

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1978

УДК 541.64:536.4:547.245

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛАТОВ

*Разуваев Г. А., Терман Л. М., Чудакова В. А.,
Костриков И. Н.*

Синтезированы Si-содержащие акрилаты общей формулы $\text{CH}_2=\text{CNC(O)OCH}_2\text{SiMe}_n\text{Ph}_{3-n}$, где $n=1, 2, 3$, изучен термораспад гомополимеров, полученных на их основе, при 280–300°. При нагревании гомополимеры претерпевают перегруппировку в спиртовой части боковых сложноэфирных групп; основными продуктами распада являются фрагменты цепи, соответствующие силианолы $(\text{RCH}_2)\text{R}'\text{R}^2\text{SiOH}$, силоксаны $[(\text{RCH}_2)\text{R}'\text{R}^2\cdot\text{Si}]_2\text{O}$ и CO_2 ; обсужден механизм образования этих соединений.

Общая схема образования продуктов распада поликарбонатов включает ряд радикальных и молекулярных реакций [1–3]. При этом состав продуктов распада зависит в основном от строения спиртовой части сложноэфирных боковых групп. В летучих продуктах термораспада поликарбонатов содержатся соответствующий спирт, олефин, CO_2 . Замена β -водородных атомов в спиртовой части молекулы акрилата атомами фтора предотвращает образование олефина и повышает общую стабильность полимера [4]. Эти данные, а также появившиеся сообщения о том, что некоторые комплексы, включающие триметилсилилметильные группы, отличаются повышенной стабильностью [5], привели нас к мысли о необходимости исследовать поликарбонаты, содержащие в сложноэфирной группе R_3SiCH_2 -радикалы.

С этой целью были синтезированы акриловые мономеры общей формулы $\text{CH}_2=\text{CNC(O)OCH}_2\text{SiMe}_n\text{Ph}_{3-n}$, где $n=1, 2, 3$, получены соответствующие гомополимеры и изучен их термический распад.

Синтезированные мономеры представляют собой бесцветные жидкости со специфическим запахом, особенно резким для акрилатметилтриметилсилана. В табл. 1 приведены константы этих мономеров. ИК-спектры мономеров содержат полосы поглощения 1730 (C=O), 1625, 1640 (C=C), 1250 (Si—CH_3) и 1120 cm^{-1} ($\text{Si—C}_6\text{H}_5$) для II и III. ЯМР-спектры мономеров I и II также подтверждают строение полученных соединений.

Мономеры I–III легко полимеризуются в присутствии перекисного инициатора с образованием прозрачных полимеров. При этом полимер из I при 90%-ной конверсии представляет собой эластичную каучукоподобную массу, хорошо набухающую, но не растворимую в ацетоне, в то время как гомополимеры на основе II и III теряют растворимость уже при 10%-ной конверсии и представляют собой твердые стеклообразные вещества. ИК-спектры полимеров содержат те же характеристические полосы поглощения, что и исходные мономеры, за исключением полосы поглощения, соответствующей колебаниям двойных связей. Элементный анализ гомополимеров соответствует расчету.

Испытания на термостабильность полученных гомополимеров (по скорости потери массы образцов полимеров при изотермическом режиме нагревания в вакууме) показали, что изучаемые Si-содержащие поликарбонаты

Таблица 1

Некоторые константы мономеров $\text{CH}_2=\text{CHC(O)OCH}_2\text{Si(CH}_3)_n\text{Ph}_{3-n}$

Обозна- чение мономера	<i>n</i>	Мол. масса (криоскопия/ вычислено)	Т. кип., °C/тор	d_{40}^{20}	n_D^{20}	Элементный анализ *, %		
						C	H	Si
I	3	156	30/0,5	0,8916	1,4270	53,34	8,86	17,70
		158				53,12	8,92	17,70
II	2	219	95/0,5	1,0078	1,5090	65,48	7,53	12,80
		220				65,41	7,32	12,70
III	1	274	140/0,5	—	1,5615	72,61	6,53	9,89
		282				72,34	6,38	9,93

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

латы обладают более низкой термостойкостью, чем полиалкилакрилаты (рис. 1). Энергии активации брутто-процесса деструкции полимеров I, II и III, рассчитанные по кинетическим данным, полученным в интервале 265–310°, оказались равными 45,8; 37,8 и 44,6 ккал/моль соответственно.

Эти величины ближе к E_a полиметилакрилата (35 ккал/моль) [6], чем к E_a полибутилакрилата (59 ккал/моль) [7].

Для выяснения причин низкой термостабильности исследуемых полимеров были изучены продукты их распада в вакууме при 280–300°. При распаде образуются три основные фракции: газообразная, жидкая (продукты, конденсирующиеся в охлаждаемой ловушке) и олигомеры, конденсирующиеся при комнатной температуре. Основным газообразным продуктом распада является углекислый газ. Хроматограммы жидких продуктов распада гомополимеров I и II представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что в обоих случаях реакционная смесь содержит два основных компонента. Соединение, обозначенное на хроматограмме как б, выделено препартивно из продуктов распада гомополимера II. ИК-спектр его содержит интенсивную полосу поглощения 1080 cm^{-1} (Si—O—Si) и максимум 910 cm^{-1} ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$), а полосы поглощения, характерные для карбонильных групп, отсутствуют. Это дало возможность предположить, что выделенное соединение представляет собой дисилоксан $[\text{PhCH}_2(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$. Найдено, %: C 68,58; H 8,20; Si 17,68. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Si}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 68,65; H 8,26; Si 17,80.

Силоксан $[\text{PhCH}_2(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$, полученный встречным синтезом, при хроматографировании имеет то же время удерживания, что и вещество, выделенное из продуктов распада гомополимера II (применили хроматографические колонки с жидкими фазами как неполярными (апиэзон L), так и полярными (реоплекс-400)). Кроме того, ЯМР-спектры синтезированного силоксана и выделенного из смеси продуктов распада идентичны.

Основные жидкие продукты термораспада гомополимеров I и III не подвергали препартивному разделению. ИК-спектры жидких продуктов распада полимеров I и III и полученных встречным синтезом силоксанов $[\text{Et}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$ и $[\text{PhCH}_2(\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}]_2\text{O}$, содержащих полосы поглощения 1080 (Si—O—Si) и 960, 1010 cm^{-1} (Si—Et) для I и 910 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{Ph}$) для III, а также данные хроматографического анализа позволили заключить, что в смеси присутствуют силоксаны $(\text{Et}(\text{Me})_2\text{Si})_2\text{O}$ и $((\text{PhCH}_2)(\text{Me})\cdot\text{PhSi})_2\text{O}$. Присутствие в ИК-спектрах жидких продуктов распада гомополимеров на основе I и II полосы поглощения, соответствующей колебаниям гидроксильных групп, а также равенство времен удерживания при хроматографировании полученных встречным синтезом $\text{Et}(\text{Me})_2\text{SiOH}$ и $\text{PhCH}_2(\text{Me})_2\text{SiOH}$ и компонента *a* (рис. 2) свидетельствует об образовании в процессе распада полимеров I и II силианолов указанного строения.

Низкомолекулярные фрагменты цепи представляют собой очень вязкие жидкости желтоватого цвета. Молекулярные массы фрагментов, определенные методом криоскопии, дали величины 493 для I и 838 для II, что соответствует 3–4 мономерным звеньям. В ИК-спектрах олигомеров наблюдается уширение полосы поглощения группы $C=O$ с двумя заметными пиками при 1710 и 1730 см^{-1} по сравнению с четким пиком при 1730 см^{-1} в ИК-спектрах мономеров I и II. Кроме того, присутствует широкая полоса поглощения в области 3100–3400 см^{-1} (OH -группы), что свидетельствует о наличии кислотных групп.

Твердый остаток после распада полимера окрашен. Элементный анализ гомополимеров на основе I–III до и после разложения показал уменьше-

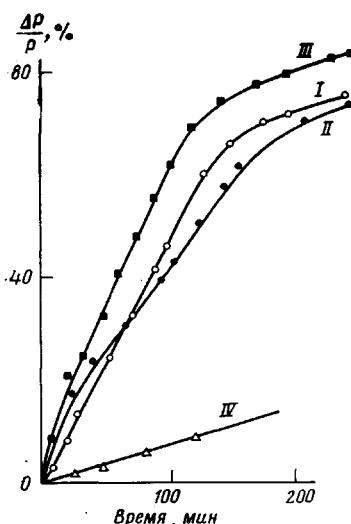


Рис. 1. Скорости деструкции гомополимеров I–III при 300°. IV — полиметилакрилат

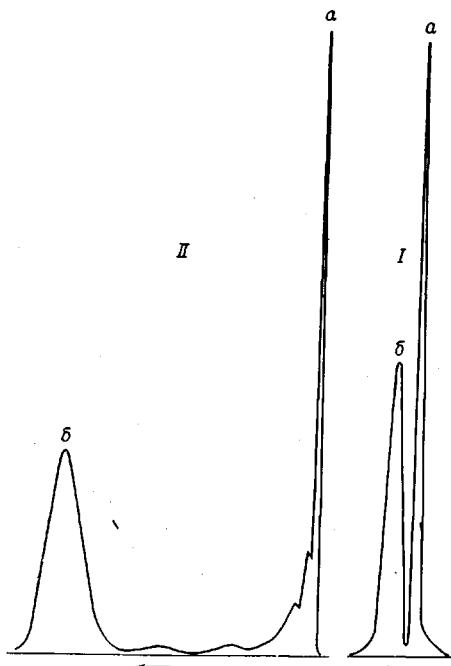


Рис. 2. Хроматограммы жидких продуктов распада гомополимеров I и II: а — соответствующий силанол, б — соответствующий силоксан

ние содержания Si в остатке, что является следствием разрушения эфирных групп полимеров в процессе термодеструкции.

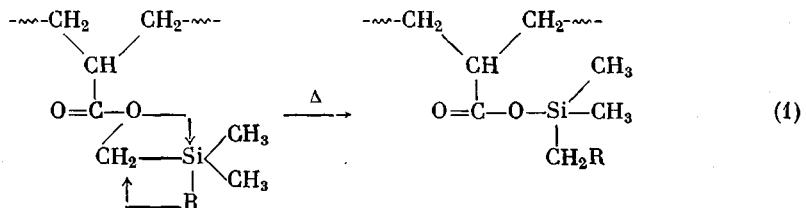
ИК-спектры остатка полимера после распада имеют те же характерные полосы поглощения, что и фрагменты цепи. Баланс продуктов термодеструкции Si-содержащих поликарбонатов представлен в табл. 2.

Наличие в продуктах термодеструкции силанолов и силоксанов, а также отсутствие карбинолов $R_3\text{SiCH}_2\text{OH}$, образование которых можно было бы ожидать, исходя из известных схем термодеструкции поликарбонатов [1, 2], позволяют предположить, что термическому распаду исследуемых поликарбонатов предшествует перегруппировка в боковых сложноэфирных группах.

Известно, что в результате внутримолекулярной координации в молекулах кремнийорганических соединений может протекать перегруппировка с миграцией триоргансилильной группы. Так, при фотолизе трифенилалкилketонов [8] миграция приводит к образованию в качестве промежуточного продукта карбена, который в присутствии спиртов дает соответствующие продукты присоединения. При нагревании трет.бутиловых эфиров силилзамещенных надкарбоновых кислот в апротонном растворителе

радикальному распаду предшествует миграция триметилсилильной группы к кислороду, в результате чего образуется метакрилат $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC(O)} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ [9]. Миграция группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ наблюдается также при нагревании аллилметилсилиловых эфиров [10]. Несколько иной тип перегруппировки описана для α -замещенных бензилтрифенилсиланов, $\text{Ph}_3\text{SiCH(X)Ph}$ [11]. В этом случае внутримолекулярная координация приводит к образованию связи $\text{Si}-\text{X}$ с одновременным переходом фенильной группы от атома кремния к углероду.

Мы предположили, что аналогичная перегруппировка имеет место при пиролизе триорганосиилметиловых эфиров полиакриловой кислоты

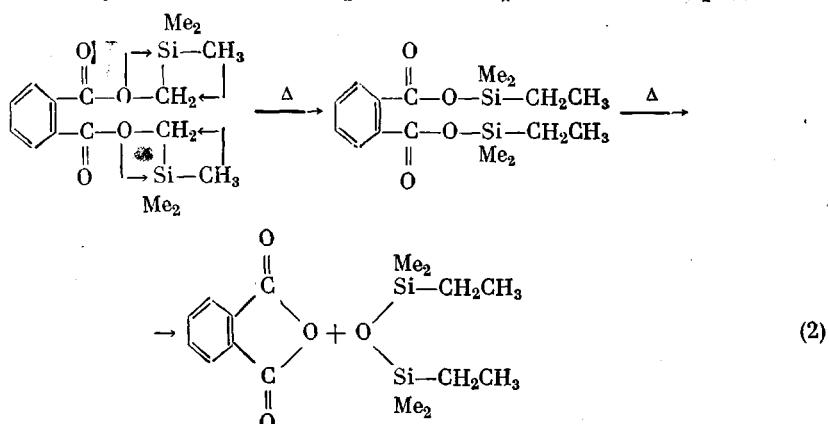


(R = Me, Ph)

Для доказательства возможности такой пиролитической перегруппировки мы использовали в качестве модельных соединений триметилсилилметилбензоат и бис-триметилсилилметилфталат и изучили их поведение в условиях, аналогичных условиям термораспада полимеров.

Нагревание триметилсилилметилбензоата при 290° приводит к его перегруппировке в диметилэтоксилилбензоат, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (образование двух пиков в области поглощения (C=O) — 1710 и 1725 cm^{-1} по сравнению с четким пиком 1725 cm^{-1} для исходного $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5$ и появление полос поглощения 970 и 1020 cm^{-1} (Si-Et)) и хроматографии. Хроматографический анализ реакционной смеси показал четкое разделение исходного эфира и продукта его перегруппировки. Кроме того, образуются небольшие количества силоксана и бензойной кислоты, которые могли явиться продуктами гидролиза эфира $\text{PhCO}_2\text{Si(Et)Me}_2$ следами влаги, попавшей в реакционную смесь. Высокая гидролитическая активность карбоксисиланов известна [12].

В продуктах термического разложения фталата были обнаружены с высоким выходом силоксан $[\text{Et}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$ и фталевый ангидрид в эквимолярных соотношениях. Очевидно, при нагревании бис-триметилсилилметилфталат сперва претерпевает перегруппировку, после чего происходит отщепление молекулы силоксана с образованием фталевого ангидрида



Способность бис-(триорганосиил) производных дикарбоновых кислот к термическому разложению с образованием ангидрида кислоты и силоксана описана в работе [13], а в работе [14] предложена схема пиролиза

Таблица 2

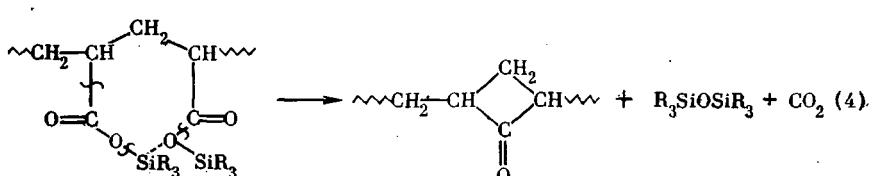
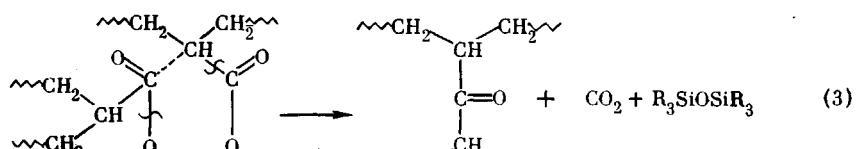
Продукты термораспада гомополимеров на основе I и II, 290°, 1 час

Полимер на основе	Продукты распада (вес. % от навески полимера) *					
	остаток	силоксан	силанол	олигомер	CO ₂	всего
I	42,2 (0,12) *	24,9 (0,21)	48,6 (0,28)	31,7 (0,10)	6,4 (0,23)	93,8 (0,94)
II	23,5 (0,24)	36,4 (0,25)	10,6 (0,14)	18,4 (0,05)	4,1 (0,24)	93,3 (0,92)

* Цифры в скобках — моли продукта на осново-моль полимера.

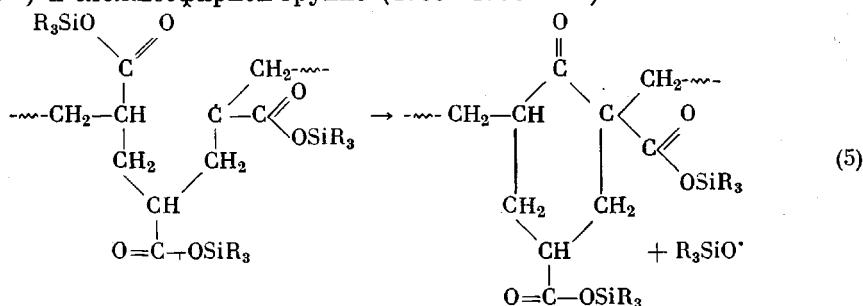
смешанных эфиров фталевой кислоты RO(O)CC₆H₄C(O)OSiR₃, ведущая к образованию фталевого ангидрида и аллоксисилиана. Проведенные реакции подтверждают возможность перегруппировки в боковых сложноэфирных группах Si-содержащих полиакрилатов. При этом в реакции перегруппировки участвуют преимущественно фенильные группы, что объясняет отсутствие в продуктах распада гомополимера II силоксана [Et(Me)(Ph)Si]₂O.

Реакция модельных соединений свидетельствует также о том, что образование силоксана в процессе термической деструкции полимеров на основе I—III может происходить по реакции, аналогичной (2). Однако в отличие от пиролиза фталатов отсутствие в ИК-спектрах деструктированного полимера полос поглощения, соответствующих колебаниям карбонильных групп в ангидридных циклах, и высокий выход CO₂ позволили предположить, что образование силоксана и CO₂ происходит одновременно. Это подтверждается экспериментальными данными: в процессе термодеструкции образуются эквимольные количества CO₂ и силоксана (табл. 2).



Образование силенола в ходе пиролиза поликараратов I—III происходит, очевидно, в результате цепной свободнорадикальной реакции разрушения сложноэфирных групп, подвергнувшихся перегруппировке. Обычно при термораспаде поликараратов выделение спирта сопровождается образованием в остатке полимера непредельных γ , δ -лактонных циклов, характеризующихся появлением плеча при 1760 cm^{-1} на полосе поглощения группы C=O. В ИК-спектрах деструктированных полимеров I и II такое плечо на полосе поглощения группы C=O отсутствует. Значительное уширение полосы поглощения группы C=O в ИК-спектрах деструктированных полимеров и смещение максимума в более низкочастотную область позволяют предположить, что в данном случае образование спирта проис-

ходит по реакции, приводящей к образованию β -кетоэфира [1], который имеет две полосы поглощения $C=O$, соответствующие кетону ($1700-1720\text{ cm}^{-1}$) и сложноэфирной группе ($1735-1750\text{ cm}^{-1}$)



Образующиеся в ходе этой реакции триалкилсилокси-радикалы обладают высокой активностью в реакции отрыва водорода [19] и могут, также как и радикалы RO^{\cdot} , участвовать в реакции отрыва α -водородных атомов основной цепи макромолекул с образованием на них новых активных центров. В ходе эксперимента образующийся силанол постоянно удалялся из зоны распада, однако полностью исключить реакцию его конденсации с образованием силоксана и воды нельзя. Наличие влаги должно было привести к гидролизу $-\text{C}(\text{O})\text{OSiR}_3$ -групп, т. е. возможен и не радикальный путь образования силанола.

Таким образом, при нагревании гомополимеров I—III до $280-300^{\circ}$ наблюдается перегруппировка спиртовой части боковых сложноэфирных групп, после чего термический распад протекает по двум основным направлениям: цепной свободнорадикальный распад с образованием фрагментов цепи и силанола, а также молекулярная реакция образования силоксана из боковых сложноэфирных групп макромолекул. Летучие продукты разложения, соответствующие строению исходного полиакрилата, не обнаружены.

Кремнийсодержащие эфиры акриловой кислоты получали аналогично описанным методикам: мономер I — по методу работы [16], а мономеры II и III — [17]. Синтезированные мономеры очищали разгонкой в вакууме в присутствии гидрохинона с последующим удалением ингибитора промыванием раствором щелочи, затем продукт промывали водой и сушили CaCl_2 .

Полимеризацию мономеров проводили в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната до 95%-ной конверсии в запаянных вакуумированных ампулах при 40° до образования геля с последующим выдерживанием при 60° в течение 30 час. Затем образцы полимеров извлекали из ампул, промывали метанолом и сушили в вакууме при 80° до постоянного веса.

Термораспад полимеров проводили в запаянных вакуумированных ампулах с отростками для сбора низкомолекулярной фракции и вымораживания летучих продуктов распада жидким азотом. Кинетические измерения проводили на высокотемпературных весах Мак-Бена, снабженных кварцевой пружиной при остаточном давлении $3 \cdot 10^{-9}$ тор. Точность поддерживания температуры $\pm 2^{\circ}$. Время достижения образцом требуемой температуры после подъема горячего нагревателя 20 мин. Навеска образца 25—30 мг.

Жидкие продукты распада анализировали на хроматографе «Цвет-402», используя колонку длиной 1 м, заполненную хромотоном N, пропитанным 15%-ным аниэзоном L. Для анализа на CO_2 использовали 1 м колонку, заполненную силикагелем, обработанным 5%-ным KOH.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20. ЯМР-спектры мономеров I и II, а также дисилоксана $[\text{PhCH}_2(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$ (выделенного из смеси продуктов распада гомополимера II и полученного встречным синтезом) снимали на приборе «Tesla», 80 МГц.

Тетраметилдиэтилдисилоксан, тетраметилдибензилдисилоксан и диметилдифенилдисилоксан синтезировали гидролизом соответствующих хлорсиланов по методике [18], а диметилэтилсиланол и диметилбензилсиланол получали по методике, описанной в работе [19]; триметилсилилметилбензоат и бис-триметилсилилметилфталат были синтезированы аналогично методу [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, Pure Appl. Chem., 30, 119, 1972.
2. Г. А. Разуваев, С. С. Зислина, Л. М. Терман, Ю. Д. Семчиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 553.
3. J. R. Schaerger, J. M. Jasason, J. Polymer Sci., 58, 1049, 1962.
4. Ю. П. Горелов, Р. Я. Хваливицкий, Р. П. Черновская, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., A18, 2256, 1976.
5. M. R. Collier, M. F. Lappert, M. M. Frueck, J. Organomet. Chem., 25, C36, 1970.
6. G. G. Cameron, D. R. Kane, Makromolek. Chem., 109, 194, 1967.
7. С. С. Зислина, Кандидатская диссертация, Уфа, 1977.
8. A. G. Brook, J. M. Duff, J. Amer. Chem. Soc., 89, 454, 1967.
9. Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, Н. Ф. Черепенникова, Н. П. Макаренко, Ж. общ. химии, 47, 97, 1977.
10. M. T. Reetz, Chem. Ber., 110, 965, 1977.
11. A. G. Brook, P. F. Jones, Chem. Comm., 1969, 1324.
12. Д. Н. Андреев, Д. Н. Алексеева, Ж. общ. химии, 38, 2123, 1968.
13. G. Schott, G. Henneberg, Z. chem., 7, 21, 1967.
14. K. G. Rutherford, R. J. Seidewand, Canad. J. Chem., 53, 67, 1975.
15. В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, А. П. Тарабарина, Ж. общ. химии, 42, 1051, 1972.
16. В. Ф. Миронов, А. Л. Кравченко, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1209.
17. R. L. Merker, J. E. Noll, J. Organ. Chem., 21, 1537, 1965.
18. C. Eaborn, D. R. M. Wolton, M. Chan, J. Organomet. Chem., 9, 251, 1967.
19. G. Greber, E. Reese, Makromolek. Chem., 55, 87, 1962.
20. Д. Н. Андреев, В. П. Лютий, Ж. общ. химии, 31, 2726, 1961.

THERMAL DECOMPOSITION OF SILICON-CONTAINING POLYACRYLATES

*Razuvaev G. A., Terman L. M., Chudakova V. A.,
Kostrikov I. N.*

Summary

The Si-containing acrylates of the general formula $\text{CH}_2-\text{CHC}(\text{O})-\text{OCH}_2\text{SiMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (where $n=1, 2, 3$) have been synthesized. The thermal decomposition at 280–300°C of homopolymers prepared on their basis has been investigated. Upon heating homopolymers undergo rearrangement in the alcohol part of the side ester groups, the main decomposition products being chain fragments, corresponding silanols ($\text{RCH}_2\text{R}_1\text{R}_2\text{SiOH}$), siloxanes $[(\text{RCH}_2\text{R}_1\text{R}_2\text{Si})_2\text{O}]$ and CO_2 . The mechanism of formation of these compounds is discussed.