

УДК 541.64:536.4

© 1990 г. В. Б. Силкин, Л. П. Майорова, М. Н. Бочкарев,
Ю. Д. Семчиков, Н. Л. Хватова

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНОВ

Исследовано термическое разложение перфторированных полифенилengerманов — полимеров нового типа. Их термический распад протекает постадийно в зависимости от температуры с выделением C_6F_5H , C_6F_6 , F_2 и олигомерных продуктов.

Ранее реакциями неравновесной поликонденсации были синтезированы новые германийсодержащие полимеры: перфторированный полифениленгерман (ПФГ) [1] и сетчатый перфторированный полифениленгерман (СПФГ) [2]. При получении ПФГ в качестве исходных соединений использовали монозамещенные производные перфторфенилгермана ряда $(C_6F_5)_3GeX$ ($X=H$, Br, GeR₃, HgGeR₃), что исключало возможность спшивания полимерных цепей. ПФГ можно отнести к недавно открытому классу дендримеров или арборолов [3, 4]. Его макромолекулы представляют собой плотные сферы, а макромолекулярная цепь имеет звездчато-разветвленное строение.

СПФГ был синтезирован из бифункциональных гидридов $(C_6F_5)_2GeH_2$ и $H(C_6F_5)_2Ge - Ge(C_6F_5)_2H$, а также реакциями $(C_6F_5)_4Ge$ и ПФГ с $LiAlH_4$ [5] и представлял собой трехмерный спицовый полимер.

В настоящей работе приведены данные по термическому распаду обоих полимеров и использованию их в качестве потенциальных стабилизирующих добавок к ПС, ПИ и полисилоксановому каучуку.

Измерение ДТА и ТГА выполняли на дериватографе системы «Paulik». ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Perkin – Elmer» (модель 577). Образцы твердых соединений готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. ГЖХ-анализ продуктов выполняли на хроматографе «Цвет-104», детектор — катарометр; колонка $3000 \times 0,4$ см, наполненная PEG-20M на «Chromaton-N-AW»; газ-носитель — гелий. Гидролиз соединений и синтез исходных полимеров проводили по методикам, описанным в литературе [1, 2]. Количество F_2 определяли обратным титрованием непрореагировавшего водного раствора NaOH.

Предварительные данные ДТА и ТГА показали, что наиболее термостойкие образцы ПФГ дает реакция стехиометрических количеств $(C_6F_5)_3GeH$ и Et_3N в среде ТГФ в отсутствие кислорода и влаги воздуха (рис. 1 и таблица, образец 2). Поэтому в дальнейших исследованиях использовался ПФГ, полученный именно в этих условиях.

Было отмечено, что после прогревания при 300° в течение 0,5 ч полимер остается неизменным, однако температура начала потери веса несколько возрастает (образец 3).

При проведении термического распада на воздухе в изотермическом режиме при $320 \pm 5^\circ$ ПФГ начинает темнеть через 1,5 ч без заметной потери веса ($<0,3\%$). Фрагментный анализ, ИК-спектры, $T_{пл}$ и растворимость такого полимера не отличаются от исходного.

При $420 \pm 5^\circ$ в течение 1,5 ч ПФГ теряет не более 4,5%, при этом его растворимость заметно уменьшается. Так, в ТГФ растворяется $\sim 60\%$ такого полимера. По данным фрагментного анализа, в его растворимой части ($T_{пл}=230-250^\circ$) увеличивается соотношение групп $C_6F_5 : C_6F_4$ и по-

Данные ДТА и ТГА различных образцов ПФГ (8 град/мин)

Образец *	T _{пл} [°]	Температура начала потери веса, °C	Потеря веса (%) при T [°]	
			440	470
1	225	410	2,09	6,85
2	220	480	0,42	1,25
3	230	500	0,22	0,33

* См. подпись к рис. 1.

лимер соответствует формуле $[(C_6F_5)_{2,2}GeC_6F_4]_n$ (по сравнению с ПФГ – $[(C_6F_5)_{1,8}GeC_6F_4]_n$).

В нерастворимом неплавком остатке это соотношение уменьшается ($[(C_6F_5)_{1,8}GeC_6F_4]_n$). Уменьшение растворимости и увеличение в нерастворимых продуктах дизамещенных перфторфенильных колец по отношению к исходному ПФГ свидетельствует, очевидно, о межмолекулярном спшивании в результате отщепления C_6F_5 -групп и фрагментов $(C_6F_5)_3Ge$ – или $(C_6F_5)_3GeC_6F_4$.

При нагревании ПФГ в вакууме при $330 \pm 10^\circ$ в течение 3 ч полимер был выделен в неизмененном виде, однако наблюдалось образование незначительного количества C_6F_5H . Появление пентафторбензола обусловлено, очевидно, наличием в каждой макромолекуле ПФГ одной группировки $(C_6F_5)_{3-x}(C_6F_4)_xGeH$, являющейся центром зарождения звездчато-разветвленной макроцепи [1].

При $400 \pm 10^\circ$ в течение 3 ч отмечали значительное потемнение ПФГ и возгонку твердого желтого вещества. В выделяющихся легколетучих продуктах методами масс-спектрометрии¹ и ГЖХ идентифицированы C_6F_5H (0,6%) и C_6F_6 (0,02%). При нагревании ПФГ в вакууме от 30 до 450° и выдерживании при этой температуре в течение 6 ч, начиная с $350 \pm 5^\circ$ возгораются продукты распада (19,5%), из которых дробным осаждением был выделен (13,6%) 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-ди[трист-(пентафторфенил)]гермил-бензол – $(C_6F_5)_3Ge - C_6F_4 - Ge(C_6F_5)_3$ (I) с $T_{пл} = -155^\circ$. Его строение подтверждено данными элементного и фрагментного анализов, ИК-спектроскопии, измерением ММ. Получить кристаллы этого соединения, пригодные для рентгеноструктурного анализа, к сожалению, не удалось.

Неидентифицированная часть возгонавшихся продуктов (5,9%), по-видимому, представляет собой смесь олигомеров общей формулы $(C_6F_5)_3Ge - C_6F_4 - [-(C_6F_5)_2GeC_6F_4 -]_n - Ge(C_6F_5)_3$ ($n=1-3$). Это предположение подтверждается данными ИК-спектроскопии и данными щелочного гидролиза смеси, который показал наличие в веществе германия и групп C_6F_5 и C_6F_4 , причем их соотношение соответствует приведенной формуле. Возгонавшиеся продукты не реагируют с водой и серой (ТГФ, 80°), что свидетельствует об отсутствии группировок $Ge - Ge$, образования которых можно было бы ожидать в результате терморазложения ПФГ. Известно, что ди- и полигерманы, содержащие перфторфенильные заместители, легко реагируют с указанными реагентами в приведенных условиях [6].

При $480 \pm 10^\circ$ в течение 1,5 ч возгорается 24% олигомерных продуктов, а в течение 4 ч – 31%. При увеличении температуры или продолжительности распада относительное количество возгоняющихся твердых продуктов не превышает 32%.

После разложения ПФГ (450° , 6 ч) остается 77,6% нерастворимого неплавкого вещества темно-коричневого цвета, которое воспламеняется на воздухе при контакте с открытым огнем, а в запаянных эвакуированных капиллярах энергично разлагается при $510 \pm 10^\circ$. При быстром нагревании ПФГ как на воздухе, так и в вакууме при $580 \pm 5^\circ$ (в течение 3–5 мин)

¹ Авторы благодарят О. Н. Дружкова (НИИ химии при ГГУ им. Н. И. Лобачевского) за получение данных масс-спектрометрии.

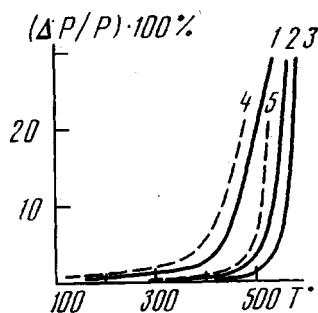


Рис. 1

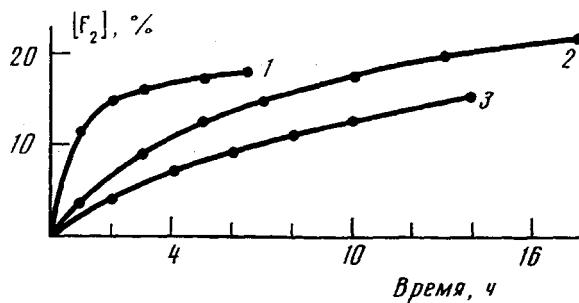


Рис. 2

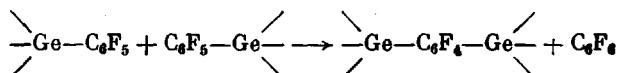
Рис. 1. Потеря веса различных образцов ПФГ и СПФГ при нагревании на воздухе со скоростью 8 град/мин: 1 – $(C_6F_5)_3GeH + Et_3N$ в водном ацетоне; 2 – $(C_6F_5)_3GeH + +Et_3N$ в ТГФ в отсутствие кислорода и влаги воздуха; 3 – образец 2, предварительно прогретый при 300° в течение 0,5 ч; 4 – $(C_6F_5)_2GeH_2 + Et_3N$ в ТГФ в отсутствие кислорода и влаги воздуха; 5 – образец 4, предварительно прогретый при 300° в течение 0,5 ч

Рис. 2. Выделение фтора из ПФГ при различных температурах (в % от общего количества) при 520 ± 10 (1), 490 ± 10 (2) и $470 \pm 10^\circ$ (3)

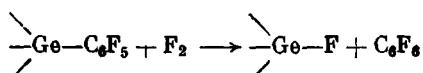
также происходит быстрый распад взрывного характера, приводящий к образованию черного аморфного порошка, который представляет собой, по данным элементного и фрагментного анализов и ИК-спектроскопии, механическую смесь свободного углерода и германия.

Было найдено, что пары легколетучих продуктов, образующихся при распаде ПФГ выше $460 \pm 5^\circ$, нейтрализует водный раствор $NaOH$. Анализ такого раствора показывает наличие ионов F^- . Это позволяет предположить, что при $T > 460^\circ$ одним из продуктов распада является свободный фтор, о чем свидетельствует также образование красного налета фтористой меди (Cu_2F_2) на медной проволоке, введенной в пары легколетучих продуктов термолиза ПФГ, проводимого в интервале $490 - 530^\circ$. Зависимость количества выделяющегося фтора от времени при различных температурах и постоянном удалении образующихся продуктов приведена на рис. 2.

Механизм образования C_6F_6 при различных температурах, вероятно, неодинаков. Так, до 460° гексафторбензол может отщепляться в результате диспропорционирования



При более высокой температуре наиболее вероятным становится фотиривание связи $Ge - C_6F_5$ выделяющимся фтором



Образование фторгерманов подтверждается появлением в ИК-спектре продуктов, возгоняющихся при длительном (~ 7 ч) термолизе ПФГ, дополнительной полосы поглощения при 600 cm^{-1} , которая наблюдается в спектре полученного ранее тригермана $(C_6F_5)_3Ge - GeF_2 - Ge(C_6F_5)_3$ [7] и может быть отнесена к колебаниям связи $Ge - F$.

Остаток ПФГ после выдерживания в вакууме при $490 \pm 10^\circ$ в течение 17 ч представляет собой полностью спицкий полимер, не содержащий, по данным ИК-спектроскопии, элементного и фрагментного анализов, монозамещенных перфторированных колец и имеющий общую формулу $[C_6F_4Ge]_n$. Такой продукт не взаимодействует с водой и серой в ТГФ, что свидетельствует об отсутствии в его составе группировок $Ge - Ge$.

Таким образом, термическое разложение ПФГ включает следующие стадии.

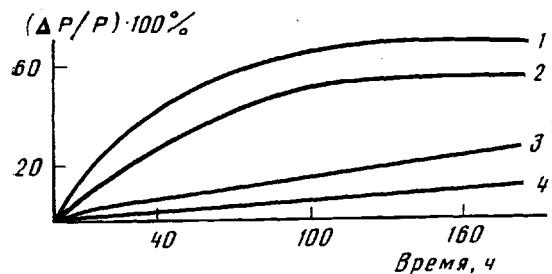


Рис. 3. Потеря веса ПФГ при нагревании на воздухе в изотермических условиях ($\pm 5^\circ$) при 505 (1), 475 (2), 460 (3) и 450° (4)

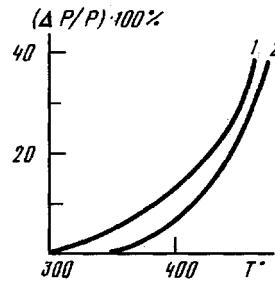
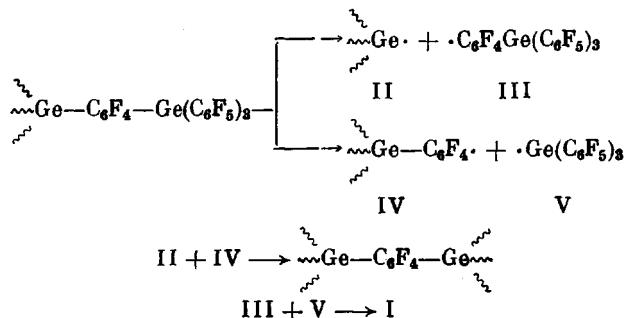


Рис. 4. Потеря веса каучука СИЭЛ 159-305 (1) и его смеси с 20% ПФГ (2). Скорость повышения температуры 10 град/мин

1. При 350° начинает выделяться $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в результате отщепления водорода от центрального атома Ge в макромолекуле и группы C_6F_5 .

2. При $350\text{--}400^\circ$ происходит гомолиз связей Ge—С с отщеплением фрагментов $(\text{C}_6\text{F}_5)_x\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_y$ ($x=0, 1$), находящихся на периферии макромолекул, и рекомбинация образующихся частиц



Продукты рекомбинации II и V, III и IV не обнаружены.

3. При $400\text{--}580^\circ$ образуется C_6F_6 в результате диспропорционирования фрагментов $\sim\text{Ge}-\text{C}_6\text{F}_5$.

4. При $460\text{--}580^\circ$ выделяется свободный фтор. Его реакция с продуктами распада дает C_6F_6 и группы $\sim\text{Ge}-\text{F}$.

5. Выше 580° происходит энергичный распад ПФГ до углерода и металлического Ge.

Задачей кинетического исследования явилось установление характеристик термической стабильности полимера и возможности его использования как нецепного ингибитора [8]. Последнее представлялось целесообразным потому, что ПФГ содержит атомы металла Ge, которые могут быть акцепторами кислорода при высокой температуре.

Из рис. 1 следует, что температура начала термоокислительного распада ПФГ близка к 400° , температура начала интенсивного разложения $\sim 525^\circ$. На рис. 3 приведены кривые потери веса ПФГ на воздухе в изотермических условиях. По данным рис. 3 построены аррениусовские кривые и определена энергия активации E начальной стадии термоокислительного распада в интервале $450\text{--}475^\circ$, которая составила $380\text{--}460$ кДж/моль. Эта величина оказалась сопоставимой с E распада термостойких полимеров, в частности тефлона [9].

Смешение ПФГ с ПС и ПИ не привело к повышению термоокислительной стабильности этих полимеров. Однако в случае полисилоксанового каучука марки СИЭЛ 159-305 эффект стабилизации обнаружен. Из рис. 4 следует, что добавление к этому полимеру 20% ПФГ увеличивает температуру начала разложения на 25° и температуру интенсивного распада на 35° .

СПФГ по сравнению с ПФГ несколько менее термически устойчив (рис. 1, образцы 4 и 5). Его термораспад в вакууме сопровождается образованием тех же продуктов. Через 1 ч при 480–10° выделилось 14,6% F₂ и 33,3% низкомолекулярных продуктов. Остаток (57,0%) представляет собой черный неплавкий нерастворимый порошок, который воспламеняется на воздухе при контакте с открытым огнем, а в вакууме при 510–10°. После его щелочного гидролиза в ТГФ методом ГЖХ были идентифицированы C₆F₅H, n-C₆F₄H₂ и, предположительно, C₆F₃H₃ в соотношении 1 : 23 : 1. При быстром нагревании до 520±5° СПФГ разлагается также почти со взрывом до углерода и металлического Ge.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочкарев М. Н., Силкин В. Б., Майорова Л. П., Разуваев Г. А., Семчиков Ю. Д., Шерстяных В. И. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
2. Силкин В. Б., Майорова Л. П., Бочкарев М. Н. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 6. С. 1338.
3. Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Rydar J., Smith P. // Polymer J. (Tokyo). 1985. V. 17. P. 117.
4. Newkome G. R., Yao Z., Baker G. R., Gupta V. K., Russo P. S., Saunders M. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 4. P. 849.
5. Силкин В. Б., Майорова Л. П., Бочкарев М. Н. // Химия элементоорган. соединений. Горький, 1987. С. 13.
6. Бочкарев М. Н., Разуваев Г. А., Вязанкин Н. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 8. С. 1820.
7. Castel A., Escudie J., Riviere P., Satge J., Bochkarev M. N., Maiorova L. P., Razuvaeve G. A. // Organomet. Chem. 1984. V. 210. P. 37.
8. Глобышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 3. С. 585.
9. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., 1970. С. 245.

Институт металлоорганической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
25.10.89

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

V. B. Silkin, L. P. Maiorova, M. N. Bochkarev, Yu. D. Semchikov,
N. L. Khvatova

THERMAL DECOMPOSITION OF PERFLUORINATED POLYPHENYLENE GERMANES

Summary

Thermal decomposition of new polymers – perfluorinated polyphenylene germanes has been studied. This process was shown to proceed step-by-step depending on temperature with evolution of C₆F₅H, C₆F₆, F₂ and oligomer products.