

678.84

**СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
МЕТАКРИЛАТНЫЕ ГРУППЫ. I**

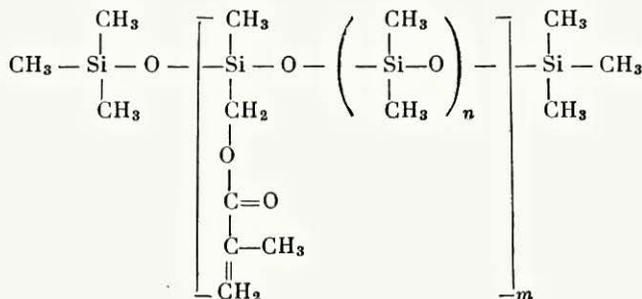
*М. А. Булатов, С. С. Спасский, С. Г. Мишина*

В ранее проведенных исследованиях [1, 2] нами синтезированы кремнийсодержащие ненасыщенные полиэферы и изучена их сополимеризация со стиролом. Представляло интерес синтезировать полиорганосилоксаны, содержащие метакрильные группы в качестве заместителей у атомов кремния, и изучить их полимеризацию и сополимеризацию с различными винильными соединениями с целью выявления возможности получения полимерных связующих для армированных пластиков с повышенной теплоустойкостью.

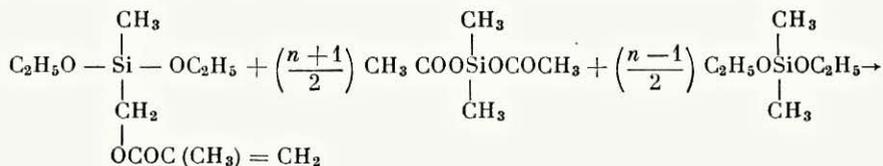
Андрианов и Дабагова [3, 4] показали, что для получения сшитых полимеров, содержащих кремний, можно исходить из низкомолекулярных линейных полиорганосилоксанов, имеющих на концах группы, способные к полимеризации (метакрильные, карбоксиаллильные).

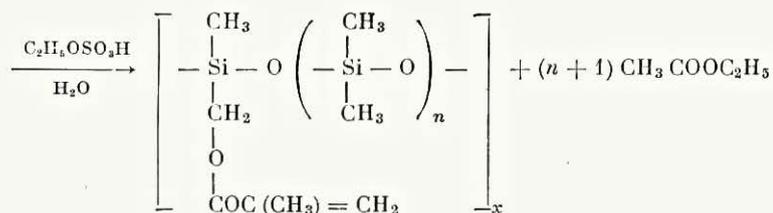
В данной работе нами синтезированы линейные полиорганосилоксаны, содержащие метакрилатметильные группы в качестве заместителей у атома кремния, изучены их свойства в зависимости от частоты расположения таких групп по длине молекулы, проведено сшивание и термомеханическое исследование сшитых полимеров.

Полиметилметакрилатметилдиметилсилоксаны общей формулы

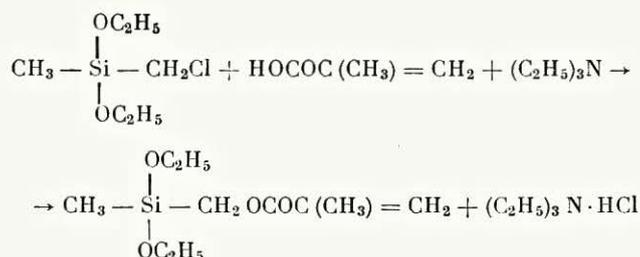


были синтезированы реакцией гетерофункциональной конденсации эквивалентных количеств диметилдиэтоксисилана с диметилдиэтоксисилоксаном. При этом соответствующая, заранее заданная, молярная доля последнего заменялась метилметакрилатметилдиэтоксисилоксаном. Реакция происходила при выдержке реакционной смеси при комнатной температуре.



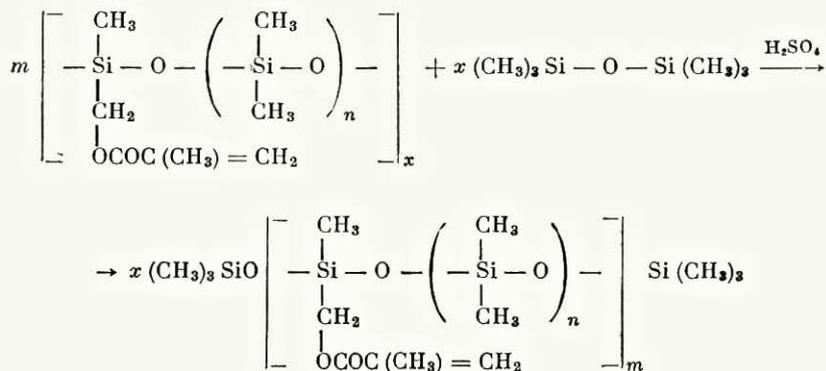


В качестве катализатора была использована рекомендованная Андриановым и Дабаговой [4] этилсерная кислота, содержащая воду в количестве не менее 2% от веса смеси силианов. Метилметакрилатметилдиэтоксисилан, необходимый для реакции, был получен из соответствующего хлорметилсилана и метакриловой кислоты в присутствии триэтиламина. Реакция хлорметилсиланов с метакриловыми солями органических оснований



протекает при кипячении реагентов в ксилольном растворе с лучшими выходами по сравнению с аналогичной реакцией с метакрилатом калия [4].

Продукты конденсации затем обрабатывали рассчитанным количеством гексаметилдисилоксана в присутствии концентрированной серной кислоты с целью получения полиорганосилоксанов с заданной длиной цепи. При этом происходит перегруппировка с образованием линейных полимерных молекул:



Таким образом получены в виде прозрачных бесцветных жидкостей полиметилметакрилатметилдиметилсилоксаны, у которых  $n = 0, 1, 2, 3, 5$  и  $9$ . Результаты анализа находятся в хорошем соответствии с теоретически вычисленным составом (см. табл. 1). Молекулярные веса полимеров, экспериментально определенные по методам изотермической перегонки и криоскопии, несколько занижены вследствие возможного присутствия некоторых количеств низкомолекулярных примесей.

На рис. 1 приводится зависимость плотности, показателя преломления и кинематической вязкости от состава полисилоксанов. Чтобы в какой-то мере исключить влияние различной длины полимерной молекулы на вязкость, на оси ординат откладывали величину  $\nu/M$ , где  $\nu$  — кинематическая вязкость и  $M$  — молекулярный вес полиорганосилоксана.

Таблица 1  
Характеристика синтезированных полиорганосилоксанов, содержащих метакрилат-метильные группы

Отношение * R' : Si	Анализ, %						Мол. вес.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Кинематическая вязкость, сст.
	C		H		Si					
	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено				
1 : 1,05	45,62	45,60	6,61	6,58	18,19	18,25	2180	1,102	1,4680	163,0
	45,63		6,45		18,19					
1 : 2,11	41,32	41,51	7,01	7,06	23,91	24,50	2030	1,042	1,4483	94,8
	41,68		7,15		24,05					
1 : 3,17	40,23	39,50	7,63	7,36	27,50	27,75	1645	1,020	1,4372	66,6
	40,29		7,53		27,57					
1 : 4,22	38,40	38,20	7,62	7,54	30,11	29,72	2120	1,004	1,4312	68,8
	38,70		7,64		29,93					
1 : 6,33	37,14	36,75	7,74	7,75	31,89	31,95	1755	0,987	1,4233	44,0
	37,18		7,80		31,50					
1 : 10,3	35,09	35,50	8,06	7,95	33,44	34,10	2330	0,975	1,4178	57,6
	35,34		8,03		33,46					

\* R' — метакрилатметильная группа.

Удельный вес, показатель преломления и кинематическая вязкость полиорганосилоксанов возрастают с увеличением относительного содержания в них метакрилатных групп. Влияние метакрилатных групп проявляется относительно сильнее при малом их содержании.

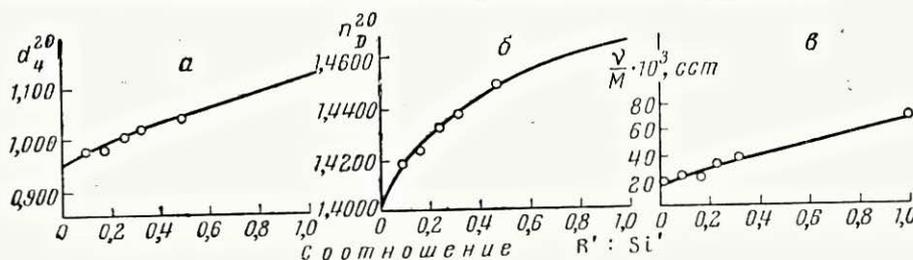


Рис. 1. Влияние относительного содержания метакрилатметильных групп в полиорганосилоксанах на их свойства:

а — плотность; б — показатель преломления; в — кинематическая вязкость; R' — метакрилатметильная группа

Все полисилоксаны, содержащие метакрилатные группы, способны полимеризоваться и сополимеризоваться с другими ненасыщенными органическими мономерами с образованием сшитых нерастворимых продуктов. Полимеры и сополимеры со стиролом полисилоксанов с соотношением R' : Si от 1 : 1 до 1 : 6 включительно представляли собой твердые

бесцветные стекла. На рис. 2 показана кривая зависимости деформация — температура, снятая при термомеханическом исследовании полимера с отношением  $R' : Si \approx 1 : 3$ . Как видно из рисунка, полимер не имеет температуры плавления и не переходит в эластическое состояние вплоть до разрушения. Разрушение полимера начинается при температуре  $\sim 400^\circ$ .

Отрицательные деформации на кривой (расширение) связаны с вы-

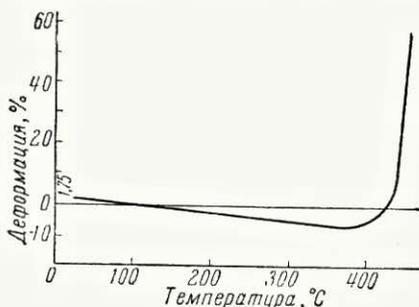


Рис. 2. Деформационная кривая полимера полиорганосилоксана с отношением  $R' : Si \approx 1 : 3$

ким температурным коэффициентом расширения полиорганосилоксанов [5], на что указывает также линейная зависимость этих деформаций от температуры.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Триэтиламин и метакриловую кислоту применяли технические, очищенные перегонкой: первый — при атмосферном давлении (т. кип.  $87-88^\circ/743$  мм), второй — в вакууме, в атмосфере азота, в присутствии гидрохинона и порошкообразной меди (т. кип.  $64-65^\circ/11$  мм). Хлорметилметилдиэтоксисилан получен хлорированием диметилдихлорсилана в приборе Курсанова по известной методике [6] с последующей этерификацией абсолютным этиловым спиртом; продукт имел т. кип.  $160-162^\circ/737$  мм,  $n_D^{20}$  1,4163 (по литературным данным, т. кип.  $160-163^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4150 [7]).

Диметилдиэтоксисилан (т. кип.  $113-114,5^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,3838) и диметилдиэтоксисилан (т. кип.  $155-162^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,4020) получены по известным методикам из диметилдихлорсилана и абсолютного этилового спирта и из диметилдихлорсилана и уксусного ангидрида [8].

**Метакрилоксиметилметилдиэтоксисилан.** В колбу, снабженную обратным холодильником, поместили 200 мл сухого ксилола, 121,5 г (0,665 моля) (хлорметилметилдиэтоксисилана, 69,4 г (0,8 моля) метакриловой кислоты, 74,0 г (0,73 моля) триэтиламина и 3,5 г гидрохинона. Смесь нагревали до кипения в течение 4 час. После охлаждения осадок хлоргидрата триэтиламина отфильтровывали и промывали на фильтре двумя небольшими порциями ксилола; выход хлоргидрата 100%. К фильтрату добавляли 2 г порошка меди и 1 г гидрохинона и подвергли разгонке. В вакууме было выделено 82,5 г фракции с т. кип.  $80-82^\circ/3$  мм. При повторной перегонке продукт кипел при  $79-81^\circ/2,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4283; по литературным данным т. кип.  $97-98^\circ/5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4260 [3]; выход 53% от теоретического.

Таблица 2

Состав реакционной смеси и выход продуктов реакции

Отношение $R' : Si$	Состав реакционной смеси, г				Выход продуктов конденсации, г (%)	Добавлено гексаметилдиэтоксисилана, г	Выход продуктов после перегруппировки, г (%)
	метакрилатметилдиэтоксисилан	диметилдиэтоксисилан	диметилдиэтоксисилан	молярное соотношение			
1 : 1,05	20,6	—	—	—	12,25 (87,5)	0,39	10,75 (85,2)
1 : 2,11	18,56	—	14,08	1 : 0 : 1	16,33 (88,0)	0,63	14,00 (82,7)
1 : 3,17	18,65	5,95	21,17	2 : 1 : 3	20,00 (82,0)	0,88	17,85 (85,5)
1 : 4,22	11,6	7,40	17,60	1 : 1 : 2	15,63 (83,0)	0,74	—
1 : 6,33	6,96	8,88	15,84	1 : 2 : 3	13,0 (82,3)	0,66	12,74 (93,0)
1 : 10,3	7,00	17,20	26,40	1 : 4 : 5	21,25 (87,7)	1,10	20,35 (91,5)

**Полиметилметакрилатметилдиметилсилоксаны.** В колбу, снабженную капельной воронкой и электромагнитной мешалкой, поместили смесь 11,6 г (0,05 моля) метакрилоксиметилметилдиэтоксисилана, 7,4 г (0,05 моля) диметилдиэтоксисилана и 17,6 г (0,10 моля) диметилдиэтоксисилана и при перемешивании и охлаждении колбы снаружи ледяной водой добавили по каплям 3,6 г (10% от веса силанов) водной этилсерной кислоты (получена смешением 23,8 г конц. серной кислоты,

11,6 г этилового спирта и 16,5 г воды). Смеси дали стоять при комнатной температуре двое суток, затем отделили верхний слой, промыли его раствором бикарбоната натрия и водой, высушили безводным сульфатом магния и отогнали в вакууме этилацетат (температура водяной бани при этом не превышала 40—45°). Получили в остатке 15,63 г вязкой жидкости, к которой добавили 0,74 г гексаметилдисилоксана и затем при охлаждении ледяной водой и перемешивании — 1,5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Через сутки к смеси добавили 3 мл воды, перемешивали 1 час, разбавили примерно равным объемом хлористого метилена, промыли водой, раствором бикарбоната натрия и снова водой. После высушивания растворитель отогнали в вакууме (2 мм, температура бани ≤ 40°) при пропуске азота и получили бесцветную вязкую жидкость — полисилоксан с отношением R':Si = 1 : 4. Аналогичным путем, но при различных соотношениях исходных силианов, приведенных в табл. 2, получили другие полиметакрилатметилдиметилсилоксаны, свойства которых приведены в табл. 1.

Полиметакрилатметилдиметилсилоксан. Полисилоксан, содержащий метакрилатные группы у каждого атома кремния, получали тогда, когда в отличие от других полисилоксанов взамен гетерофункциональной конденсации этоксисиланов с ацетоксисиланом проводили гидролиз метакрилоксиметилметилдиэтоксисилана водноспиртовой смесью в присутствии серной кислоты. Свойства полученного продукта приведены в табл. 1 (R':Si = 1 : 1,05).

### Выводы

1. Реакцией хлорметилметилдиэтоксисилана с метакриловой кислотой и триэтиламином получен с хорошим выходом метакрилоксиметилметилдиэтоксисилан.

2. Реакцией гетерофункциональной конденсации синтезированы линейные полиорганосилоксаны, содержащие в различном соотношении метакрилатметильные группы у атомов кремния.

3. Плотность, показатель преломления и кинематическая вязкость полиорганосилоксанов возрастают с увеличением содержания в них метакрилатметильных групп.

4. Полиорганосилоксаны, содержащие метакрилатметильные группы, полимеризуются и сополимеризуются с другими ненасыщенными соединениями в присутствии перекисей с образованием твердых стеклообразных продуктов. Температура разложения шитых трехмерных полимеров, определенная из термомеханических кривых, лежит в области 400—420°.

Институт химии  
Уральского филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
7 VIII 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 2, 658, 1960.
2. М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 3, 208, 1961.
3. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1767.
4. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, Ж. общ. химии, 30, 1958, 1960.
5. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения. Госхимиздат, М., 1955, стр. 449—450.
6. К. А. Андрианов, Я. И. Миндлин, Н. С. Лезнов, Докл. АН СССР, 94, 873, 1954.
7. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 278.
8. K. C. Frisch, P. A. Goodwin, R. E. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4584, 1952.

### SYNTHESIS, POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF POLYORGANOSILOXANES CONTAINING METHACRYLATE GROUPS

*M. A. Bulatov, S. S. Spasskii, S. G. Mishina*

### Summary

Methacryloxymethylmethyldiethoxysilane was prepared by reaction of chloromethylmethyldiethoxysilane, methacrylic acid and triethylamine. The heterofunctional condensation of this product with dimethyldiacetoxysilane and dimethyldiethoxysilane gave a series of linear polyorganosiloxanes containing methacrylate groupings at the silicon atoms and capable of further three-dimensional polymerization and copolymerization in the presence of peroxide initiators.