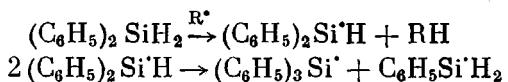


УДК 678.84

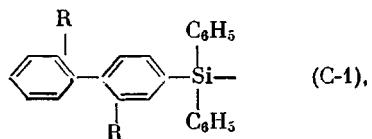
О СТРОЕНИИ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛСИЛАНА

*С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. В. Родз, В. П. Алексеева,
Т. Н. Балыкова*

Ранее некоторыми из нас было показано [1], что при обработке дифенилсилана (ДС) перекисью третичного бутила (ПТБ) при 200° образуются трифенилсилильные радикалы. Последние могут рекомбинировать с образованием тетрафенилсилана, который может далее участвовать в построении полимерной цепи. В работе [1] было установлено, что образование макромолекулярной цепи начинается с отрыва водорода от дифенилсилана радикалом перекиси:



В процессе дальнейших превращений образуется тетрафенилсилан, который вовлекается в построение полимерной цепи и подвергается метилированию продуктами распада ПТБ, образуя полимер следующего строения:



где R может быть метильным или бутильным радикалом.

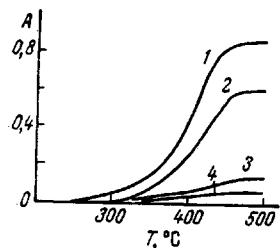
Учитывая сложный характер превращений ДС при синтезе полимера методом полирекомбинации, представляло интерес более подробно изучить влияние условий получения полимера на его строение.

Для проведения полирекомбинации использовали ДС, полученный из дифенилдихлорсилана восстановлением алюмогидридом лития [1, 2]. Проведение полирекомбинации ДС описано ранее [1].

Как показали исследования, при использовании в реакции полирекомбинации ДС и ПТБ в соотношениях до 1 : 1,2 образуется смесь растворимого и нерастворимого полимеров. Растворимая часть (C-1) представляла собой полимер с молекулярным весом до 1600, хорошо растворяющийся в бензоле. При проведении синтеза при 200° введение большего количества ПТБ не представлялось возможным из-за резкого загустевания реакционной массы и невозможности проведения реакции в гомогенной среде.

При повышении температуры реакции с 200 до 220° загустевшая реакционная масса расплывалась, что дало возможность ввести дополнительное количество ПТБ, приведя тем самым мольное соотношение ДС : ПТБ к величине 1 : 2. Образовавшийся при этом полимер (C-2) оказался пол-

ностью растворимым в бензole, имел т. пл. 189—198° и большой молекулярный вес (около 1 500 000). Однако полученное макромолекулярное соединение, по-видимому, заметно отличалось от полимера С-1. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты элементарного анализа полимера С-2 (табл. 1). Вместе с тем полимер С-2, судя по данным ИК-спектроскопии, так же как и С-1 содержит метильные группы, обнаруживая характерные полосы поглощения в области 2800—3000 см⁻¹.



Образование газообразных продуктов при термической деструкции полимера С-2 в вакууме в течение 1 часа: 1 — CH₄; 2 — C₄H₈ + C₄H₁₀; 3 — C₂H₄ + C₂H₆; 4 — C₃H₆; A — количество газообразных продуктов, моли / моль структурной единицы

шее. Такие опыты были проведены при соотношении DC : ПТБ, равном 1 : 1,5 и 1 : 1,25. Полимеры, полученные в указанных условиях (соответственно С-4 и С-5), отличались по своему составу и свойствам (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика полимеров, полученных полирекомбинацией DC

Поли- мер	Темпера- тура ре- акции, °C	Число молей ПТБ на моль DC	Характеристика полимера			Элементарный состав, %			
			выход, %	т. пл., °C	мол. вес	C	H	Si	O
C-1	200	1,2	30	165—180	1 530	86,60	7,90	6,35	0,00
						86,13	7,70	6,10	0,07
C-2	220	2,0	48	189—198	1 335 000	79,51	6,92	11,43	2,14
C-3	220	1,2	31	170—182	3 650	81,29	6,81	10,28	1,62
C-4	180	1,5	38	198—206	47 700	80,65	6,85	12,03	0,47
C-5	180	1,25	12,5	180—191	2 500	80,12	6,69	13,19	0,00

от остальных продуктов полирекомбинации. Кроме того, полимеры С-4 и С-5 имеют концевые гидридные водороды. Об этом свидетельствуют,

Таблица 2

Состав продуктов деструкции некоторых полимеров на основе DC
(В молях на 1 моль дифенилсиланового звена)

Поли- мер	Количест- во тетра- фенилси- ланов	Количество газообразных продуктов						
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	H ₂
C-2	0,157	0,858	0,047	0,111	0,061	0,555	0,032	0,842
C-3	0,237	0,792	0,077	0,168	0,072	0,610	0,036	1,472
C-4	0,083	0,671	0,001	0,001	0,032	0,266	0,016	0,912

в частности, ИК-спектры этих соединений, на которых имеются максимумы поглощения в областях 2120 и 820 см^{-1} , характерных для связи Si—H. Наличие гидридных водородов, находящихся на концах полимерных цепей, удалось установить также путем титрования.

Наличие концевых гидридных групп и отличие полимеров С-4 и С-5 от ранее полученных полимеров указывает на то, что при 180° процесс диспропорционирования ДС идет гораздо медленнее, чем при 200° , и в реакции полирекомбинации участвует главным образом сам ДС.

Полученные результаты указывают на то, что изменение условий проведения полирекомбинации существенно сказывается на строении получающихся полимеров. Как уже упоминалось выше, полимеры, очевидно, состоят из звеньев различного строения и содержат известное количество алкильных заместителей в фенильных ядрах или алкиленовые мостики в основной цепи.

В связи с этим мы предприняли попытку установления строения полученных полимеров, основываясь на изучении продуктов распада синтезированных веществ в условиях термической деструкции. Опыты проводили на установке [6], позволяющей вести работу в высоком вакууме с периодическим отбором проб для анализа газов на хроматографе.

Как показали предварительные опыты, основными продуктами термического распада полимеров являются газообразные вещества. Изучение кинетики газообразования при термодеструкции полимеров дало возможность определить, что выделение газов заканчивается в течение первого часа нагревания. Вместе с тем такие опыты позволили установить, что количество газов, выделяющихся при распаде полимеров, при температурах выше 450 — 475° стремится к некоторому пределу. В качестве примера на рисунке представлены соответствующие кривые для полимера С-2.

Как видно из табл. 2 и рисунка, газообразные продукты деструкции состоят в основном из углеводородов ряда С₁—С₄ и водорода. При этом метан является доминирующей частью газовой смеси. Состав и соотношение газов в продуктах деструкции полимеров меняется с изменением условий полирекомбинации, однако качественный состав продуктов распада остается постоянным. Все полимеры выделяют также при своем разложении тетрафенилсилан.

На основании найденных значений мольных долей газов и тетрафенилсилана при термодеструкции полимеров (табл. 2), а также результатов элементарного анализа были предложены структурные формулы исследованных полимеров. Учитывая условия проведения полирекомбинации, можно с достаточной точностью считать, что углеводороды ряда С₄ и С₃ образовались только при отщеплении бутильных или бутоксильных групп от соответствующих полимеров. Кроме того, было принято, что метан в продуктах распада характеризует общее число метильных и метиленовых звеньев, так же как этан и этилен свидетельствуют о количестве этиленовых звеньев в цепи полимеров.

Как видно из табл. 3, в которой представлены найденные формулы синтезированных полимеров, повышение температуры полирекомбинации ведет к образованию полимера, содержащего в цепи не только фениленовые, но и метиленовые и этиленовые звенья (С-3). Как видно из табл. 1 и 3, вычисленный элементарный состав для структур, приведенных в табл. 3, хорошо совпадает с найденными результатами. Увеличение количества перекиси при проведении полирекомбинации в тех же условиях приводит к дополнительному возрастанию числа замещенных групп в фенильных ядрах полимера (С-2). Понижение температуры реакции до 200° ведет к получению полимера типа политетрафенилсилана. Дальнейшее понижение температуры до 180° приводит к тому, что полимеры состоят главным образом из дифенилсилановых звеньев, причем увеличение количества перекиси при проведении полирекомбинации увеличивает содержание замещающих групп.

Таблица 3

Структурные формулы синтезированных полимеров

Полимер	Темпера- тура реакции, °C	Количество моляр ПТБ на 1 моль ДС	Структурная формула полимера	Вычисленное содержание элементов, %			
				C	H	Si	O
C-1	200	1,2		86,01	7,77	6,71	0,00
C-2	220	2,0		78,75	7,60	11,39	2,16
C-3	220	1,2		81,37	7,19	10,01	1,43

Выводы

1. Изучен процесс полирекомбинации дифенилсилана при различных температурах и разном соотношении дифенилсилан : перекись третичного бутила.
2. Найдено, что с повышением температуры и увеличением содержания перекиси в системе строение полимера заметно усложняется, приводя к образованию мостиковых метиленовых, этиленовых и фениленовых звеньев.
3. На основании изучения термической деструкции предложены структурные формулы синтезированных полимеров.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., 6, 745, 1964.
2. R. Benkeser, H. Landesman, J. Amer. Chem. Soc., 74, 648, 1952.
3. Д. Г. Вальковский, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1319.
4. H. Rosenberg, E. W. Neuse, J. Organ. Chem., 6, 76, 1966.
5. В. А. Васнецов, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1312.
6. В. В. Родз, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 6, 994, 1964.

STRUCTURE OF POLYMERS ON THE BASIS OF DIPHENYLSILANE

*S. L. Sosin, V. V. Korshak, V. V. Rodz, V. P. Alekseeva,
T. N. Balykova*

Summary

Structure of diphenylsilane polymers prepared by polyrecombination reaction is studied by thermal degradation, infrared spectroscopy and microanalysis. Polyrecombination proceeds as a complex process accompanied by side reactions. Increase of temperature and peroxide content in the system brings about complexity in polymer structure such as methylene, ethylene and phenylene bridges. The maximum molecular weight of the polymer from diphenylsilane is 1 500 000 with m.p. = 189—198° C.
