

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1963

О СИНТЕЗЕ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *бис*-
И *трис*-(ТРИАЛКИЛСИЛОКСИ)МЕТАКРИЛАТОЛОВА

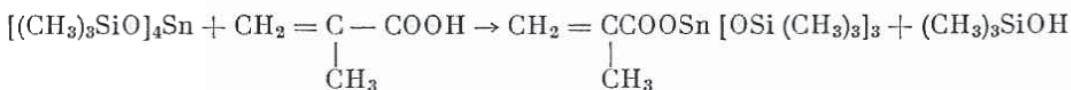
К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова

В последнее время большое внимание уделяется синтезу карбоцепных полимеров, содержащих олово в обрамляющих группах.

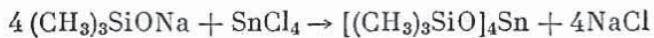
Синтезированы эластомеры на основе метакрилаттрибутилолова [1], осуществлена полимеризация метакрилаттриалкил(арил)олова [2], изучена полимеризация триалкил(арил) станиллметакрилатов, диалкил(арил)-станилленметакрилатов и их сополимеризация с винильными мономерами [3, 4].

В данной работе был изучен синтез карбоцепных полимеров, содержащих олово и кремний в составе групп, обрамляющих главную цепь. Реакции получения полимеров были осуществлены с использованием двух мономеров: *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова и *бис*-(триметилсилоксиметакрилат)олова.

Синтез *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова был осуществлен взаимодействием *тетракис*-(триметилсилокси)олова с метакриловой кислотой по реакции:

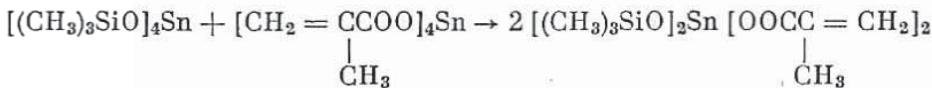


Не описанное ранее *тетракис*-(триметилсилокси)олово было получено реакцией триметилсиланолята натрия с хлорным оловом.



При взаимодействии *тетракис*-(триметилсилокси)олова с метакриловой кислотой было установлено, что реакция легко протекает при 40° и через 1 час количественно выделяется триметилоксисилан с образованием *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова.

бис-(Триметилсилоксиметакрилат)олово было получено диспропорционированием *тетракис*-(триметилсилокси)олова и тетраметакрилата олова по схеме:



Реакция протекает при 60° с выходом 80 %. Эта реакция была осуществлена и между *тетракис*-(триэтилсилокси)оловом и тетраметакрилатом олова с образованием *бис*-(триэтилсилоксиметакрилат)олова с выходом 86 %.

Полимеризацию *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова и *бис*-(триметилсилоксиметакрилат)олова изучали в растворителе и в присутствии перекиси бензоила.

Опыты показали, что *бис*-(trimетилсилоксиметакрилат)олово в петролейном эфире при нагревании при $64,5^{\circ}$ в течение 2 час. не полимеризовалось, так как вязкость раствора не изменялась; затем полимеризация протекала очень быстро, и в течение нескольких минут продукт реакции выпадал из раствора в виде твердого нерастворимого полимера. Попытка

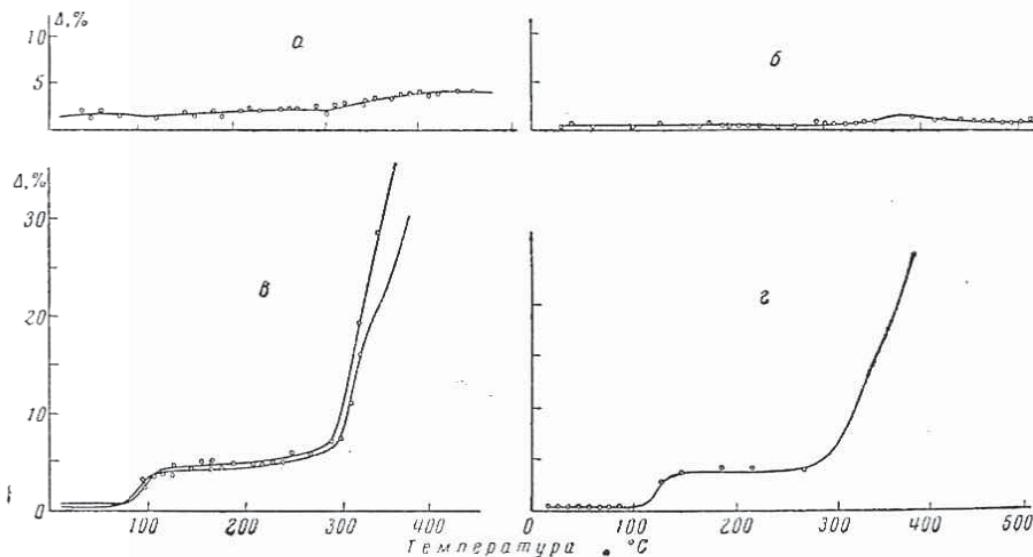


Рис. 1. Термомеханические свойства: а — полимера *бис*-(триметилсилоксиметакрилат)олова; б — полимера *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова; в — сополимера *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова со стиrolом; г — сополимера *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова с метилметакрилатом

растворить его в других растворителях (бензole, толуоле, дихлорэтане и др.) не привела к положительным результатам. Это показывает, что полимеризация *бис*-(триметилсилоксиметакрилат)олова протекает без образования растворимого полимера, а сразу с образованием структурированного полимера. Для подтверждения пространственного строения полученного полимера у него были изучены термомеханические свойства при 20 — 500° . Как видно из рис. 1, а, полимер не показал течения в указанной области температур.

Изучение полимеризации *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова в бензole при 80° в присутствии перекиси бензоила привело к получению растворимого поли-*трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова. Интересно отметить, что реакция полимеризации имеет большой индукционный период. Длительное нагревание не приводит к изменению вязкости раствора и только через 12 час. начинался процесс полимеризации, который сопровождался резким увеличением вязкости раствора (рис. 2).

Полученный полимер при выделении его из раствора как методом испарения растворителя при комнатной температуре на воздухе, так и при вакуумировании резко изменил свои свойства. Изменение свойств сопровождалось обычно потерей растворимости полимера в бензole и других растворителях. Термомеханические свойства этого полимера соответствуют структурированному продукту (рис. 1, б). Структурирование поли-*трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова, вероятно, связано с большой гидролитической чувствительностью триметилсилоксигрупп, связанных с оловом. Отщепление триметилсилоксигрупп приводит к реакциям между цепями молекул полимера.

Как показали опыты, *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолово легко вступает в реакцию сополимеризации с образованием прозрачных полимеров. На рис. 3 показана кинетика сополимеризации *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова с метилметакрилатом (кривая 1) и со стиrolом (кривая 2), определенная по изменению объема для молекулярных соот-

ношений *tris*-(trimethylsilyloxy)метакрилатолова к метилметакрилату (или стиролу) 1 : 20. Как видно из рисунка, сополимеризация с метилметакрилатом протекает с большей скоростью, чем со стиролом.

Полученные сополимеры представляют собой стеклоподобные прозрачные вещества, нерастворимые в бензole, толуоле, дихлорэтане, хлоро-

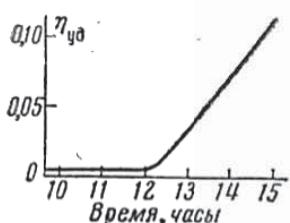


Рис. 2

Рис. 2. [Зависимость удельной вязкости от времени полимеризации *tris*-(trimethylsilyloxy)метакрилатолова

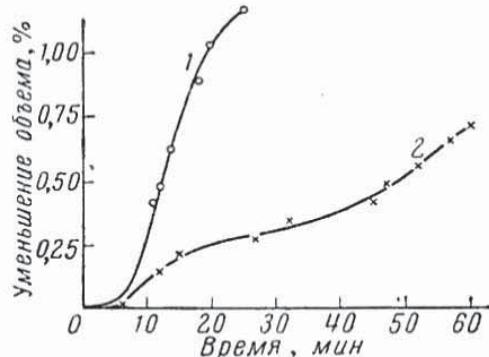


Рис. 3

Рис. 3. Сополимеризация *tris*-(trimethylsilyloxy)метакрилатолова:

1 — с метилметакрилатом; 2 — со стиролом

форме, этиловом спирте и ацетоне. Сополимер со стиролом имеет температуру стеклования 80° и температуру течения 280° , сополимер с метилметакрилатом — температуру стеклования 120° и температуру течения $\sim 300^\circ$. Термомеханические свойства сополимеров приведены на рис. 1, 6 и г.

Экспериментальная часть

Тетраметакрилат олова. К суспензии 99,2 г (0,8 моля) метакрилата калия в 250 мл бензола добавляли при перемешивании бензольный раствор 52,1 г (0,2 моля) хлорного олова. Перемешивание реакционной смеси продолжали сначала при комнатной температуре, а затем при $30-40^\circ$ до полного исчезновения метакрилата калия. Отфильтровывали от бензольного раствора хлористый калий (60 г), затем отгоняли более 2/3 бензола (по объему) при $30-40^\circ$ в вакууме и отфильтровывали выпавший тетраметакрилат олова. Получено 83 г белого осадка (90,3% от теоретич.) с т. пл. $\sim 80^\circ$ (температуру плавления определяли при внесении капилляра в нагретый прибор).

Найдено, %: С 40,46; 40,61; Н 4,25; 4,43; Sn 25,89; 26,03

Бромное число 129,9; 132,6

$C_{16}H_{20}O_8Sn$. Вычислено, %: С 41,2; Н 4,39; Sn 25,9
Бромное число 139,4

тетракис-(Триметилсилоxи)олово. В трехгорлую колбу с 22,5 г (10,2 моля) триметилсиланола натрия в 150 мл бензола при тщательном перемешивании вводили по каплям бензольный раствор 13,03 г (0,05 моля) хлорного олова; выпавший хлористый натрий отфильтровывали и высушивали (12,8 г). От фильтрата отгоняли бензол и остаток перегоняли в вакууме. Получено 9,7 г белого кристаллического продукта с т. кип. $83-85^\circ/1$ мм, т. пл. $47-49^\circ$; выход 40,8% от теоретич.

Найдено, %: С 30,70; 30,85; Н 7,68; 7,82; Si 23,26; 23,45; Sn 25,0
 $C_{12}H_{36}O_4Si_4Sn$. Вычислено, %: С 30,32; Н 7,63; Si 23,61; Sn 24,99

трис-(Триметилсилоxи)метакрилатолово. К 7,13 г (0,015 моля) расплавленного тетракис-(триметилсилоxи)олова добавляли 1,3 г (0,015 моля) метакриловой кислоты и реакционную смесь тщательно перемешивали при 40° в течение часа. Затем в вакууме отгоняли выделившийся в процессе реакции триметилсиланол (1,59 г, n_D^{20} 1,3860). В колбе оставалась прозрачная жидкость, по своему элементарному составу отвечающая *tris*-(триметилсилоxи)метакрилатолову.

Найдено, %: С 33,08; 33,18; Н 6,46; 6,35; Sn 25,19; Si 17,20; 17,22
Бромное число 33,9

$C_{13}H_{32}O_5Si_3Sn$. Вычислено, %: С 33,1; Н 6,8; Sn 25,20; Si 17,20
Бромное число 33,93

бис-(Триметилсилоксиметакрилат)олово. Смесь 9,6 г (0,02 моля) *тетракис*-(триметилсилокси)олова и 9,2 г (0,02 моля) тетраметакрилата олова нагревали при 40—60° до полного растворения. При охлаждении продукт реакции полностью закристаллизовался. После перекристаллизации из абсолютного петролейного эфира получено 14,95 г *бис*-(триметилсилоксиметакрилат)олова с т. пл. 67—69°; выход 80% от теоретич.

Найдено, %: C 36,09; 36,18; H 5,34; 5,50; Si 12,0; 11,72; Sn 25,2; 25,4
 $C_{14}H_{28}O_6Si_2Sn$. Вычислено, %: C 35,9; H 6,05; Si 12,01; Sn 25,43

бис-(Триэтилсилоксиметакрилат)олово. Аналогично предыдущей реакции из 9,67 г (0,015 моля) *тетракис*-(триэтилсилокси)олова и 6,88 г тетраметакрилата олова было получено 14,35 г *бис*-(триэтилсилоксиметакрилат)олова с т. пл. 85—87°; выход 86,7% от теоретич.

Найдено, %: C 43,8; 43,9; H 7,29; 7,36; Si 12,0; 11,72; Sn 25,2; 25,4
Бромное число 56,3; 58,01
 $C_{20}H_{40}O_6Si_2Sn$. Вычислено, %: C 43,6; H 7,3; Si 12,01; Sn 25,43
Бромное число 56,6

Полимеризация *бис*-(триметилсилоксиметакрилат)-олова. 8 г 30%-ного раствора *бис*-(триметилсилоксиметакрилат)олова в петролейном эфире и 0,1% перекиси бензоила вносили в колбу с обратным холодильником и колбу помещали в термостат с температурой 64,5°. Процесс полимеризации контролировали по изменению вязкости раствора. В течение первых 2 час. полимеризации относительная вязкость раствора не изменялась, а затем сразу изменялась очень быстро и в течение 10—15 мин. образовавшийся полимер выпадал из растворителя. Петролейный эфир отгоняли в вакууме; оставшийся полимер нерастворим в бензоле, толуоле и других растворителях.

Полимеризация *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова. 13,64 г 50%-ного раствора *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова в бензоле и 0,1% перекиси бензоила помещали в колбу с обратным холодильником и нагревали в термостате с температурой 80°. Через каждый час измеряли вязкость 1%-ного раствора *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова. В течение 12 час. нагревания изменения вязкости не наблюдалось, а затем происходило ее резкое возрастание. После отгонки бензола в вакууме оставшийся полимер оказался нерастворимым в органических растворителях.

Сополимеризация *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова с метилметакрилатом. Раствор 1,18 г (0,0025 моля) *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова и 0,1% перекиси бензоила в 5,00 г (0,05 моля) метилметакрилата в запаянной градуированной ампуле помещали в термостат с температурой 64,5°. Сравнительную скорость сополимеризации определяли по уменьшению объема, занимаемого мономерами. Сополимеризация заканчивалась в течение 25 мин., после чего сополимер выдерживали при этой температуре еще 4 часа.

Сополимеризация *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова со стиролом. Сополимеризация 5,2 г (0,05 моля) стирола с 1,18 г *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова протекала в тех же условиях, что и в предыдущем опыте. Сополимеризация заканчивалась в течение 50 мин.

Выводы

1. Изучена реакция замещения триметилсилоксигруппы на метакрильную группу в *тетракис*-(триметилсилокси)олове.

2. Реакция диспропорционирования *тетракис*-(триметилсилокси)олова и *тетракис*-(триэтилсилокси)олова с тетраметакрилатом олова приводит к образованию *бис*-(триметилсилоксиметакрилат)олова и *бис*-(триэтилсилоксиметакрилат)олова.

3. Изучена реакция полимеризации *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова и *бис*-(триметилсилоксиметакрилат)олова и сополимеризация *трис*-(триметилсилокси)метакрилатолова с метилметакрилатом и стиролом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
31 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Montermoso, J. Andrews, L. Marinelli, J. Polymer Sci., **32**, 523, 1958.
2. М. М. Котон, Т. М. Киселева, В. А. Парібок, Докл. АН СССР, **125**, 1263, 1959.

3. М. Ф. Шостаковский, В. Н. Котрелев, Д. А. Кошкин и др.,
Ж. прикл. химии, 21, 1434, 1958.
 4. Д. А. Кошкин, В. Н. Котрелев, С. П. Калинина и др., Высокомолек.
соед., 1, 1507, 1959.
-

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF *bis*- AND *tris*-(TRIALKYLSILOXY)-
TINMETHACRYLATE

K. A. Andrianov, M. N. Ermakova

S u m m a r y

It has been shown that in the reaction of *tetrakis*-(trimethylsiloxy)tin with methacrylic acid substitution of the trimethylsiloxy group by the methacryl group takes place. Disproportionation of *tetrakis*-(trimethylsiloxy)tin and *tetrakis*-(triethylsiloxy)tin with tin tetramethacrylate leads to the formation of *bis*-(trimethylsiloxy)methacrylate)tin and *bis*-(triethylsiloxy)methacrylate)tin. The polymerization of *tris*-(trimethylsiloxy)tinmethacrylate and *bis*-(trimethylsiloxy)methacrylate)-tin and the copolymerization of *tris*-(trimethylsiloxy)tinmethacrylate with methyl methacrylate and styrene have been investigated.
