

**СЛОЖНЫЕ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ АКРИЛОВОЙ
И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТ**

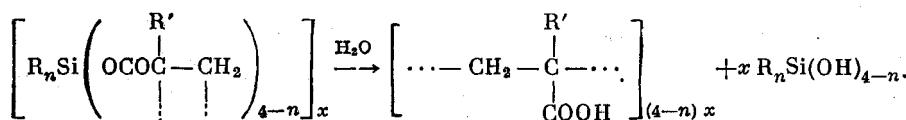
II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Б. Н. Долгов, Э. В. Кухарская, Д. Н. Андреев

В предыдущем сообщении [1] нами был описан синтез кремнеорганических эфиров акриловой и метакриловой кислот общей формулы $R_nSi[OCO(R')C=CH_2]_{4-n}$. Одновременно было установлено, что эти мономерные эфиры, подобно своим органическим аналогам, легко полимеризуются при хранении, образуя прозрачные бесцветные полимеры. В связи с тем, что в литературе отсутствуют данные о свойствах таких полимеров, представляло интерес осуществить полимеризацию этих мономеров и изучить основные свойства полученных полимеров.

Полимеризацию осуществляли нагреванием в термостате ампул с мономерами, к которым добавляли перекись бензоила (ПБ). Для нахождения оптимального режима процесса были проведены дилатометрические определения скорости полимеризации триметилсилилметакрилата. Основываясь на этих данных (рис. *a* и *б*), был выбран следующий режим полимеризации: концентрация ПБ 0,1%, температура 60°, продолжительность 7 час. В этих условиях превращение в политриметилсилилметакрилат составляет 87—92%. Для повышения превращения в полимер до 95—98% необходимо было дополнительное нагревание при 110—120° в течение 1,5—2 час. Этот режим оказался оптимальным и для полимеризации остальных мономеров, причем во всех случаях степень конверсии составляла 95—98%. Свойства полученных полимеров представлены ниже в таблице, откуда видно, что полимеры, полученные из триалкилацилосилиланов, представляют собой или каучукоподобные вещества (для производных акриловой кислоты) или твердые бесцветные и прозрачные полимеры с невысокой температурой размягчения (65—103°) (в случае производных метакриловой кислоты). Полимеры, полученные из мономеров, содержащих две или три ацилосигруппы, имеют сетчатую структуру и являются твердыми, хрупкими, прозрачными пластмассами с высокой температурой размягчения (160—213°). Полимеры с трехмерной структурой характеризуются слабой набухаемостью в органических растворителях, причем с повышением степени «спивки» набухаемость их снижается.

Исследование гидролитической устойчивости этих полимеров показало, что слабая устойчивость связей Si—O—С к гидролизу сохраняется и в полученных полимерах. Все эти полимеры под влиянием воды претерпевают гидролитический распад по этим связям:

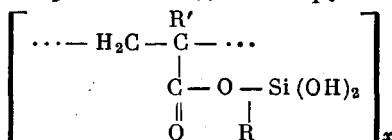


Акриловые производные гидролизуются легче, чем их метакриловые аналоги. Полимеры, содержащие в звене три акрильные или метакрильные группы, растворяются в воде при комнатной температуре, об-

Полимеризация кремнеорганических эфиров акриловой и метакриловой кислот

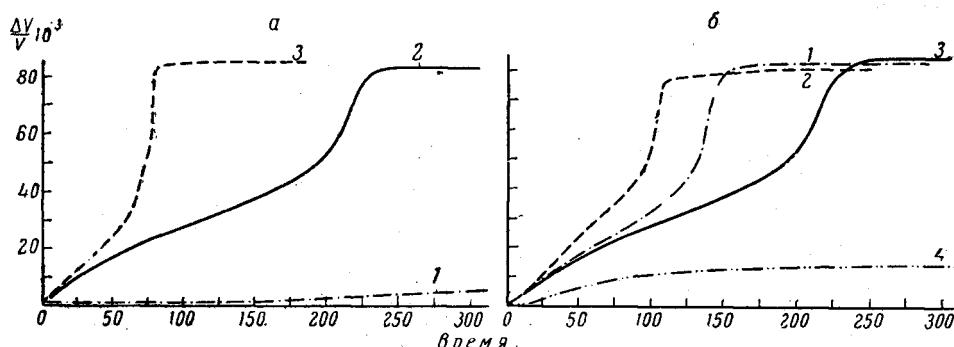
Исходный мономер	Концентрация кремнеорганической кислоты в бензине, %	Режим полимеризации		Степень конверсии, %	Температура давления по ВИК'a, °С	Набухание в растворителях (привес, %)		Внешний вид полимера
		температура, °С	при испарении, часы			ацетон	CCl ₄	
$(CH_3)_2Si(OOCCH=CH_2)_2$	0,1	60	7	97,3	—	—	—	Каучукоподобная прозрачная масса
		120	2	—	—	—	—	
$(C_2H_5)_2Si(OOCCH=CH_2)_2$	0,1	60	7	—	—	—	—	То же
		120	2	—	—	—	—	
$(CH_3)_2Si(OOCCH=CH_2)_2$	0,2	60	7	95,7	192	85,3	12,9	Прозрачный, бесцветный, твердый
		120	1,5	—	—	—	—	
$(C_2H_5)_2Si(OOCCH=CH_2)_2$	0,2	60	8	98,2	162,5	75,2	10,9	То же
		120	2	—	—	—	—	
$CH_3Si(OOCCH=CH_2)_2$	0,2	60	8	95,5	211	37,7	3,5	» »
		120	1,5	—	—	—	—	
$C_2H_5Si(OOCCH=CH_2)_2$	0,2	60	8	98,5	228	28,9	3,0	Прозрачный, твердый, желтоватого цвета
		120	2,5	—	—	—	—	
$(CH_3)_2SiOOCCH=CH_2$	0,1	60	7	99,2	103	—	—	Прозрачный, бесцветный, твердый
		120	2	—	—	—	—	
$(C_2H_5)_2SiOOCCH=CH_2$	0,1	60	7	98,8	65	—	—	То же
		120	2	—	—	—	—	
$(CH_3)_2Si(OOCC=CH_2)_2$	0,1	60	8	97,4	207	110	7,7	» »
		120	2,5	—	—	—	—	
$(C_2H_5)_2Si(OOCC=CH_2)_2$	0,1	60	8	97,5	213,5	106	8,8	» »
		120	2,5	—	—	—	—	
$CH_3Si(OOCC=CH_2)_2$	0,2	60	10	96,9	193	37,5	3,7	» »
		120	2	—	—	—	—	
$C_2H_5Si(OOCC=CH_2)_2$	0,2	60	10	98,4	174	35,2	3,3	Прозрачный, твердый, желтоватого цвета
		120	2	—	—	—	—	

разуя прозрачные растворы. Это обусловлено, очевидно, тем, что продукты их полного гидролитического распада — полиметакриловая кислота и алкилсиликантиолы $[RSi(OH)_3]$ — хорошо растворимы в воде. Такой же растворимостью в воде должны обладать и продукты их частичного гидролитического расщепления, образовавшиеся, например, в результате распада двух (из трех связанных с атомом кремния) связей $C—O—$. Здесь, кроме полиметакриловой кислоты, можно ожидать образования растворимого в воде полимерного кремнеорганического соединения, содержащего у каждого атома кремния по две OH-группы



Кроме полимеризации в присутствии ПБ была также исследована возможность полимеризации мономерных эфиров под действием УФ-света. После 20-час. облучения диметилсиликадиметакрилата светом лампы ПРК-4 был получен твердый блок, содержащий 72,8% полимера.

Полимеризацию сложных кремнеорганических эфиров акриловой и метакриловой кислот осуществляли в ампулах в атмосфере азота в присутствии 0,1—0,2% ПБ. Ампулы нагревали при 60° в течение 7—8 час., затем температуру повышали до 120°, при которой их выдерживали 1,5—2 часа.



Зависимость скорости полимеризации триметилсилометакрилата: *a* — от температуры (количество инициатора — 0,1%); *b* — от концентрации перекиси бензоила (ПБ) (температура 60°). (По оси абсцисс отложено время, мин.)

a: 1 — 50°; 2 — 60°; 3 — 80°; *b*: 1 — 1,0% ПБ; 2 — 0,5% ПБ; 3 — 0,1% ПБ; 4 — 0% ПБ

Степень конверсии при полимеризации моноацилоксисилианов, определяли растворением навески полимера в бензоле и последующим осаждением метиловым спиртом. В полимерах, полученных из ди- и триацилоксисилианов, степень конверсии определяли экстрагированием мономера из навески полимера бензолом в аппарате Сокслета и последующим взвешиванием полимера, высущенного до постоянного веса. Набухание полимеров в растворителях (ацетон, CCl_4) определяли по привесу после выдерживания образцов в растворителях в течение 24 часов. Температуру размягчения определяли на приборе ВИК'а; дилатометрические определения производили в ртутном дилатометре.

Выводы

1. Показано, что сложные кремнеорганические эфиры акриловой и метакриловой кислот способны полимеризоваться под действием ультрафиолетового света и перекисных катализаторов с образованием каучуко-подобных или твердых, прозрачных и бесцветных полимеров. Полимеры, полученные из ди- и триацилоксисилианов, обладают пространственной структурой и характеризуются высокой температурой размягчения.

2. Установлено, что все полимеры легко гидролизуются водой, причем полимеры, полученные из триацилоксисилианов, растворяются в воде.

Институт химии силикатов
АН СССР

Поступила в редакцию
29 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская, Ж. общ. химии, 30, 2782, 1960.

ORGANOSILICON ESTERS OF ACRYLIC AND METHACRYLIC ACID.

II. POLYMERIZATION AND THE PROPERTIES OF THE POLYMERS

B. N. Dolgov, E. V. Kukharskaya, D. N. Andreev

Summary

It has been shown that organosilicon esters of acrylic and methacrylic acid are capable of polymerization under the action of peroxide catalysts and ultraviolet light with the formation of the rubber-like or solid, transparent and colorless polymers. The properties of the polymers have been determined. The polymers with a three-dimensional structure have been found to possess high softening temperatures. All the polymers are easily hydrolyzed by water. The polymer obtained from triacyloxysilanes is water soluble.