

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

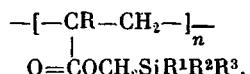
№ 9

УДК 541.64:547.4'128

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ВОЗМОЖНОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В БОКОВЫХ ГРУППАХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛАТОВ

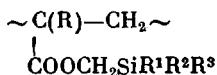
Терман Л. М., Чудакова В. А., Холодилова М. Н.

Исследованы термическая стабильность и механизм термического распада кремнийсодержащих полиакрилатов и полиметакрилатов общей формулы

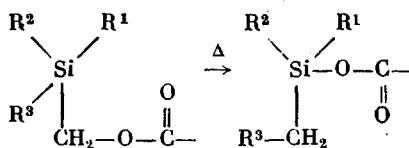


где $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Et}$, $\text{R}=\text{H}$, Me или $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Et}$, $\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}=\text{Me}$. Показано, что термическая перегруппировка в боковых сложноэфирных группах макромолекул кремнийсодержащих полиакрилатов и полиметакрилатов зависит от стерических эффектов заместителей у атома кремния. При $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Et}$ перегруппировка отсутствует, замена уже одного этильного радикала на метильный способствует прохождению перегруппировки. Отсутствует перегруппировка и при удалении атома кремния от карбонильной группы, что показано на примере полиметакрилоксипропилдиметилфенилсилиана. Замечено, что перегруппировка способствует повышению термостабильности полиметакрилатов, содержащих фрагменты CH_2SiR_3 , а термостабильность аналогичных полиакрилатов уменьшается.

Ранее было показано, что термическому распаду акриловых и метакриловых полимеров общей формулы



($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{Ph}$; $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Ph}$, а $\text{R}=\text{H}$ или Me [1, 2]) предшествует перегруппировка в боковых сложноэфирных группах



В указанных соединениях мигрируют как метильный, так и фенильный радикалы, причем миграция фенильного радикала происходит с большей легкостью. Очевидно, электроотрицательность фенильного радикала создает благоприятные условия для внутримолекулярной координации атомов кремния и кислорода, ответственной за перегруппировку. Для выяснения влияния стерического эффекта заместителя у атома кремния на способность к перегруппировке нами синтезированы акрил-(I) и метакрилоксиметилтриэтилсиланы (II), получены полимеры на их основе и исследованы их термостабильность и продукты термического распада.

Акрил- и метакрилоксиметилтриэтилсиланы синтезировали аналогично работе [3]. Мономеры чистили вакуумной разгонкой; их чистоту контролировали хроматографически. Температура кипения $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{O}_2\text{CC}=\text{CH}_2$ $56^\circ/133$ Па, n_D^{20} 1,4492; d_{20}^{20} 0,9115. Найдено, %: C 60,41; H 9,87; Si 13,60. Вычислено: C 60,0; H 10,0; Si 14,0. Для $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2$ т. кип. $70^\circ/133$ Па, n_D^{20} 1,4525; d_{20}^{20} 0,9056. Найдено, %: C 62,21; H 10,08; Si 13,92. Вычислено, %: C 61,68; H 10,28; Si 13,08.

Полимеризацию мономеров проводили в присутствии инициатора дициклогексилпероксидикарбоната в запаянных вакуумированных ампулах. Полиакрилоксиметилтриэтилсилан представляет собой бесцветный, прозрачный, эластичный полимер,

а полиметакрилоксиметилтриэтилсилан – бесцветный, прозрачный, стеклообразный. Термораспад полимеров проводили в запаянных вакуумированных ампулах с отростком для вымораживания легколетучих продуктов распада жидким азотом.

Термостабильность полимеров проверяли на высоковакуумных (остаточное давление $\sim 10^{-5}$ Па) высокотемпературных (точность поддержания температуры $\pm 2^\circ$) весах Мак-Бена, снабженных кварцевой пружиной.

С точки зрения электронных эффектов заместителей замена метильных радикалов на этильные не должна оказывать существенного влияния на свойства полимеров, в то время как стерические факторы этих заместителей существенно различаются [4].

Продукты термораспада полимеров I и II

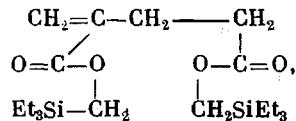
Продукты	Выход (%) от навески полимера	
	полимер I (300°, 2 ч)	полимер II, (290°, 2 ч)
Остаток	6,0	25,1
НМФ	80,	–
Легколетучие жидкости	8,0 *	71,6 **
CO ₂	0,7	0,3
Этилен	Следы	Следы
Пропилен	»	»

* Исходного мономера I 4,3 %, карбинала 0,9 %, неидентифицированного продукта 2,8 %.

** Исходного мономера II 61,4 %, неидентифицированного продукта 10,2 %.

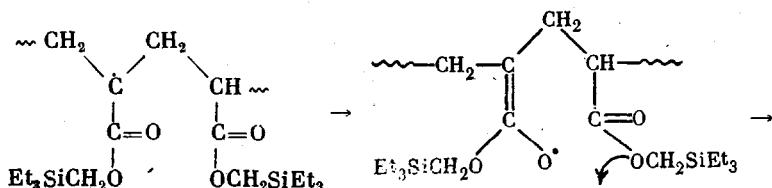
В таблице представлены данные о продуктах термического распада полимеров I и II. Как видно, в продуктах деструкции отсутствуют силоксан и сиранол, являющиеся основными продуктами термического распада полиакрилоксиметилтриметилсилана [1].

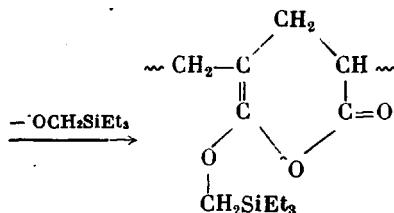
При термораспаде I образуются в основном низкомолекулярные фрагменты цепи (НМФ) (~80% от массы всех летучих продуктов). НМФ представляют собой вязкую жидкость желтого цвета. ИК-спектр этой жидкости свидетельствует о наличии двойных связей (1630 см^{-1}) в их молекулах; молекулярная масса, определенная криоскопически, равна 381, что близко значению, соответствующему двум мономерным звеньям (теоретически $M=400$)



содержание кремния 13,85% (теоретически 14,0%).

Образование НМФ при термодеструкции свойственно полиакрилатам и является свидетельством случайного разрыва цепи с последующей миграцией реакционного центра вдоль макромолекулы. Для многих полиакрилатов, в том числе и для ПМА, НМФ составляют до 90% от общего количества летучих [5, 6], в то время как в случае изученных нами ранее кремнийсодержащих полиакрилатов выход НМФ составлял всего 39% [1]. С использованием методов ГЖХ и ИК-спектроскопии были идентифицированы в продуктах термического распада триэтилсилилкарбинол и исходный мономер I. Образование $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{OH}$ происходит, очевидно, по механизму, предложенному Камероном и Кейном [7] для образования метанола при деструкции ПМА





Отщепление радикала $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{O}^+$ приводит к образованию в полимере I ненасыщенного лактонного цикла, наличие которого подтверждается ИК-спектрами деструктированного полимера — появлением на полосе поглощения, соответствующей колебаниям карбонильной группы, плеча при 1760 см^{-1} . Основным газообразным продуктом деструкции полимера I является углекислый газ, кроме того, образуются в незначительных количествах этилен и пропилен.

Легколетучие продукты термического распада анилизовали на хроматографе «Цвет-104», на колонке длиной 1 м, заполненной хроматоном N, пропитанным 15%-ным апиезоном L, используя детектор по теплопроводности. Для анализа на CO_2 использовали колонку длиной 1 м, заполненную активированным углем, при температуре термостата колонок 180° . Этилен и пропилен анализировали на хроматографе «Цвет-100» на колонке длиной 3 м, заполненной окисью алюминия, дезактивированной 2%-ным раствором KOH , используя ионизационно-пламенный детектор.

Для идентификации в продуктах термического распада триэтилсиликарбинола его синтезировали аналогично методике работы [8].

Твердый остаток полимера после распада окрашен, его элементный анализ показывает увеличение содержания кремния по сравнению с исходным полимером I (18,1 и 13,9% соответственно). ИК-спектр остатка полимера содержит полосы 1730 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ в сложных эфирах) и 1760 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ в лактонах).

Как видно из рис. 1, на котором представлены кинетические кривые термического распада различных полиакрилатов, термостабильность полимера I близка термостабильности ПМА (кривые 2 и 3). Таким образом, отсутствие в продуктах термического распада силоксана и силанола, а также повышенная по сравнению с полиакрилоксиметилтриметилсиланом термостабильность свидетельствуют о том, что термическая перегруппировка в полимере I не происходит.

Для полиметакрилоксиметилтриэтилсилана (II) основной продукт термического распада — исходный метакрилоксиметилтриэтилсилан (61,4% от веса полимера или 85% от суммы летучих продуктов) (таблица).

ИК-спектры исходного и разложенного полимеров идентичны, элементный анализ деструктированного полимера показывал увеличение содержания кремния (17,6%) по сравнению с исходным (13,4%).

Гидролиз водным ацетоном деструктированного полимера II не вызывал образования карбоксильных групп. ИК-спектры исходного и гидролизованного разложенного полимеров идентичны и не содержали полос поглощения, характерных для связи $\text{Si}—\text{O}$, что свидетельствовало об отсутствии перегруппировки в сложноэфирных группах макромолекул полимера II. Так как подобные полосы поглощения отсутствовали и в ИК-спектрах жидких продуктов распада, можно заключить, что при нагревании полиметакрилоксиметилтриэтилсилана перегруппировка отсутствует.

Аналогичные данные получены для модельного соединения — бензоилоксиметилтриэтилсилана. Его нагревание при 300° в течение 3 ч не привело к каким-либо изменениям, о чем свидетельствуют идентичность ИК-спектров исходного и прогретого эфиров, а также данные хроматографического анализа. По-видимому, три этильные группы создают стericеские препятствия внутримолекулярной координации между атомами кремния и кислорода, в результате чего перегруппировка не осуществляется.

Мы предположили, что замена одного этильного радикала на метильный может открыть кислороду доступ к атому кремния и тем самым предоставить возможность для внутримолекулярной координации, которая при термическом воздействии приведет к образованию перегруппирован-

ного продукта. Для этой цели мы синтезировали полиметакрилоксиметиль(метилдиэтил)силан (III) и проверили его термостабильность.

Как видно из рис. 2, полимер III стабильнее, чем II. Качественно хроматографически и спектрально были обнаружены доказательства протекания перегруппировки при нагревании данного полимера (в незначительных количествах в продуктах деструкции обнаружен $\text{Et}_3\text{SiO}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2$; в ИК-спектрах деструктированного полимера III обнаружены полосы поглощения при 1760 и 1800 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний C=O в ангидридных циклах типа глутарового ангидрида).

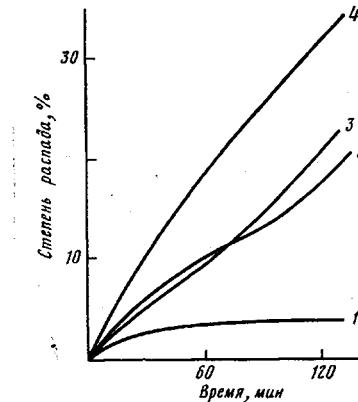


Рис. 1

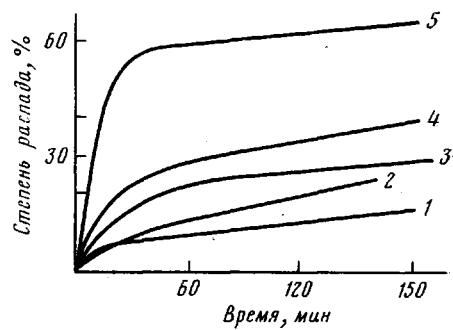


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые термораспада полиакрилатов: 1 – полимер I, 270°; 2 – ПМА, 300°; 3 – полимер I, 300°; 4 – $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{O}(\text{O})\text{CCNCH}_2]_n$, 300°

Рис. 2. Кинетические кривые термораспада кремнийсодержащих полиметакрилатов общего формулы $[\text{RO}(\text{O})\text{CCMeCH}_2]_n$ при 270°. R= $\text{Me}_2\text{PhSiCH}_2$ (1), Me_3SiCH_2 (2), $\text{MeEt}_2\text{SiCH}_2$ (3), Et_3SiCH_2 (4), $\text{Me}_2\text{PhSi}(\text{CH}_2)_3$ (5)

Нагревание модельного соединения – бензоилоксиметил(метилдиэтил)силана в вакууме при 300° за 3 ч также сопровождалось перегруппировкой его в триэтилсилилбензоат, что было доказано хроматографически (анализ полученного встречным синтезом триэтилсилилбензоата) и спектрально (смещение полосы поглощения, соответствующей колебаниям связи C=O, с 1730 для $\text{Et}_2\text{MeSiCH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ до 1710 cm^{-1} для $\text{Et}_3\text{SiO}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$). О протекании перегруппировки свидетельствовало также образование кристаллов бензойной кислоты в ампуле с прогретым эфиром при стоянии. Кислота могла образоваться только при гидролизе эфира со связью $\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$.

Бензоилоксиметилтриэтилсилан, бензоилоксиметил(метилдиэтил)силан, метакрилоксиметил(метилдиэтил)силан были синтезированы по методике работы [3], а триэтилсилилметакрилат и триэтилсилилбензоат аналогично работе [9].

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что протекание термической перегруппировки в сложно-эфирных группах, содержащих фрагменты $-\text{OCH}_2\text{SiR}_3$, зависит от стерических эффектов заместителей у атома кремния, и при наличии трех объемных заместителей перегруппировка не происходит.

Представляло интерес выяснить, будет ли протекать перегруппировка при увеличении числа метиленовых групп между атомами кислорода и кремния. С этой целью был синтезирован по методике работы [10] полиметакрилоксипропилдиметилфенилсилан (IV), представляющий собой прозрачный, эластичный материал. Радикалы у атома кремния были выбраны с учетом того, что фенильные радикалы в группировке $\text{OCH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ обеспечивают наиболее легкое протекание перегруппировки [1, 2]. Основной реакцией термораспада полимера IV является деполиме-

ризация. ИК-спектры и хроматограммы жидких продуктов термического распада и исходного мономера идентичны. Элементный анализ остатка полимера после распада близок к исходному полимеру: С 67,8; Н 8,6; Si 10,0%; после разложения С 66,2; Н 8,3; Si 11,5%.

Таким образом, и в этом случае, т. е. при удалении атома кремния от карбонильной группы, перегруппировка не происходит.

Ранее нами было показано [2], что перегруппировка и следующие за ней превращения в боковых сложноэфирных группах полиметакрилатов, содержащих фрагменты OCH_2SiR_3 , приводят к повышению термостабильности полимера за счет обрыва цепной реакции деполимеризации на перегруппированных звеньях макромолекул. Можно было ожидать, что отсутствие перегруппировки в исследуемом полимере IV вызывает уменьшение термостабильности, так как известно, что увеличение объема и массы углеводородного спиртового радикала в полиметакрилатах приводит к существенному уменьшению их термостойкости [11].

Действительно, как видно из рис. 2, термостабильность полимера IV значительно ниже, чем у полиметакрилатов, содержащих в боковой группе фрагмент OCH_2SiR_3 , а полиметакрилоксиметил(метилдиэтил)силан (кривая 3) стабильнее полиметакрилоксиметилтриэтилсилана (кривая 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Разуваев Г. А., Терман Л. М., Чудакова В. А., Костриков И. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1282.
2. Терман Л. М., Чудакова В. А., Костриков И. Н., Косолапова И. Г. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 7, с. 555.
3. Merker R. L., Noll J. E. J. Organ. Chem., 1956, v. 21, № 12, p. 1537.
4. Пальм В. А. В кн.: Тр. конф. по проблемам применения корреляционных уравнений в орган. химии. Тарту, 1962, № 1, с. 3.
5. Cameron G. G., Kane D. R. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 7, p. 693.
6. Hard K. D., Blunk F. H. J. Amer. Chem. Soc., 1938, v. 60, № 10, p. 2419.
7. Cameron G. G., Kane D. R. Makromolek. Chem., 1968, B, 113, № 4, S. 75.
8. Witmore L., Sommer G. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 6, p. 481.
9. Андреев Д. Н., Кухарская Э. В. Ж. орган. химии, 1960, т. 30, № 8, с. 2782.
10. Plueddemann E. P., Clark H. A. Pat. 3258477 (USA).—Printed in Chem. Abstrs., 1966, v. 65, Р12237f.
11. Хвиливицкий Р. Я., Горелов Ю. П., Булатова А. Б., Черновская Р. П., Терман Л. М. Пласт. массы, 1976, № 2, с. 29.

Институт химии АН СССР

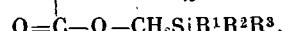
Поступила в редакцию
9.IV.1982

EFFECT OF STERIC FACTORS ON POSSIBILITY OF THERMAL REARRANGEMENT IN SIDE FRAGMENTS OF SILICON-CONTAINING POLYACRYLATES

Terman L. M., Chudakova V. A., Kholodilova M. N.

Summary

Thermal stability and mechanism of thermal degradation of silicon-containing polyacrylates and polymethacrylates of general formula: $-\left[-\text{CR}-\text{CH}_2-\right]_n-$, where



$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Et}$; $\text{R}=\text{H}$, Me or $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Et}$, $\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}=\text{Me}$ have been studied. The thermal rearrangement in side ester groups of macromolecules of silicon-containing polyacrylates and polymethacrylates is shown to depend on steric effects of substituents close to silicon atom. For $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Et}$ the rearrangement is absent, while the change even of one ethyl radical by methyl one results in proceeding of rearrangement. When the silicon atom is on the distance from carbonyl group (polymethacryloxypropylidemethylphenyl silane) the rearrangement does not proceed. The rearrangement favours the increase of thermal stability of polymethacrylates containing CH_2SiR_3 fragments, while the thermal stability of analogous polyacrylates is decreased.