

УДК 541.64:547.245:536.4

ТЕРМОРАСПАД ПОЛИМЕТАКРИЛОИЛОКСИМЕТИЛПЕНТАМИЛДИСИЛАНА

© 1995 г. Л. М. Терман, В. А. Чудакова, Н. В. Калентьева

Институт металлоорганической химии
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 08.02.93 г.

Термораспаду полиметакрилоилоксисиметилпентаметилдисилана предшествует перегруппировка дисиленовых фрагментов в боковых сложноэфирных группах макромолекул. Далее распад сопровождается в основном деполимеризацией с выделением продукта перегруппировки – метакрилоилоксидиметилсилилтриметилсилилметана и частичным десилилированием перегруппированных сложноэфирных групп с выделением дисилоксана $[Me_3SiCH_2SiMe_2]_2O$ и образованием ангидридных структур в деструктированном полимере.

Синтезирован неописанный в литературе метакрилоилоксисиметилпентаметилдисилан $Me_3SiSi(Me)_2CH_2O(O)CC(Me)=CH_2$ (I). Интерес к подобного рода соединениям связан с высокой чувствительностью связей Si–Si к УФ-облучению [1]. Предполагалось, что полимеры на основе подобных метакрилатов могут быть предложены в качестве позитивных фоторезистов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метакрилат I синтезировали по известной методике [2] из пентаметилхлорметилдисилана [3] и метакрилата калия с выходом 70%. Он представляет собой бесцветную жидкость со слабым запахом, т. кип. $75^\circ C/665$ Па; $n_D^{20} = 1.4532$; элементный анализ, %: C 52.71; H 10.26; Si 22.27 (вычислено, %: C 52.17; H 9.56; Si 24.34).

Метакрилоилоксидиметилсилилтриметилсилилметан (II) синтезировали по реакции метакрилата калия с триметилсилилдиметилхлорсилилметаном; т. кип. $55 - 56^\circ C/665$ Па; $n_D^{20} = 1.4390$; элементный анализ, %: C 51.72; H 9.79; Si 24.68.

Триметилсилилдиметилхлорсилилметан получали из Me_3SiCH_2MgCl (0.5 моля Mg, 0.5 моля $ClCH_2SiMe_3$ в 300 мл эфира) и Me_2SiCl_2 (0.5 моля) в сухом диэтиловом эфире. Выделяли фракцию с $T_{\text{кип}} = 153 - 154^\circ C$, $n_D^{20} = 1.4325$ (по лит. данным [4] $n_D^{20} = 1.4322$).

Гидролизом метакрилата II получен дисилоксан $Me_3SiCH_2SiMe_2OSiMe_2CH_2SiMe_3$ (III); элементный анализ, %: C 46.28; H 10.35; Si 35.72 (вычислено, %: C 47.05; H 11.11; Si 36.6).

Полимеризацию кремнийсодержащих метакрилатов I и II проводили в вакуумированных ам-

пулах в массе в присутствии ~1% дициклогексилпероксидикарбоната. Глубину конверсии определяли весовым методом. Термический распад полимеров проводили в вакуумированных ампулах с отростком для вымораживания летучих продуктов термораспада. Навеска полимера ~1 г. Глубину распада определяли весовым методом по потере массы полимера.

ИК-спектры всех синтезированных соединений регистрировали на приборе UR-20: жидкостей – в виде тонких пленок, полимеров – в виде суспензий в вазелиновом масле или в CCl_4 . ПМР-спектры снимали на спектрометре "Tesla BS-487C" с рабочей частотой 100 МГц при $65^\circ C$, растворитель $CDCl_3$, внутренний стандарт $CHCl_3$. Хроматографический анализ синтезированных соединений и жидких продуктов термораспада проводили на хроматографе "Цвет-104", используя детектор по теплопроводности. Для анализа применяли 1 м колонку, заполненную хроматоном-N, пропитанным 15% апизоном-L, температура испарителя $200^\circ C$, терmostата колонок $130^\circ C$, терmostата детектора $160^\circ C$. Количественное определение продуктов термораспада проводили методом абсолютной калибровки.

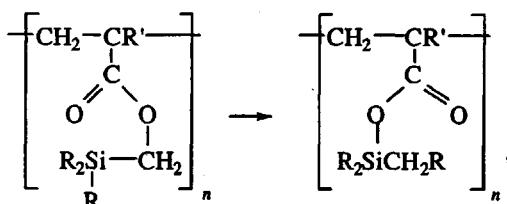
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК- и ПМР-спектры подтверждают строение синтезированного метакрилоилоксисиметил(пентаметил)дисилана: 1715 cm^{-1} ($C=O$); 1630 cm^{-1} ($C=C$); 1250 cm^{-1} ($SiMe_3$); ЯМР 1H , δ (м. д.) 0.08 ($SiMe_3$); 0.10 ($SiMe_2$); 1.93 (CH_3-C); 3.93 (OCH_2Si); 5.50 ($=CH_2$ -*транс*); 6.06 ($=CH_2$ -*цик*).

Полиметакрилоилоксисиметил(пентаметил)дисилан, полученный радикальной полимеризацией в вакууме в массе до 97%-ного превращения, представляет собой прозрачный непрочный

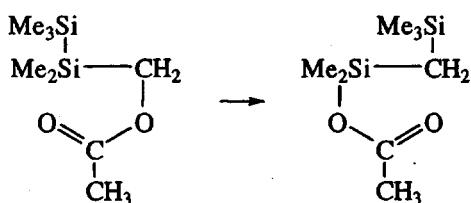
материал в отличие от твердого стеклообразного полиметакрилоилоксиметилтриметилсилана.

Ранее [5 - 7] нами было показано, что термораспаду кремнийсодержащих полиметакрилатов предшествует внутримолекулярная перегруппировка в боковых сложноэфирных группах макромолекул



где R' = H, Me; R = Me, Et, Ph.

Из литературных данных известно, что органодисиланы также склонны к термической перегруппировке, приводящей к разрушению связи Si-Si и образованию группировки Si-CH₂-Si. Например, ацетоксиметил(пентаметил)дисилан [8] подвергается термической перегруппировке типа



На основании этих данных можно предположить, что синтезированный нами полимеризацией соединения I кремнийсодержащий полиметакрилат должен при термическом воздействии деполимеризоваться с выделением различных типов метакрилатов, а именно исходного метакрилата I и перегруппированных метакрилатов – CH₂=C(Me)C(O)OSi(Me)₂CH₂SiMe₃ (II) и (или) CH₂=C(Me)C(O)OSi(Me)(Et)SiMe₃ (IV). Для подтверждения этого предположения был проведен термораспад полиметакрилата на основе соединения I при 295°C. Экспериментальные данные свидетельствовали о том, что полиметакрилат менее стабилен (потеря массы 34 и 52% за 1 и 2 ч

Основные продукты термораспада полиметакрилатов (295°C, 2 ч)

Соединение	Содержание (%) продуктов деструкции на основе соединений	
	I	II
Остаток полимера	48.0	70.0
II	21.7	16.1
III	10.1	2.7
I	4.5	–
Неидентифицированные продукты	12.0	8.0

распада соответственно), чем полиметакрилоилоксиметилтриметилсилан (26 и 32% за это же время) [5]. Как следовало из данных элементного анализа исходного (содержание кремния 24.66%) и деструктированного (содержание кремния 18.94%) полимера I термораспад сопровождается десилированием макромолекул с образованием в них ангидридных структур (в ИК-спектрах деструктированного полимера присутствуют полосы поглощения при 1750 и 1790 см⁻¹, соответствующие колебаниям групп C=O в ангидридных циклах). Хроматографический анализ жидких продуктов распада показал, что исходный метакрилат I выделяется в незначительных количествах (~9% от суммы летучих продуктов). В ИК-спектрах жидких продуктов термораспада полоса поглощения, соответствующая колебаниям групп C=O смешена до 1690 см⁻¹ (хотя и наблюдается плечо при 1715 см⁻¹), присутствует полоса поглощения при 1630 см⁻¹ (C=C). Эти данные свидетельствуют о наличии в продуктах термораспада метакрилатов. ПМР-спектр жидких продуктов термораспада также подтверждает предположение о присутствии в них различных типов метакрилатов (появился дополнительный сигнал при δ (м. д.) 0.014, соответствующий протонам группы Si-CH₂-Si). Полученные спектральные данные позволяют заключить, что в сложноэфирных группах макромолекул полиметакрилоилоксиметил(пентаметил)дисилана при термораспаде происходят значительные изменения.

Для идентификации продуктов термораспада были использованы метакрилоилоксидиметилсилитриметилсилилметан II и дисилоксан III. Соединения II и III, использованные в качестве хроматографических подсадок, оказались идентичными двум компонентам смеси жидких продуктов термораспада полиметакрилата. Таким образом, основными продуктами термораспада синтезированного кремнийсодержащего полиметакрилата являются метакрилоилоксидиметилсилитриметилсилилметан II, дисилоксан III и исходный метакрилоилоксиметилпентаметилдисилан I. Количественный состав основных продуктов термораспада полиметакрилата представлен в таблице. Из таблицы следует, что при деструкции полимера, полученного полимеризацией метакрилата II, образуются в основном те же продукты, что и при термораспаде полимера на основе соединения I: термораспад сопровождается главным образом деполимеризацией макромолекул (моноандиры составляют около 60% от суммы летучих продуктов термораспада).

Итак, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что основным продуктом термораспада полиметакрилоилоксиметил(пентаметил)дисилана является метакрилоилоксидиметилсилитриметилсилилметан – продукт перегруппировки, связанный с наличием дисила-

нового фрагмента в сложноэфирных группах макромолекул.

Авторы благодарны Ю.А. Курскому за выполнение анализов синтезированных соединений методом ЯМР-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller R.D., Michl J. // Chem. Revs. 1989. V. 89. № 6. P. 1359.
2. Merker R., Noll J. // J. Org. Chem. 1956. V. 21. P. 1537.
3. Kumada M., Ishikawa M. // J. Organometal. Chem. 1964. V. 1. № 5. P. 411.
4. Kumada M., Nokajima J., Ishikawa M., Yamamoto Y. // J. Organometal. Chem. 1958. V. 23. № 2. P. 292.
5. Терман Л.М., Чудакова В.А., Костриков И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 7. С. 555.
6. Разуваев Г.А., Терман Л.М., Чудакова В.А., Костриков И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1282.
7. Терман Л.М., Чудакова В.А., Холодилова М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1914.
8. Kumada M., Ishikawa M., Tamao K. // J. Organometal. Chem. 1966. V. 5. № 3. P. 226.

Thermal Decomposition of Poly[methacryloyl-oxymethyl(pentamethyl)disilane]

L. M. Terman, V. A. Chudakova, and N. V. Kalent'eva

*Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia*

Abstract – Thermal decomposition of poly[methacryloyl oxymethyl(pentamethyl)disilane] is preceded by rearrangement of disilane fragments in the side-chain ester groups of macromolecules. The next stage of decomposition consists predominantly in depolymerization with the liberation of the rearrangement product, methacryloyl oxydimethylsilyl(trimethylsilyl)methane, and partial desilylation of the rearranged ester groups with the evolution of disiloxane $[Me_3SiCH_2SiMe_2]_2O$ and the formation of anhydride structures in the destructurezied polymer.