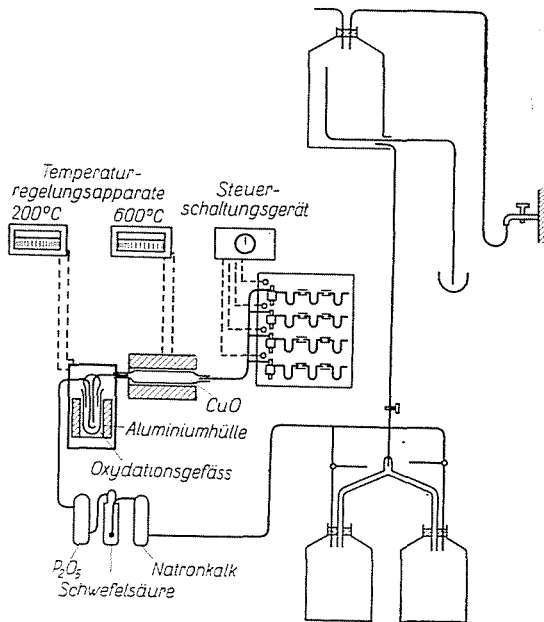


Abb. 1. Schema der Anlage zur Untersuchung der Thermo- und Oxidationsstabilität der Siliconöle

net wird aber auch in diesen Fällen gemäß der schon erwähnten Methode. Der neue Apparat eignet sich zum Vergleich der längeren, und der durch uns entwickelten verkürzten Methode, die wir schon in der Einleitung erwähnten. Mit einem Programmregler versehen eignet er sich auch für die Durchführung längere Zeit beanspruchender, automatisierter Versuche. Weitere Versuche in dieser Richtung sind noch im Gange.

Wir sind dem Kossuthpreisträger und korr. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Herrn Prof. Dr. J. Proszt für seine Ratschläge und sein gütiges Interesse an unserer Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir dem wissenschaftlichen Mitarbeiter J. Nagy für seine Unterstützung und dem Mechaniker des Instituts, M. Tóth für seine Mitwirkung.

Zusammenfassung

Es wurde folgendes festgestellt:

1. Die thermooxidative Stabilität der Methylsiliconöle ist um zwei Größenordnungen höher, als die der Äthylsiliconöle.
2. Die als Inhibitoren angewandten Chelate erhöhen die thermooxidative Stabilität schon bei Äthylölen von kleinerer Grundstabilität.

Der Vorteil unseres Verfahrens ist, daß mit seiner Hilfe die Lebensdauer verschiedener Öle schon nach kurzer, 8—10stündiger Versuchsdauer verglichen werden kann.

Literatur

1. ANDRIANOW, K. A.: Кремние органические соединения, 486—487 (1955).
2. MC. GREGOR, R. R.: Ind. Eng. Chem. 46, 2322 (1954).
3. COLUMBA, CURRAN, ROBERTS, WITUCKI M. u. MC. CUSKOV, P. A.: Journ. Am. Chem. Soc. 4471 (1950).
4. NAGY, J.: Die Synthese substituierter Alkoxyasilane und Siloxane und Untersuchung ihrer Struktur. Manuscript.
5. ANDRIANOW, K. A. u. SOKOLOW, N. N.: Dokl. Akad. Nauk. 82, 6, 909 (1952).
6. CURRIE, C. C.: Ind. Eng. Chem. 2331—2333 (1954).
7. ATKINS, D. C., MURPHY, C. M. u. SANDERS, C. E.: Ind. Eng. Chem. 1394 (1947).
8. SWISA, J.: U.S.P. 2465296. Nachbehandlung zur Verbesserung der Stabilität (1949).
9. GAINER, G. C.: Ind. Eng. Chem. 2360—2362 (1954).

I. LIPOVECZ }
A. BORBÉLY } Budapest, XI., Gellért tér 4, Ungarn.