

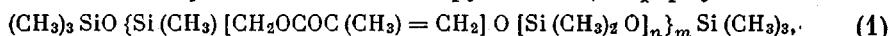
УДК 541.64 + 678.744 + 678.84

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

**II. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ**

*И. А. Алексеева, Г. А. Семернева, Л. А. Самарина,
М. А. Булатов, С. С. Спасский*

Линейные полиметилсилоксаны, содержащие у атома кремния «подвески» в виде метакрилосиметильных групп* общей формулы



синтез которых описан ранее [1], способны полимеризоваться и сополимеризоваться с винильными мономерами, образуя при этом сшитые трехмерные продукты.

Как было показано Спасским с сотрудниками [2—4], при полимеризации полифункциональных по ненасыщенности соединений часть двойных связей блокируется и переходит в полимер в неизмененном виде.

В связи с синтезом полиметакрилатных силоксанов представляло интерес выяснить роль пространственных факторов при полимеризации полифункциональных полимеров, содержащих двойные связи в боковых цепях. С этой целью была проведена блочная полимеризация метакрилатных полисилоксанов формулы (1), где $n = 0, 1, 2, 3, 5$ и 9 , а также их сополимеризация со стиролом. Стирол был взят в соотношении 1 моль мономера на 1 моль звена полисилоксана.

Определение содержания двойных связей, оставшихся после реакции, проводили в настоящей работе при помощи ИК-спектров поглощения. При этом определяли относительное содержание двойных связей в полимерах и сополимерах по отношению к исходному линейному полисилоксану, содержание двойных связей в котором было принято за 100%.

Расчет содержания оставшихся двойных связей, в связи с трудностями учета толщины слоя, производили в соответствии с разработанной нами ранее методикой [4], определением отношения оптических плотностей полос поглощения групп, содержание которых в реакции меняется (в данном случае двойной связи), к оптическим плотностям полос поглощения, соответствующих группам, содержание которых остается неизменным. Как и в указанной работе [4], первоначально за такие полосы нами были выбраны полоса 1634 см^{-1} , присущая поглощению $\text{CH}_2=\overset{|}{\text{C}}$ -связи, и полоса 1715 см^{-1} , отвечающая карбонилу в карбоксиле.

Однако оказалось, что полосы 1634 и 1715 см^{-1} трудно сопоставимы друг с другом, так как максимум поглощения первой полосы лежит за областью 80% пропускания, а второй — ниже 20%, что делает их сопоставление затруднительным вследствие большой погрешности определений

* Называются далее «метакрилатные полисилоксаны».

оптических плотностей. Поэтому для получения надежных результатов были взяты полосы поглощения, сопоставимые друг с другом по интенсивностям, а именно — полоса поглощения двойной связи $\text{CH}_2=\text{C}$ — (1634 см^{-1}), т. е. группы, содержание которой в процессе реакции уменьшается, и полоса поглощения 697 см^{-1} , которую можно отнести, по Ричарду и Томпсону [5], к колебаниям групп $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, содержание которых при полимеризации остается неизменным. Полоса поглощения с частотой 800 см^{-1} , хотя и является весьма характерной для группировки $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ [6], менее подходит для сравнения вследствие несопоставимости интенсивностей.

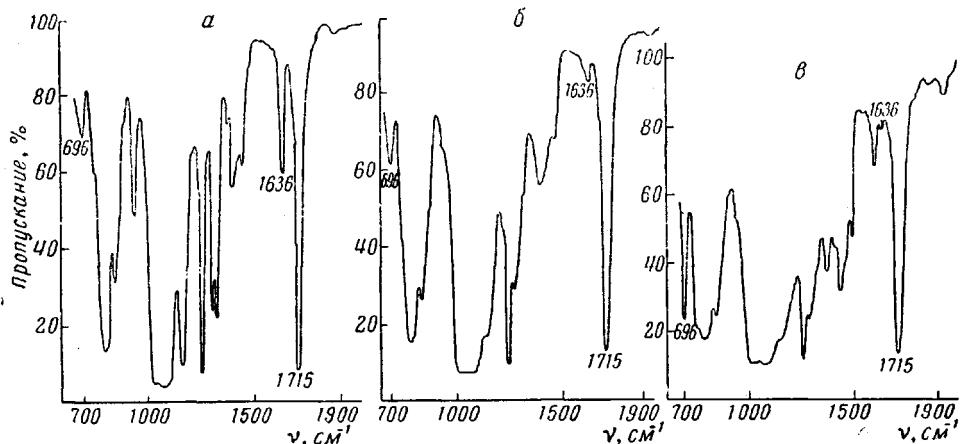


Рис. 1. ИК-спектры:

a — линейный метакрилатный полисилоксан ($n=1$);
б — полимер ($n=1$); *в* — сополимер со стиролом ($n=1$)

На рис. 1 для примера приведены ИК-спектры: *a* — линейного метакрилатного полисилоксана с $n = 1$; *б* — его полимера и *в* — сополимера со стиролом. Спектры соединений с другими значениями n отличаются друг от друга только интенсивностью полос поглощения, присущих метакрилатной группировке. В сополимере на полосу поглощения группы $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ накладывается полоса поглощения, принадлежащая фенильному радикалу ($\sim 700 \text{ см}^{-1}$).

Средние значения отношения оптических плотностей полос двойной связи $\text{CH}_2=\text{C}$ (1634 см^{-1}) к полосе группы $>\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (697 см^{-1}) полиметилметакрилосиметилдиметилсилоксанов таковы:

Значение n	0	1	2	3	5	9
Отношение оптических плотностей:						
до полимеризации	2,97	1,50	1,10	0,91	0,64	0,49
после полимеризации	1,22	0,39	0,29	0,26	—	—

Как видно из приведенных данных, с увеличением n отношения оптических плотностей до и после полимеризации закономерно падают, что связано с уменьшением содержания двойных связей. В спектрах полимеров с $n = 5$ и $n = 9$ полосы поглощения, присущей двойной связи, не оказалось. Это является указанием на то, что в этих случаях реакция полимеризации прошла полностью.

В случае соответствующих сополимеров со стиролом двойная связь практически не обнаружена в сополимерах с $n = 2, 3, 5$ и 9 , и только при $n = 0$ и 1 отмечается небольшое ее содержание (не более 5%).

Средние значения относительного количества прореагировавших двойных связей (в %) *

Объект исследования	Величина n					
	0	1	2	3	5	9
Полимер	59	74	73	72	100	100
Сополимер	~95	~95	100	100	100	100

* Точность воспроизведения ± 2 абс. %.

В таблице помещены расчетные данные о доле прореагировавших двойных связей, полученные вышеописанным путем.

Как видно из таблицы, если метакрилатные «подвески» расположены близко друг к другу (например, при $n = 0$), то более 40% двойных связей не вступают в реакцию полимеризации. По-видимому, это происходит вследствие стерических препятствий, которые уменьшаются и совсем исчезают при увеличении расстояния между метилметакрилатными «подвесками».

При сополимеризации реакция по двойным связям идет практически нацело при всех значениях n . Это говорит о том, что стерические затруднения, по-видимому, имеют место лишь при взаимодействиях, связанных с перемещениями полисилоксановых цепей, но не проявляются при реакции полимерного радикала с мономером.

Отношение оптических плотностей полос поглощения группы $\text{CH}_2 = \text{C} -$ к полосе $>\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ можно использовать также для определения числа n , т. е. количества диметилсилоксановых звеньев в цепи между двумя соседними метакрилатными группами. На рис. 2 изображена графическая зависимость отношения этих плотностей от числа n .

Из графика следует, что имеется четкая зависимость между указанными величинами, позволяющая определить (или проверить) значение n .

Экспериментальная часть

Полимеризацию метакрилатных полисилоксанов проводили в атмосфере сухого азота в запаянных ампулах в присутствии 0,2% перекиси бензоила в течение 6 час. при 70°, 6 час. при 100° и 12 час. при 120° для полного отвердения.

Сополимеризацию со стиролом проводили в тех же условиях при строгом соблюдении заданных соотношений компонентов.

Съемку спектров производили при помощи регистрирующего спектрофотометра ИКС-14 с призмой из NaCl в области 14,3—5,3 μ . Жидкие линейные полисилоксаны наносили непосредственно на полированные пластинки из КВг. Твердые полимеры и сополимеры тщательно растирали в порошок и наносили на пластинки КВг в виде пасты с вазелиновым маслом. При съемке спектров подбирали такую толщину слоя, при которой максимумы поглощения полос, выбранных для измерения, находились в интервале 30—80% пропускания.

Выходы

- Сопоставлением отношений оптических плотностей полос поглощения в ИК-спектрах метакрилатных полисилоксанов определена доля двойных связей, вступивших в реакцию при полимеризации и сополимеризации со стиролом.

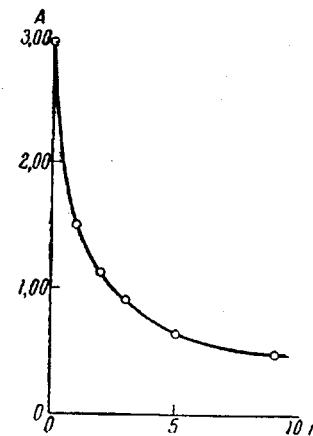


Рис. 2. Зависимость отношения $D_{C=C}/D_{Si(CH_3)_2}$ (A) от n

2. Показано, что с увеличением расстояний между звеньями, содержащими метакрилатные группы, увеличивается число прореагировавших двойных связей при полимеризации. Сополимеризация со стиролом практически приводит во всех исследованных случаях почти к полному взаимодействию двойных связей.

3. Использование указанных соотношений оптических плотностей дает возможность определить число звеньев в линейной цепи полисилоксанов, содержащих метакрилатные заместители.

Институт химии Уральского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Булатов, С. С. Спасский, С. Г. Мишина, Высокомолек. соед., 5, 343, 1963.
2. А. В. Токарев, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 33, 554, 1959.
3. С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. общ. химии, 30, 250, 1960.
4. И. А. Алексеева, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 2, 1645, 1960.
5. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1949, 124.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957.

SYNTHESIS, POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF POLYORGANOSILOXANES CONTAINING METHACRYLATE GROUPS

II. INVESTIGATION OF POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION BY THE -METHOD OF INFRARED ABSORPTION SPECTRA

*I. A. Alekseeva, G. A. Semerneva, L. A. Samarina, M. A. Bulatov,
S. S. Spasskii*

Summary

The relative amounts of residual double bonds in methacrylate polysiloxane polymers and their copolymers with styrene have been determined by comparison of the density ratios of certain bands in the IR region. The presence of unreacted double bonds in the polymers is explained by steric hindrances, arising in the formation of the three-dimensional network. Such hindrances are absent in the reaction of the methacrylate double bonds with styrene. The possibility of determining the ratio of unit containing and not containing methacrylate groups in polyorganosiloxanes has been shown.