

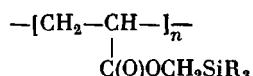
6. А. Е. Чалых, Новое в физико-химических методах исследования полимеров, «Знание», 1975, № 8.
 7. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 238.
 8. J. Crank, G. S. Park, Diffusion in Polymers, London — New York, 1968, s. 1.
 9. И. Б. Боровский, Электронно-зондовый микронализ, «Мир», 1974, стр. 260.
 10. А. Д. Алиев, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по диффузионным явлениям в полимерах, Рига, 1977, ч. I, стр. 7.

УДК 541.64:536.495

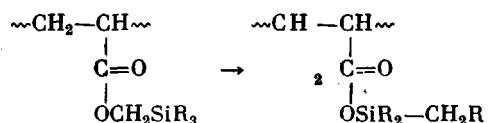
ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ

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

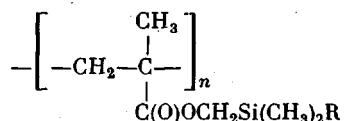
Ранее нами было показано [1], что в процессе пиролиза кремнийсодержащих полиакрилатов



одним из основных продуктов реакции является дисилоксан $[\text{R}_2(\text{RCH}_2\text{Si})_2\text{O}]_2$, отщеплению которого предшествует перегруппировка в боковых сложноэфирных группах



Можно было ожидать, что протекание перегруппировки при нагревании аналогичных полиметакрилатов



приведет к образованию в процессе деструкции двух типов мономеров, содержащих в спиртовой части группы $-\text{OCH}_2\text{SiR}_3$ и $-\text{OSi}(\text{CH}_2\text{R})\text{R}_2$. Наличие второго мономера могло бы служить прямым доказательством протекания перегруппировки в сложноэфирных группах кремнийсодержащих акриловых полимеров. Нами изучен термический распад указанных полиметакрилатов, где $\text{R}=\text{Me(I)}$ или Ph(II) . На рис. 1 представлены хроматограммы жидких продуктов распада гомополимеров I и II. Для идентификации этих продуктов нами были синтезированы предполагаемые соединения: исходные кремнийсодержащие метакрилаты, диметилэтил- и диметилбензилсилиметакрилаты, а также тетраметил-диэтил- и тетраметилдибензилдисилоксаны. Используя их в качестве хроматографических подсадок, мы определили, что обозначенные на рис. 1 пики соответствуют исходному (a), перегруппированному метакрилату (б) и дисилоксану (в). В табл. 1 представлен баланс продуктов термического распада кремнийсодержащих полиметакрилатов I и II при 300° в течение 1 часа.

Из рис. 2, на котором представлено изменение во времени количества продуктов термораспада полимеров I и II, видно, что перегруппировка протекает без индукционного периода, о чем свидетельствуют кривые накопления диметилэтил- и диметилбензилсилилметакрилатов; скорость образования последнего начинает превалировать над выходом исходного мономера на ранней стадии распада, что свидетельствует о большей склонности к перегруппировке Ph-замещенного производного полиметакрилата. Наличие перегруппировки в боковых группах подтверждают

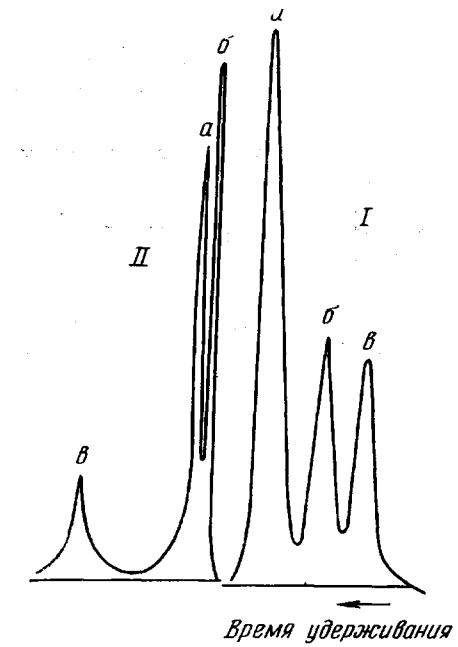


Рис. 1

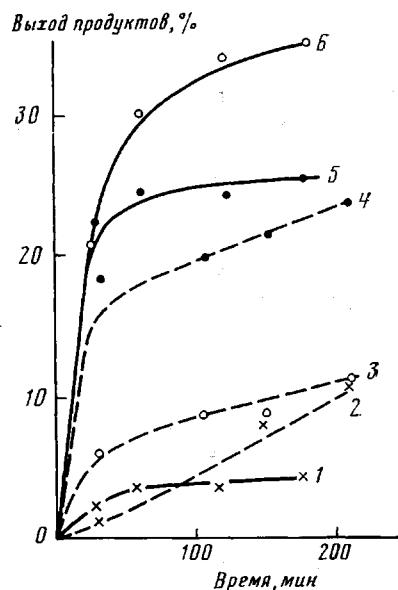


Рис. 2

Рис. 1. Хроматограммы жидких продуктов распада гомополимеров I и II
Рис. 2. Образование продуктов термораспада гомополимеров I (2-4) и II (1, 5, 6) при 300°; 1, 2 – дисилоксаны, 3, 6 – перегруппированные мономеры, 4, 5 – исходные мономеры

также результаты гидролиза частично деструктированного полимера II. Известно, что эфиры $\text{RC(O)OCH}_2\text{SiR}_3$ устойчивы к гидролизу, тогда как производные со связью $-\text{C(O)OSi}-$ легко гидролизуются при действии следов влаги [2]. В продуктах гидролиза деструктированного полимера II сырым ацетоном обнаружен силиanol $\text{Me}_2(\text{PhCH}_2)\text{SiOH}$, а в ИК-спектрах полимера II после гидролиза – полосы поглощения, характерные

Таблица 1

Продукты термораспада гомополимеров I и II при 300°

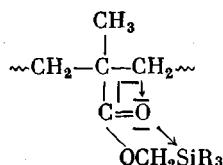
Вещество	Количество вещества (%) при термораспаде	
	I	II
Остаток полимера		
$\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{O(O)CC(CH}_3)=\text{CH}_2$	72,1	42,2
$(\text{CH}_3)_2(\text{RCH}_2)\text{SiO(O)CC(CH}_3)=\text{CH}_2$	17,2	24,1
$[\text{RCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$	7,2	29,1
CO_2	2,0	3,5
Следы		
	98,5	98,9

для карбоксильных групп. На основании кинетических кривых брутто-распада образцов полимеров в вакууме при 270–300°, а также кривых накопления продуктов термодеструкции в этом же температурном интервале, рассчитаны эффективные энергии активации (табл. 2).

Т а б л

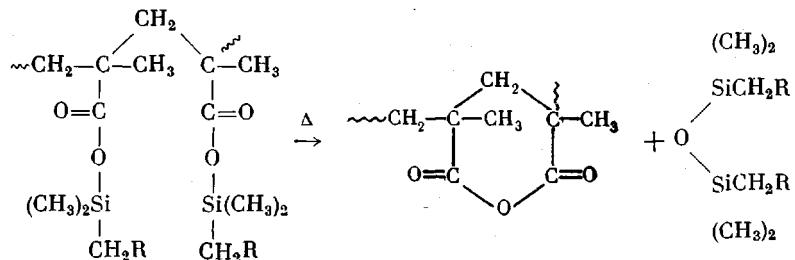
Полимер	Энергия активации, ккал/моль			
	брутто-процесса при конверсии		образования исходного мономера	перегруппированно- го мономера
	до 20 %	свыше 20 %		
I	22	24	28	-
II	26	40	31	38
ПММА [3]	23	62	-	-

Для кремнийсодержащих полиметакрилатов в отличие от ПММА не наблюдается значительного возрастания энергии активации на второй стадии распада, соответствующей, как известно [3], деструкции полимера, инициированной разрывом цепи по закону случая. Низкое значение энергии активации на глубоких стадиях термического распада полимеров I и II может быть объяснено ослаблением связей в основной цепи макромолекул за счет перераспределения электронной плотности в боковых сложноэфирных группах при введении в их состав атомов кремния



Это предположение подтверждается тем, что при повышении температуры скорость распада кремнийсодержащих полиметакрилатов выше, чем для ПММА (рис. 3).

В ИК-спектрах полимеров I и II после деструкции наблюдаются полосы поглощения 1760 и 1805 cm^{-1} , соответствующие колебаниям карбонильных групп в ангидридных циклах. Наличие дисилоксанов в продуктах термораспада (табл. 1) свидетельствует о том, что помимо деполимеризации при термодеструкции имеет место также следующая реакция



Возможность ее была проверена на модельном соединении — *bis*-(три-метилсилилметил)глутарате. При нагревании эфира в условиях, аналогичных условиям термораспада полимеров, наблюдалась перегруппировка с последующим количественным образованием дисилоксана $[\text{Et}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$ и глутарового ангидрида.

Таким образом, нагревание исследуемых кремнийсодержащих полиметакрилатов сопровождается перегруппировкой в боковых сложноэфирных группах макромолекул. Термический распад протекает путем деполимеризации с образованием мономеров двух типов. В присутствии ингибитора свободнорадикальных реакций (неозон Д) происходит понижение выхода мономеров, а выход дисилоксана несколько возрастает.

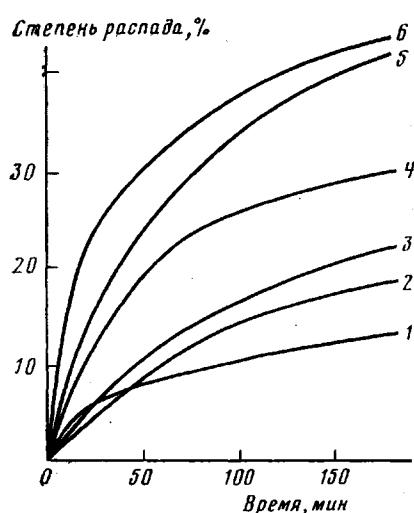


Рис. 3. Кинетические кривые термо-распада гомополимеров I (3, 6), II (1, 5) и ПММА (2, 4) при 270 (1-3) и 300° (4-6)

Кремнийсодержащие метакрилаты — метакрилоксиметил trimethyl- и метакрилоксиметилфенилсиланы — получали аналогично методике [4]. Синтезированные мономеры очищали перегонкой в вакууме в присутствии гидрохинона с последующим удалением ингибитора промыванием раствором щелочи, затем водой и сушили CaCl_2 . Физико-химические константы полученных мономеров соответствовали литературным данным. Полимеризацию мономеров проводили в присутствии инициатора дициклогексилпероксидкарбоната (0,5%) до 10–20%-ной конверсии в запаянных вакуумированных ампулах при 40°. Образцы полимеров извлекали из ампул и очищали переосаждением метанолом из раствора полимера в ацетоне, затем полимеры сушили в вакууме при 80° до постоянного веса.

Термический распад осуществляли в запаянных вакуумированных ампулах с отростками для вымораживания летучих продуктов распада жидким азотом.

Кинетические измерения проводили на высокотемпературных весах Мак-Бена, снабженных кварцевой пружиной, при остаточном давлении $3 \cdot 10^{-5}$ тор. Точность поддержания температуры $\pm 1^\circ$. Время достижения образцом требуемой температуры после подъема горячего нагревателя — 20 мин. Навеска образца 25–30 мг.

Жидкие продукты распада анализировали на хроматографе «Цвет-102», используя колонку длиной 1 м, заполненную хромотоном N, пропитанным аптеозоном L (15%). ИК-спектры снимали на спектрометре «UR-20».

Тетраметилдизтил- и тетраметилбензилдисилоксаны получали гидролизом соответствующих хлорсиланов по методике [5]; диметилэтил- и диметилбензилсилилметакрилаты синтезировали аналогично [6], бис-(триметилсилилметил) глутарат получали по методике [7].

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, В. А. Чудакова, И. Н. Костриков, Высокомолек. соед., A20, 1282, 1978.
- Д. Н. Андреев, Д. И. Алексеев, Ж. общ. химии, 38, 2123, 1968.
- С. Е. Бреслер, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Е. М. Саминский, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 403, 1958.
- R. L. Merker, J. E. Noll, J. Organ. Chem., 21, 1537, 1956.
- C. Eaborn, D. E. Wolton, M. Shaw, J. Organ. Chem., 9, 251, 1967.
- Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская, Ж. общ. химии, 30, 2782, 1960.
- Д. Н. Андреев, В. П. Люгый, Ж. общ. химии, 31, 2726, 1961.