

УДК 66.095.26+678.13+678.745

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА
γ-ТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ
С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

*З. А. Окладникова, Н. В. Комаков, Е. Ф. Семенова,
Э. В. Серебренникова, Н. В. Семенова, Г. Г. Лангваген*

В предыдущем сообщении [1] был описан синтез винилового эфира γ-триметилсилилпропионовой кислоты (ВЭ) — кремнеорганического гомолога винилацетата, представляющего большой теоретический и практический интерес. Исследование полимеризации ВЭ под влиянием ионных катализаторов и свободнорадикальных инициаторов показало, что данный мономер легко полимеризуется по радикальному механизму.

В настоящей работе изучалась способность ВЭ вступать в реакции сополимеризации с такими широко распространенными винильными мономерами, как винилацетат (ВА), метилакрилат (МА), метилметакрилат (ММА), акрилонитрил (АН) и стирол (СТ).

Сополимеризацию ВЭ с указанными выше мономерами проводили в блоке в присутствии динитрила азоизомаасляной кислоты. В ходе исследования установлено, что ВЭ вступает в реакцию сополимеризации со всеми этими мономерами, за исключением стирола. Отсутствие способности к сополимеризации со СТ наблюдалось также и у ВА. При совместной сополимеризации этих мономеров образуется только полистирол [2].

Для исследования изменений свойств сополимеров в зависимости от состава, во всех случаях были взяты следующие молярные соотношения исходных мономеров ВЭ:винильный мономер — 100:0; 75:25; 50:50; 25:75; 0:100. Результаты опытов представлены в таблице, из которой видно, что содержание ВЭ в сополимерах несколько выше, чем в исходных смесях мономеров. По мере увеличения содержания ВЭ в смеси мономеров наблюдается понижение выходов и молекулярных весов сополимеров. Сополимеры ВЭ с ВА, МА и ММА, а также соответствующие гомополимеры, полученные в примененных нами условиях, характеризуются недостаточно высокими молекулярными весами.

Что касается сополимеров ВЭ с АН, то, судя по величине удельной вязкости их растворов в диметилформамиде, можно предположить о довольно большом молекулярном весе сополимеров. При этом вязкость растворов зависит от состава сополимера. С увеличением содержания АН в сополимере она повышается.

Полученные сополимеры представляют собой каучукоподобные или твердые вещества. Сополимеры и гомополимеры были охарактеризованы по растворимости, температуре плавления и относительной термостойкости. Сополимеры ВЭ с ВА, МА и ММА растворяются в большинстве органических растворителей (ароматические углеводороды, хлороформ, CCl_4 , кетоны, пиридин, диметилформамид и др.) и не растворяются, за исклю-

Свойства сополимеров

Молярное соотношение ВЭ : М ₂	Выход, %	Содержание в сополимере, %			Состав сополимера, вес. %		η _{уд.} 0,5%-ного раствора	Мол. вес	Т. пл., °С
		С	Н	Si	ВЭ	М ₂			
М₂—ВА									
100:0	60	55,60	9,61	14,73	100	—	—	2100	60
		55,20	9,42	14,95					
75:25	50	58,90	9,88	14,65	98,8	1,2	—	1021	—
		59,20	9,92	14,76					
50:50	54,8	55,20	8,61	10,10	68,2	31,8	—	1224	—
		55,40	8,72	10,17					
25:75	62,75	56,36	7,98	5,41	36,06	63,95	—	2157	65—70
		56,26	8,19	5,29					
0:100	64,75	—	—	—	—	100	—	2311	-90
М₂—МА									
75:25	15	54,64	9,44	14,40	97,3	2,7	—	1740	—
		54,80	9,49	14,50					
50:50	19	57,80	8,17	7,75	55,7	44,3	—	2041	63—70
		57,89	8,30	8,80					
25:75	27,75	54,80	7,25	2,90	19,6	80,4	0,18	13400	90—100
		55,20	7,50	2,70					
0:100	65	—	—	—	—	100	0,27	20000	136—145
М₂—ММА									
75:25	31,2	57,36	8,88	12,71	85	15	0,11	2095	—
		57,87	8,35	12,5					
50:50	41,5	57,75	8,70	7,84	53	47	0,16	4320	114—125
		57,99	8,73	7,90					
25:75	45,5	59,22	8,86	5,58	38,6	61,4	0,21	—	146—156
		58,93	8,53	5,85					
0:100	64,2	—	—	—	—	100	0,54	9300	200(разл.)
М₂—АН									
75:25	22	61,46	8,16	10,46	70,49	29,51	0,28	—	125—140
		61,24	8,19	10,34					
50:50	28	61,35	7,77	6,79	45,4	54,6	0,770	—	—
		61,19	7,79	6,74					
25:75	58,5	63,36	6,83	4,71	30,5	69,5	0,79	76000	155
		63,81	6,89	4,35					
0:100	78,5	—	—	—	—	100	2,21	149000	—
М₂—СТ									
75:25	13,25	—	—	—	—	100	—	—	—
50:50	27,5	—	—	—	—	100	—	—	—
25:75	61,5	—	—	—	—	100	—	—	—
0:100	90,0	—	—	—	—	100	—	—	—

чением сополимеров) с ВА, в спиртах и серном эфире. Растворимость сополимеров повышается с увеличением в них доли ВЭ. Сополимеры ВЭ и АН, особенно при соотношении 50 : 50 и 75 : 25 растворяются в ацетоне и дихлорэтано, тогда как полиакрилонитрил (ПАН), полученный нами, растворяется только в диметилформамиде при нагревании (50°) в течение 12 час. Улучшение растворимости ПАН введением в его макромолекулу звеньев ВЭ представляет определенный практический интерес, так как одним из недостатков ПАН является его ограниченная растворимость.

Данные, приведенные в таблице, показывают также, что полученные сополимеры имеют более низкую температуру плавления, чем гомополимеры. Это, по-видимому, объясняется меньшим молекулярным весом сополимеров, а также нарушением упорядоченности цепи полимеров. В слу-

чае сополимера ВЭ с ВА (соотношение 25 : 75) понижение температуры плавления является следствием влияния второго фактора, так как молекулярные веса сополимеров и ПВА почти одинаковы.

Предварительно определение относительной термостойкости сополимеров и гомополимеров по потере их веса при нагревании показало, что введение ВЭ в макромолекулы полимеров с низкой термической стойкостью повышает последнюю. Так, для сополимеров ВЭ с ВА в соотношении 25 : 75 и ВЭ с ММА в соотношении 50 : 50 потери веса при нагревании при 300° в течение 3 час. составляют 30 и 64%, в то время как для гомополимеров ПВА и ММА они равны 66 и 100% соответственно.

Экспериментальная часть

Мономеры. Виниловый эфир γ -триметилсилилпропионовой кислоты получен по методу, описанному ранее [1]; т. кип. 63°/11 мм; n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 0,8913.

Винилацетат и метилакрилат, дважды перегнанные, имели следующие константы: ВА — т. кип. 72—73°; n_D^{20} 1,3958; МА — т. кип. 80,5°; n_D^{20} 1,3984.

Для удаления следов стабилизатора ММА обрабатывали 10%-ным раствором Na_2CO_3 , АН и стирол — 10%-ным раствором NaOH , промывали водой, сушили CaCl_2 и перегоняли. ММА имел т. кип. 100°; n_D^{20} 1,4173; АН — т. кип. 78—79°; n_D^{20} 1,3911; СТ — т. кип. 75—76°/80 мм; n_D^{20} 1,5460.

Получение сополимеров и их очистка. Сополимеризацию проводили в ампулах в атмосфере азота при 80° в течение 50 час. В качестве инициатора применяли динитрил азоизомасляной кислоты в количестве 1% от веса мономеров. Гомополимеризацию мономеров проводили в аналогичных условиях. Полимер ВЭ и его сополимеры с МА, ММА, а также ПМА и ПММА очищали неоднократным пересаживанием метиловым спиртом из бензола, а сополимеры с АН и ПАН — из диметилформамида. Полимеры и сополимеры промывали метиловым спиртом и сушили в вакууме. Соплимер ВЭ с ВА и ПВА осаждали из ацетона гексаном.

Исследование сополимеров. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию кремния. Молекулярный вес полимера ВЭ и сополимеров с ВА, МА и ММА определяли криоскопическим методом в бензоле, а ПМА, ПММА и ПАН — вискозиметрически с применением формулы Штаудингера: $[\eta] = K_m M^a$. Для расчетов использовали следующие константы: ПВА — $K = 1,88 \cdot 10^{-2}$; $a = 0,69$, в ацетоне при 25° [4]; ПМА — $K = 3,105 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,58$; в толуоле при 30° [3]; ПММА — $K = 0,63 \cdot 10^{-4}$; $a = 0,86$, в хлороформе при 20° [3]; ПАН — $K = 3,92 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,78$, в диметилформамиде при 25° [4].

С известным приближением был вычислен молекулярный вес сополимеров ВЭ с МА и АН (соотношение 25 : 75), содержащих небольшое количество ВЭ, по формулам, обычно применяемым для определения молекулярных весов гомополимеров. Для сополимеров ВЭ с МА, ММА и АН, молекулярный вес которых нельзя было определить криоскопическим методом, измеряли удельную вязкость 0,5%-ных растворов сополимеров в толуоле при 30°, в хлороформе при 20° и в диметилформамиде при 25° соответственно. Температуру плавления образцов определяли в капилляре. Определение относительной термической стойкости сополимеров и гомополимеров проводили путем выдерживания исследуемых образцов при 300° на воздухе.

Выводы

1. Исследована способность винилового эфира γ -триметилсилилпропионовой кислоты к реакции сополимеризации с винилацетатом, метилакрилатом, метилметакрилатом, акролонитрилом и стиролом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

2. Установлено, что данный мономер сополимеризуется со всеми указанными выше мономерами, за исключением стирола.

3. Найдено, что с увеличением содержания винилового эфира γ -триметилсилилпропионовой кислоты в исходной смеси мономеров выходы и молекулярные веса сополимеров понижаются.

4. Установлено, что сополимеры, в отличие от гомополимеров, лучше растворяются в органических растворителях и имеют более низкую температуру плавления. Относительная термостойкость сополимеров с винилацетатом и метилметакрилатом выше, чем термостойкость поливинилацетата и полиметилметакрилата.

Иркутский институт
органической химии

Поступила в редакцию
7 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Комаров, Н. В. Семенова, авт. свид. № 161744, 1964.
2. H. Hoff, *Angew. Chem.*, **51**, 432, 1938.
3. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1962 г.
4. P. F. O'p u o n, *J. Polymer Sci.*, **22**, 13, 1956.

COPOLYMERIZATION OF VINYL ESTER OF γ -TRIMETHYLSILYLPROPIONIC ACID WITH VINYL MONOMERS

*Z. A. Okladnikova, N. V. Komarov, E. F. Semenova,
E. V. Serebrennikova, N. V. Semenova, G. G. Langvagen*

S u m m a r y

It was studied the copolymerization of vinyl ester of γ -trimethylsilylpropionic acid (VE) with vinylacetate (VA), methylacrylate (MA), methylmethacrylate (MMA), acrylonitrile (AN) and styrene (St). The copolymerization was carried in block at 80° C in presence of *bis*-azobutyronitrile. VE is copolymerized with every of the studied monomers except of styrene. It were studied some properties of the copolymers: solubility, molecular weight, melting temperature and relative thermostability. In difference with the homopolymers the copolymers possess better solubility in organic solvents and lower melting point. The relative thermostability of copolymers of VE with VA or MMA is higher than that of homopolymers VA and MMA.