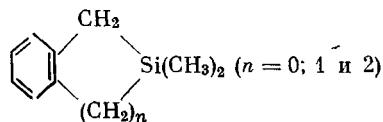


УДК 541.64:547.1'128

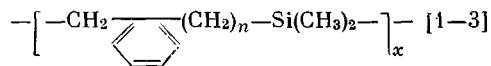
ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ
ПОЛИКРЕМНИЙУГЛЕВОДОРОДОВ С *o*-ФЕНИЛЕНОВЫМИ
ЯДРАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*E. Ш. Финкельштейн, В. В. Седов, Н. С. Наметкин,
А. С. Кузьминский, В. М. Вдовин, М. С. Яценко,
В. Д. Оппенгейм, Л. Е. Гусельников*

Ранее показано [1–3], что 3,4-бензо-1,1-диметил-1-силациклоалкены общего формулы

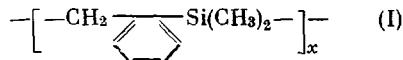


способны в определенных условиях претерпевать полимеризацию с расщеплением внутрициклической связи Si—C_{бензил} и превращаться в линейные гетероцепные поликремнийуглеводороды общего формулы



В тех случаях, когда мономеры содержат четырех- и пятичленные гетероциклы ($n=0$ и 1), из них удалось получить кристаллические высокомолекулярные соединения с т. пл. 150–200° и характеристической вязкостью (толуол, 25°) $[\eta]=0,10–2,50 \text{ дL/g}$. Настоящая работа посвящена исследованию поведения указанных полимеров в условиях термического и термоокислительного воздействия.

При пиролизе в вакууме полимера



(получен из 3,4-бензо-1,1-диметил-1-силациклобутена) единственным продуктом деструкции являлось индивидуальное вещество белого цвета с т. пл. 59–60° и элементным составом, соответствующим элементному составу мономера и полимера, и молекулярным весом, близким к таковому для димера. Для идентификации полученного продукта деструкции были исследованы его ИК-спектр, а также ИК-спектры соответствующего мономера и полимера (рис. 1).

В спектре циклического мономера (рис. 1, а) присутствует интенсивная двойная полоса поглощения при $734–744 \text{ см}^{-1}$, соответствующая внеспектральным деформационным колебаниям C—H-связей орто-дизамещенного бензольного кольца; этому же типу замещения соответствует характерный контур в области $1650–1980 \text{ см}^{-1}$ и полосы при 1040 и 1070 см^{-1} . Полоса, характеризующая группу $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (1123 см^{-1}), несколько

сдвинута по сравнению с обычным своим положением (1105 см^{-1}). Диметилсилильная группа характеризуется поглощением при 830 , 860 и 1250 см^{-1} .

В спектрах полимера (рис. 1, б) и продукта его деструкции (рис. 1, в) наблюдается резкое уменьшение интенсивности полос поглощения, при 1050 , 1075 и 1125 см^{-1} , характерных для мономера — $3,4$ -бензо- $1,1$ -диметил- 1 -силациклогубтена. Это обстоятельство, а также расщепление полосы

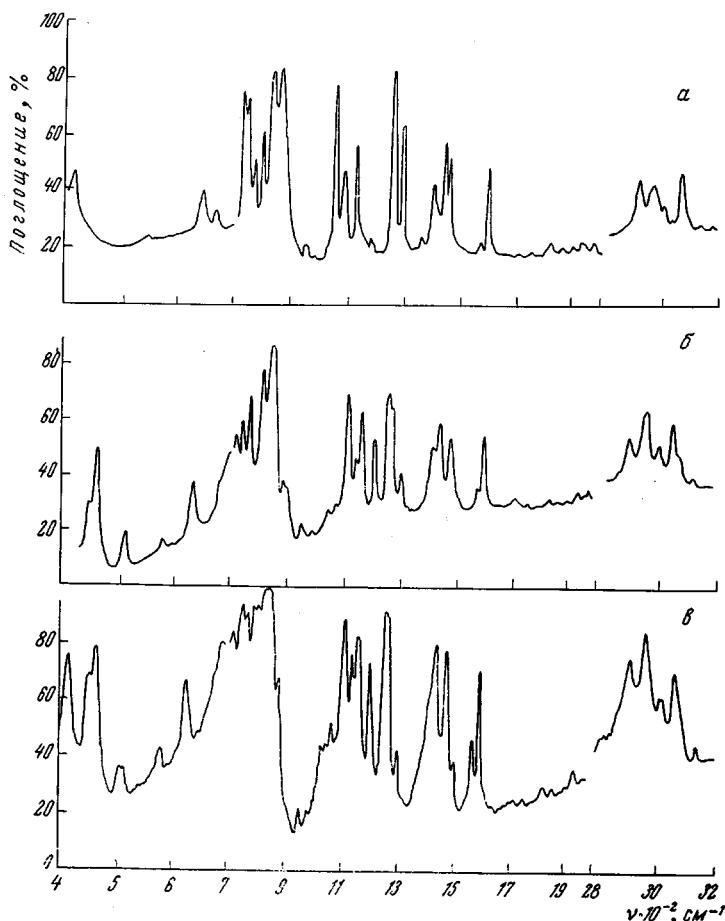


Рис. 1. ИК-спектры $3,4$ -бензо- $1,1$ -диметил- 1 -силациклогубтена (а), его полимера (б) и циклического димера — $2 : 3,6 : 7$ -дibenzo- $1,1,5,5$ -тетраметил- $1,5$ -дисиалациклоокта- $2,6$ -диена (в)

1250 см^{-1} и уменьшение интенсивности полосы 1290 см^{-1} свидетельствует об отсутствии как в полимере, так и в обсуждаемом димере напряженных циклических структур типа

В то же время спектры полимера и димера практически совпадают в области выше 900 см^{-1} (область характеристических частот) и несколько отличаются в области 400 — 900 см^{-1} , соответствующей скелетным колебаниям. Такое совпадение может наблюдаться лишь в случае идентичности структурно-групповых фрагментов $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, образующих как полимер, так и полученный из

него димер. Наличие любого нециклического низкомолекулярного продукта реакции должно было бы привести к появлению в спектре полос поглощения, соответствующих тем или иным концевым группам, не наблюдае-

мым в исходном полимере. В нашем случае, как в спектре *b*, так и в спектре *c* присутствуют полосы, характеризующие *ортого*-дизамещенное бензольное кольцо (интенсивная двойная полоса при $734\text{--}744\text{ см}^{-1}$, относящаяся к внеплоскостным деформационным колебаниям связей C—H бензольного кольца), полосы 1107 и 1205 см^{-1} , характеризующие группировки $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4$ и $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ соответственно, а также полосы 835 и 1253 см^{-1} , соответствующие поглощению группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. Кроме того, в области обертонов и составных частот неплоских колебаний $\delta = \text{C—H}$ ($1650\text{--}1980\text{ см}^{-1}$) положение и контур группы наблюдаемых полос, так же как и в спектре *a*, соответствует *ортого*-дизамещенному бензольному кольцу.

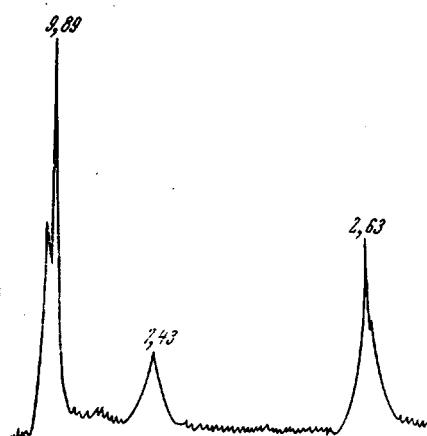


Рис. 2

Рис. 2. Спектр ПМР 2 : 3,6 : 7-дibenzo-1,1,5,5-тетраметил-1,5-дисиалациклоокта-2,6-диена

Рис. 3. Масс-спектры продуктов пиролиза полимеров I и II:

1 — продукты деструкции полимера I; 2 — перекристаллизованный 2:3,6:7-дibenzo-1,1,5,5-тетраметил-1,5-дисиалациклоокта-2,6-диен; 3 — продукты деструкции полимера II; 4 — хроматографически чистый 3,4-безо-1,1-диметил-1-сиалацикlopентен

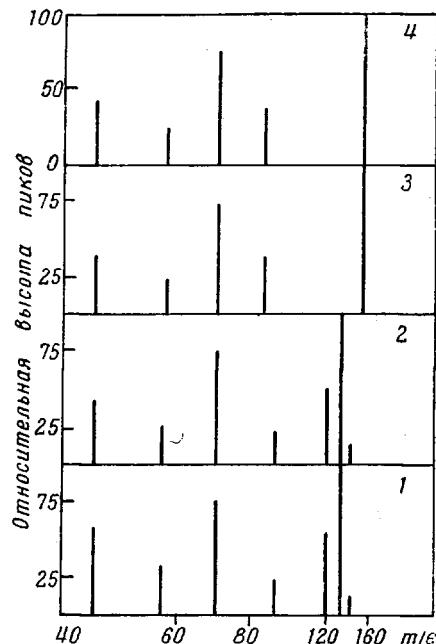
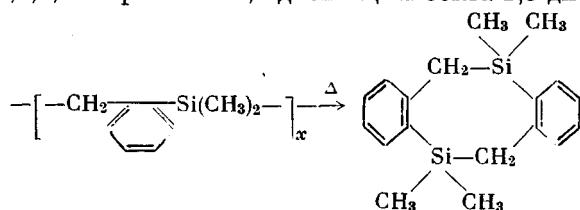


Рис. 3

Приведенные выше данные хорошо согласуются с циклической структурой димерного продукта деструкции. В пользу этой структуры свидетельствует также спектр ПМР (рис. 2), который состоит из трех линий в области резонанса протонов фрагментов $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ ($\tau = 9,89$ м.д.), $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-$ ($\tau = 7,43$ м.д.) и бензольных колец ($\tau = 2,63$ м.д.) с соотношением интегральных интенсивностей, равным 3 : 1 : 2 соответственно. Таким образом, высокоселективная реакция термораспада полимера I проходит с образованием (практически с количественным выходом) не описанного ранее конденсированного трициклического соединения — 2 : 3, 6 : 7-дibenzo-1,1,5,5-тетраметил-2,5-дисиалациклоокта-2,6-диена:



В аналогичных условиях была осуществлена термическая деструкция полимера $-\left[-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\right]_x$ (II), полученного из 3,4-бензо-1,1-диметил-1-силацикlopентена.

Единственным продуктом реакции являлся жидкий индивидуальный кремнийуглеводород, образующийся с выходом, близким к количественному. Его физико-химические константы и ИК-спектр совпадали с таковыми мономера — 3,4-бензо-1,1-диметил-1-силацикlopентена. Идентификация, проведенная с помощью ГЖХ и масс-спектрометрии, подтвердила, что происходит деполимеризация.

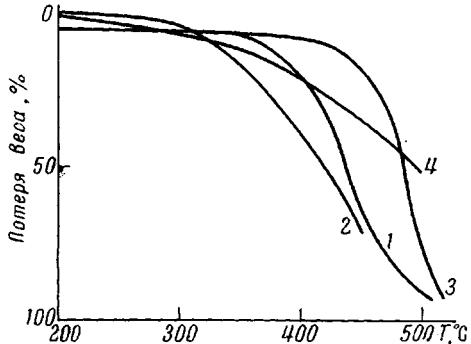


Рис. 4

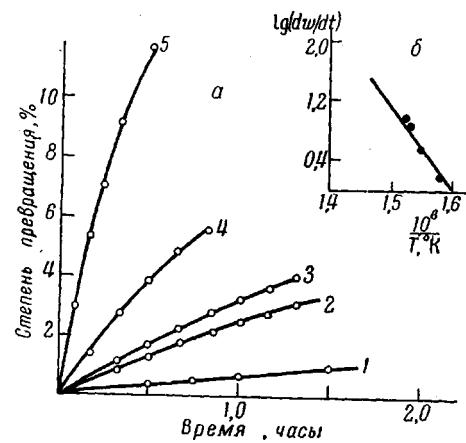


Рис. 5

Рис. 4. Кривые динамического ТГА полимеров I (1, 2) и II (3, 4) при нагревании в вакууме (1, 3) и на воздухе (2, 4)

Рис. 5. Кинетические кривые, построенные по данным ТГА в изотермических режимах в вакууме для полимера I (а), и зависимость dW/dt от обратной температуры (б):

1 — 320, 2 — 350, 3 — 355, 4 — 372, 5 — 395°

На высокую селективность процессов деполимеризации указывают рассматриваемые ниже данные масс-спектрометрического термического анализа. На рис. 3 представлены масс-спектры продуктов деполимеризации, снятые непосредственно в ходе пиролиза обоих полимеров. Здесь же для сравнения приведены масс-спектры дважды перекристаллизованного 2 : 3,6 : 7-дигезо-1,1,5,5-тетраметил-1,5-дисилациклоокта-2,6-диена и полученного независимым методом хроматографически чистого 3,4-бензо-1,1-диметил-1-силацикlopентена. Как видно из рис. 3, масс-спектры каждой пары очень близки между собой как по набору ионов, так и по относительным интенсивностям. Это свидетельствует о практически полном отсутствии каких-либо деструктивных процессов, выходящих за рамки приведенных выше схем реакций.

Кинетика деполимеризации была исследована методами динамической и изотермической термогравиметрии. На рис. 4 представлены термогравиметрические кривые, отражающие ход деполимеризации в вакууме и распада на воздухе обоих исследуемых полимеров.

Для определения кинетических параметров в динамических условиях был использован интегральный метод обработки термогравиметрических кривых Горовица и Метцгера [4], предложивших решение уравнения Аррениуса для пиролитических реакций (в ходе которых образуются только газообразные продукты, удаляемые из сферы реакции) в виде:

$$\ln \ln (W_0/W_t) = E\theta / RT_s^2,$$

где $\theta = T_s - T$; T_s — температура, при которой $W_0/W_t = e$; W_0 — начальный вес образца; W_t — вес образца в момент достижения температуры T . Результаты проведенных этим методом расчетов эффективных энергий активации ($E_{\text{эфф}}$) термодеполимеризации полимеров в вакууме составляют для полимера I 50,0, для II — 54,8 ккал/моль.

Параллельно было проведено изучение кинетики деполимеризации полимера I в вакууме в изотермических условиях (рис. 5). Энергия активации процесса составила 49,0 ккал/моль, что хорошо согласуется с величиной, полученной на основании данных динамического метода.

Следует отметить, что приведенные выше результаты получены для образцов полимеров, предварительно термостатированных в вакууме (250°, 2 часа). Для обоих полимеров, не подвергшихся предварительной термообработке, мы зафиксировали два значения энергии активации: на 1-й стадии (5–10% превращения) $E_{\text{эфф}}$ была весьма низкой (~20 ккал/моль); затем величина $E_{\text{эфф}}$ повышалась до значений, приведенных выше. При проведении термоокислительной деструкции полимеров на воздухе оказалось, что эффективная энергия активации этого процесса, рассчитанная по термогравиметрическим данным (рис. 4), составляет для полимера II 17,8, а для полимера I 21,5 ккал/моль — величины, близкие к таковым, полученным для 1-й стадии пиролиза нетермообработанных образцов в вакууме. Возможно, что ответственным за эту стадию является процесс, инициируемый небольшим количеством окисленных структур, удаленных в ходе предварительной термообработки.

Обращает на себя внимание весьма высокая термостабильность исследуемых полимеров в вакууме. В таблице приведены температуры полурас-

Сравнительная оценка термостабильности полимеров

Полимер	τ_{50} , °C	Выход мономера, %
$\sim\text{CH}_2\text{---}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{---}\sim^*$	390	≥ 95 ***
$\sim\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---Si}(\text{CH}_3)_2\text{---}\sim^*$	450	≥ 95
Поли- α -метилстирол **	286	95
Полиметилметакрилат **	327	95
Политетрафторэтилен **	509	95
Поли- α -ксилилен **	432	0
Полиметилен **	415	0,025

* Данные настоящей работы. ** Данные работы [6]. *** Выход димера.

пада (температура, при которой образец в течение 30 мин. теряет 50% массы τ_{50} [5]) двух обсуждаемых в настоящей работе поликремнийуглеводородов и для сравнения ряда карбоцепных полимеров.

Более высокая термическая стабильность полимера II по сравнению с I, возможно, связана с различной термодинамической выгодностью образования соответствующих продуктов деполимеризации. Известно, например, что термический распад полiamидов протекает тем легче, чем устойчивее образующийся лактам [7]. В нашем случае модели Стюарта — Бриглеба хорошо иллюстрируют наличие напряжения в пятичленном кремнийсодержащем кольце 3,4-бензо-1,1-диметил-1-силацикlopентена — продукта деполимеризации более стабильного полимера II и отсутствие напряжения в восьмичленном кольце 2 : 3,6 : 7-дibenzo-1,1,5,5-тетраметил-1,5-дисилаокта-2,6-диена.

Экспериментальная часть

Образцы полимеров дважды переосаждали метанолом из толуола и доводили до постоянного веса в вакууме при 40°. Они имели следующие характеристики: для полимера I ($n = 0$), т. пл. 198—200° (по данным ДТА) и $[\eta] = 2,20 \text{ дL/g}$ (толуол, 25°); для полимера II ($n = 1$), т. пл. 158—160° (по данным ДТА) и $[\eta] = 0,15 \text{ дL/g}$ (толуол, 25°).

Превращения обоих полимеров изучали в вакууме 10^{-3} — 10^{-5} mm при постоянной откачке в системе, включающей обогреваемый кварцевый реактор и охлаждаемые ловушки для улавливания продуктов деструкции. Прогревание образцов осуществляли в динамическом режиме при подъеме температуры со скоростью 10 град/мин вплоть до 500°.

В результате пиролиза полимера I (1 г) выделено 0,98 г 2 : 3,6 : 7-дibenзо-1,1,5,5-тетраметил-1,5-дисилаокта-2,6-диена с т. пл. 60° (после перекристаллизации из этилового спирта). Молекулярный вес: вычислено для $C_{18}H_{24}Si_2$ — 296; найдено 300, 303 (эбулиометрически).

Найдено для димера, %: C 73,00; H 8,48; Si 18,31. $C_9H_{12}Si$. Вычислено, %: C 72,90; H 8,45; Si 18,94.

В результате пиролиза полимера II (2 г) выделено 1,9 г мономера — 3,4-бензо-1,1-диметил-1-силациклооптена с n_D^{20} 1,5242 и т. кип. 207—209° (лит. данные n_D^{20} 1,5244, т. кип. 209—211° [8]).

Термогравиметрический анализ обоих полимеров как в вакууме, так и на воздухе проводили с помощью весов Гулбрэнсена, имеющих чувствительность при оптическом измерении отклонения коромысла 10^{-5} g . Навеска полимера составляла 10^{-2} g , скорость подъема температуры в динамическом режиме 10 град/мин.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20; спектры ПМР — на приборе INS-B (40 MHz) Шашковым (в качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилоксан); масс-спектрометрический термический анализ [9] проводили на масс-спектрометре омегатронного типа ИПДО-1; хроматографический — на приборе ХЛМ-8МД (фаза ПФМС + инзенский кирпич).

Выводы

1. Поликремнийуглеводород $-\left[-CH_2-\overset{\text{Si}(CH_3)_2}{\text{C}_6\text{H}_4}-\right]_x-$ в условиях пиролиза

проводимого в эвакуируемой системе, количественно превращается в не описанный ранее 2 : 3,6 : 7-дibenзо-1,1,5,5-тетраметил-1,5-дисилаокта-2,6-диен, являющийся циклическим димером. Поликремнийуглеводород $-\left[-CH_2-\overset{\text{Si}(CH_3)_2}{\text{C}_6\text{H}_4}-CH_2-\right]_x-$ в подобных условиях количественно деполимеризуется в мономер — 3,4-бензо-1,1-диметил-1-силациклооптенен.

2. По данным ТГА вычислены энергии активации термической (в вакууме) и термоокислительной (на воздухе) деструкции обоих полимеров; показано, что оба полимера обладают весьма высокой термической стабильностью.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
10 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Е. Ш. Финкельштейн, К. С. Кооповский, В. Д. Оппенгейм, Докл. АН СССР, 162, 585, 1965.
2. Е. Ш. Финкельштейн, В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, Совещание «Новые кремнийорганические соединения», НИИТЭХим, 1966, стр. 16.
3. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Е. Ш. Финкельштейн, М. С. Яценко, Н. В. Ушаков, Высокомолек. соед., Б11, 207, 1969.
4. H. Horowitz, G. Metzger, Analyt. Chem., 35, 1464, 1963.
5. S. L. Madorsky, SPE Journal, 18, 1482, 1962.
6. B. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 218.
7. B. Коршак, Там же, стр. 239.
8. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Е. Ш. Финкельштейн, Т. Н. Архипова, В. Д. Оппенгейм, Докл. АН СССР, 154, 383, 1964.
9. G. P. Shulman, N. W. Lochte, J. Appl. Polymer Sci., 10, 619, 1966.

DEPOLYMERIZATION OF HETEROCHAIN POLY (SILICON-HYDROCARBONS) WITH *o*-PHENYLENE RINGS IN THE MAIN CHAIN

*E. Sh. Finkel'shtein, V. V. Sedov, N. S. Nametkin,
A. S. Kuz'minskii, V. M. Vdovin, M. S. Yatsenko,
V. D. Oppenheimer, L. E. Gusel'nikov*

S u m m a r y

The pyrolysis under vacuum of poly(silicon hydrocarbon) $[-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]_x$ has yielded quantitatively 2 : 3, 6 : 7-dibenzo-4,1,5,5-tetramethyl-1,5-disilaocta-2,6-diene, a cyclic dimer not described previously. Under these conditions poly(siliconhydrocarbon) $[-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]_x$ —depolymerizes quantitatively to the monomer 3,4-benzo-1,1-dimethyl-1-silacyclopentene. From the thermogravimetric data the activation energies of thermal (under vacuum) and thermal-oxidative (in air) degradation of both polymers have been calculated. Both polymers show very high thermal stability.