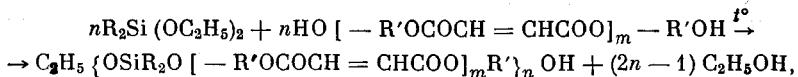


**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИДИФЕНИЛСИЛОКСИЭТИЛЕНФУМАРАТА СО СТИРОЛОМ¹**

M. A. Булатов, С. С. Спасский

Ранее сообщалось о синтезе ненасыщенных кремнийсодержащих полиэфиров, полученных взаимодействием диметилдиэтоксисилана с низкомолекулярными фумаровыми полиэфирами гликолей [1]. По схеме



где $R = CH_3$ и R' — двухвалентный радикал — остаток гликоля, был получен ряд полиэфиров, отличавшихся друг от друга исходным гликолем (радикалом R'). При изучении сополимеризации ненасыщенных полиэфиров со стиролом было установлено, что относительная активность двойной фумаровой связи в полиэфире значительно выше относительной активности стирола [2, 3].

Было также показано [1], что введение кремния в цепь полиэфира в виде диметилсилоксанового звена не оказывается существенным образом на характере сополимеризации полиэфира со стиролом и в этом случае более активным компонентом остается полиэфир ($r_1 = 0,6 \pm 0,3$; $r_2 = 0,03 \pm 0,03$).

Представляло интерес исследовать термомеханические свойства сополимеров ненасыщенных кремнийсодержащих полиэфиров и стирола и термомеханическим методом проверить, сохраняют ли свое значение константы сополимеризации, определенные для системы полидиметилсилоксиэтиленфумарат — стирол, для ненасыщенных кремнийсодержащих полиэфиров иной структуры.

Используя разработанный ранее метод введения кремния в цепь [1], мы синтезировали два новых кремнийорганических ненасыщенных полиэфира, содержащих у атома кремния соответственно по два этильных или фенильных радикала. Реакция алкоголиза соответствующих диалкил-[диарил]-диэтоксисиланов требует более жестких условий. Так, если взаимодействие диметилдиэтоксисилана с низкомолекулярными полиэфирами происходит при $100-160^\circ$, то реакция с диэтилдиэтоксисиланом и дифенилдиэтоксисиланом протекает с достаточной скоростью лишь при $180-220^\circ$. При этом за 22 часа входит в состав полиэфира $\sim 50\%$ теоретического количества диэтилсилоксановых звеньев.

Попытка проведения аналогичной реакции с ди-*n*-бутилдиэтоксисиланом не увенчалась успехом; последний не реагировал заметно в этих условиях даже при 240° .

Полученные смешанные кремневофумаровые полиэфиры представляют собой прозрачные, сильно вязкие жидкости оранжевого цвета, легко растворимые во многих органических растворителях. При сополимеризации с винильными мономерами они образуют в присутствии органических перекисей нерастворимые трехмерные продукты.

¹ Сообщение 14-е из серии работ по полимеризации ненасыщенных полиэфиров с винильными и аллильными мономерами.

Сополимеры полидифенилсилоксиэтиленфумарата со стиролом были подвергнуты термомеханическим исследованиям по методу Каргина [4] при удельной нагрузке 8 и 40 кГ/см^2 . Все исследованные сополимеры дали деформационные кривые [$\Delta S = f(t)$], характерные для веществ, имеющих область высокоэластического состояния (рис. 1, а и б).

При содержании стирола в исходной смеси до 0,4 моль на 1 моль полиэфира высокоэластическое состояние сополимеров проявляется уже при комнатной температуре, а при соотношениях выше 0,6 : 1,0 точка пере-

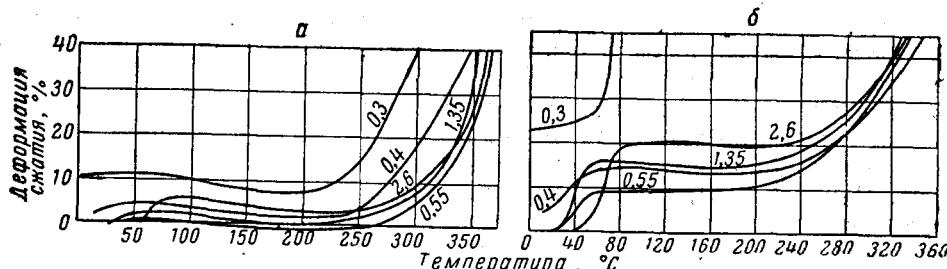


Рис. 1. Деформационные кривые для системы полидифенилсилоксиэтиленфумарат — стирол при нагрузке: а — 8 кГ/см^2 ; б — 40 кГ/см^2

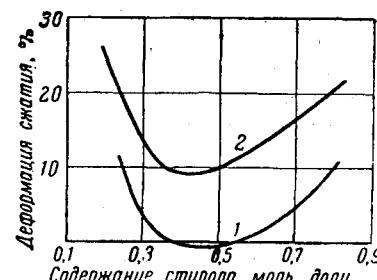
Цифры на кривых обозначают число молей стирола на моль полиэфира в исходной смеси

хода в высокоэластическое состояние лежит в пределах $40\text{--}60^\circ$. Высокоэластическая деформация минимальна при содержании 0,4—0,5 моль стирола на 1 моль полиэфира (рис. 2).

Известно, что сополимеры ненасыщенных полиэфиров с винильными мономерами имеют структуру пространственной трехмерной сетки. Влияние сетки на механическую деформацию определяется, наряду с прочими факторами (регулярность строения, полярность молекул и др.), длиной и гибкостью фрагмента полиэфирной цепи, заключенного между двумя соседними спшивками,

Рис. 2. Влияние содержания стирола в сополимере на высоту деформационной площадки:

1 — $p = 8 \text{ кГ/см}^2$; 2 — $p = 40 \text{ кГ/см}^2$



и длиной и гибкостью самих спшивок. Включение диорганосилоксановых звеньев в полиэфирную цепь в значительной степени повышает ее гибкость и увеличивает расстояние между двумя соседними двойными связями в молекуле полиэфира. Этим, очевидно, объясняется появление высокоэластической деформации у исследованных сополимеров. При малом содержании стирола в смеси образование поперечных спивающих цепей происходит, по-видимому, не у каждой реакционноспособной двойной фумаровой связи. Образующиеся сополимеры с редкой сеткой поперечных связей обладают повышенной деформацией. Что касается длины и гибкости спивающих цепей между молекулами полиэфира, при таком большом различии в относительных активностях, какое мы имеем в подобных системах ($r_1 : r_2 > 10$, если M_1 — полиэфир и M_2 — стирол), как правило, они должны быть очень короткими. Только при значительном избытке стирола и на больших глубинах полимеризации, когда в реакционной смеси, в связи с быстрым расходованием активного компонента — полиэфира, создается высокая концентрация мономера, возможно образование спшивок, состоящих из нескольких звеньев стирола. Однако в этих условиях более вероятно образование привитых структур полистирола. Цепи полистирола, пронизывая трехмерную сетку, обус-

ловливают упрочнение ее при температурах ниже температуры стеклования и действуют как пластификатор, вызывая увеличенную деформацию выше этой температуры.

Относительно низкая температура стеклования ($45-60^\circ$) обуславливается, по-видимому, невысоким молекулярным весом привитого полистирола.

Наименьшая деформация, как уже отмечалось выше, наблюдалась у сополимеров, полученных при соотношении стирола и полиэфира $0,4-0,5 : 1,0$. По-видимому, при таком соотношении образуется пространственная сетка с минимальными размерами ячеек. Количество стирола в этом случае достаточно для образования возможно большего числа сшивок и в то же время недостаточно для образования заметного количества привитых структур. Соотношение $0,45 : 1,0$ близко к азеотронному составу, вычисленному по константам $r_1 = 0,6 \pm 0,3$ и $r_2 = 0,03 \pm 0,03$ (M_1 — полиэфир, M_2 — стирол), найденным ранее экспериментально для полиэфира, содержащего диметилсиликсановые звенья в цепи.

Таким образом, термомеханические исследования показывают, что активность смешанного кремневофумарового полиэфира в малой степени зависит от рода алкильных радикалов, присоединенных к атому кремния.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Диэтилдиэтоксисилан, дибутилдиэтоксисилан и дифенилдиэтоксисилан были получены по известным методикам [5, 6] из SiCl_4 (за исключением дифенилдиэтоксисилана, полученного из $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), магния и соответствующих галоидных алкилов в эфире в одну стадию. Выделенные диалкилдихлорсиланы этерифицировали абсолютизированным спиртом в присутствии акцепторов HCl (пиридин и диметиланилин).

Свойства силанов приведены в таблице. Низкомолекулярные фумаровые полиэфиры получены по методике, описанной ранее [1]. Свойства использованных полиэфиров приведены в той же таблице.

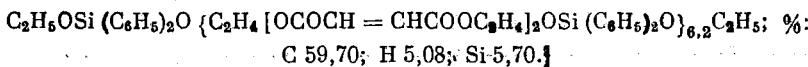
Свойства исходных продуктов

Название и формула	Температура кипения, °C/mm рт. ст.	Показатель преломления, n_{D}^{20}	Плотность, d_4^{20}	Содержание OH-групп, вес. %
Диэтилдиэтоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	155—156; 88—89/78	1,4041	0,8518	—
Дибутилдиэтоксисилан $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	130—132/45	1,4200	0,8425	—
Дифенилдиэтоксисилан $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	135—136/2	1,5273	1,0122	—
α , ω -диоксиполиэтиленфумарат $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{[OSOCH=CHCOOC}_2\text{H}_4\text{]}_{1,6}\text{-OH}$	—	1,4854	1,2842	11,8—12,5
α , ω -диоксиполиэтиленфумарат $\text{HO-C}_2\text{H}_4-\text{[OSOCH=CHCOOC}_2\text{H}_4\text{]}_{2,0}\text{-OH}$	—	1,4866	1,2884	9,6—9,7

Получение полидиэтилсиликсанофумарата. В колбу, снабженную механической мешалкой с затвором, газоподводящей трубкой и колонкой высотой 18 см для отгонки образующегося при реакции спирта, поместили 28,4 г (0,1 моль) низкомолекулярного полиэтиленгликольфумарата (содержание OH-групп 12 %) и 1,76 г (0,1 моль) диэтилдиэтоксисилана и нагревали в течение 22 час. в токе азота при интенсивном перемешивании. Температура бани при этом постепенно по-

вышалась от 165 до 225°. Было отогнано 5 г этилового спирта с примесью силана. Непрореагировавший диэтилдиэтоксисилан и другие летучие продукты отгоняли при атмосферном давлении и в вакууме 7 мм до температуры 225° в бане. В остатке получено 25,4 г (69,4% теорет.) прозрачного красно-оранжевого продукта; d_4^{20} 1,2980; n_D^{20} 1,4950. Найдено, %: С 49,67; 49,35; Н 6,19; 6,11; Si 2,48; 2,74. Вычислено для $[C_2H_4 - OSOCH = CHCOOC_2H_4]_6 \cdot C_2H_4OSi(C_2H_5)_2O]_x$, %: С 49,85; Н 6,13; Si 2,77.

Получение полидифенилсиликоксиэтиленфумарата. В колбу с боковым отводом, снабженную механической мешалкой с затвором и газоподводящей трубкой, поместили 19,7 г низкомолекулярного полиэтиленгликольфумарата (содержание гидроксильных групп 9,6—9,7%) и 19,0 г дифенилдиэтоксисилана и нагревали до 200° в бане при перемешивании и пропускании медленного тока сухого азота в течение 4 час. При этом произошло совмещение кремнийорганического и органического слоев и отогналось 6 мл (~95% теорет.) этилового спирта. После дополнительного нагревания в течение 2 час. при 220° остатки спирта и непрореагировавший силан удаляли продувкой азотом в вакууме 5 мм при 175—220° до прекращения выделения летучих (~3 час.). В остатке получен прозрачный вязкий, густеющий при охлаждении продукт оранжевого цвета; d_4^{18} 1,2482; n_D^{20} 1,5405. Выход ~100% теоретич. Найдено, %: С 59,18; 58,88; Н 5,85; 5,86; Si 5,82; 5,79. Вычислено для



Термомеханические испытания. Образцы для испытаний готовили блочной сополимеризацией в ампулах в присутствии 0,3% перекиси бензоила в течение 8—12 час. при 70° и 36—40 час. при 120° для более полного отверждения. Из блоков вырезали цилиндрические образцы диаметром 9 мм и толщиной 3,2—3,5 мм. Снятие термомеханических кривых проводили на приборе, конструкция которого описана в работе [7].

Выводы

1. Синтезированы ненасыщенные фумаровые полиэфиры, содержащие диэтилсиликсановые и дифенилсиликсановые единичные звенья в цепи и способные сополимеризоваться с винильными мономерами.

2. Проведены термомеханические исследования сополимеров одного из полученных полиэфиров — полидифенилсиликоксиэтиленфумарата со стиролом.

3. Найдено, что введение дифункциональных диорганосилоксановых звеньев в цепь ненасыщенного полиэфира приводит к появлению высокоэластической деформации у спицых трехмерных сополимеров. Деформация минимальна у сополимеров, имеющих состав, близкий к азеотропному составу.

4. Константы сополимеризации ненасыщенных полиэфиров, содержащих диорганосилоксановые звенья, не зависят заметно от характера углеводородных радикалов у атома кремния.

5. Сделано предположение, что увеличение высокоэластичной деформации трехмерного сополимера, содержащего повышенное количество стирола, объясняется появлением привитого на трехмерной сетке линейного полистирола, действующего как пластификатор при температурах выше температуры размягчения полистирола.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 2, 658, 1960.
2. А. В. Токарев, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 33, 554, 1959.
3. С. С. Спасский, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. физ. химии, 33, 1449, 1959.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949; В. А. Каргин, М. Н. Штейдинг, Хим. пром-сть, 1955, № 3, 64.
5. К. А. Андрианов, Ж. общ. химии, 16, 487, 1946; К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, М., 1955, стр. 237; А. П. Крещков, Кремнийорганические соединения в технике, Промстройиздат, М., 1950, стр. 66.
6. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Докл. АН СССР, 80, 897, 1951.
7. В. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

THERMOMECHANICAL INVESTIGATION
OF POLYDIPHENYLSILOXANEETHYLENEFUMARATE—STYRENE COPOLYMERS

M. A. Bulatov, S. S. Spasskii

Summary

In the alcoholysis of diphenyldiethoxysilane by low molecular polyethyleneglycol-fumarate an unsaturated polyester containing diphenylsiloxane chains in the backbone has been obtained. It has been shown thermomechanically that the incorporation of silicon in the form of difunctional units in the polyester chain lends elasticity to copolymers of the polyesters with styrene. The elastic deformation is minimal in copolymers approaching an azeotropic composition. The nature of the hydrocarbon radicals at the silicon atom does not affect the relative activity of the fumaric bond in the copolymerization reaction with styrene.