

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 3

УДК 66.095.26:678.(74+84)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕТАЛЛОВИНИЛСИЛОКСАНОВ
С НЕНАСЫЩЕННЫМИ МОНОМЕРАМИ

А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Г. А. Фетисов

В литературе имеются сведения [1], что винилсилоаны вступают в сополимеризацию с различными органическими мономерами, однако полностью отсутствуют данные о сополимеризации полиметалловинилсилооксанов (ПМВС) с винильными мономерами и характеристики образующихся сополимеров. Поэтому представляло интерес изучить сополимеризацию полититановинилсилооксанов (ПТВС) и полиалюмовинилсилооксанов (ПАВС) со стиролом и метилметакрилатом (ММА) и исследовать некоторые свойства полученных сополимеров.

Исходные ПТВС и ПАВС были получены реакцией обменного разложения мононатриевой соли винилсилантириола четыреххлористым титаном или хлористым алюминием по методике, описанной ранее [2].

Для удаления возможной примеси хлористого натрия исходные полимеры растворяли в спирте, тщательно фильтровали и после отгонки растворителя высушивали до постоянного веса в вакууме 15 мм при 50°. Стирол и MMA перед сополимеризацией очищали обычным способом и перегоняли в вакууме.

Сополимеризацию проводили в запаянных вакуумированных стеклянных ампулах.

Перед запаиванием ампул реакционную смесь освобождали от растворенных газов, для чего содержимое ампул замораживали жидким азотом, затем оттаивали, про-

Таблица 1

Состав исходной смеси, степень превращения мономеров в сополимер и продолжительность сополимеризации

Шифр	Соотношение ПМВС : органический мономер		Степень превращения в конце сополимеризации, вес. %	Продолжительность сополимеризации, мин.
	мольное	весовое		
TM-1	ПТВС : MMA 0,25 : 1	ПТВС : MMA 1 : 1	99,1	55
TM-3	0,25 : 3	1 : 3	98,6	60
TM-5	0,25 : 5	1 : 5	97,9	70
TM-7	0,25 : 7	1 : 7	98,9	75
TM-10	0,25 : 10	1 : 10	97,8	85
AM-3	ПАВС : MMA 0,35 : 3	ПАВС : MMA 1 : 3	98,5	75
AM-5	0,35 : 5	1 : 5	97,9	90
AM-7	0,35 : 7	1 : 7	96,9	140
AM-10	0,35 : 10	1 : 10	98,9	160
TC-1	ПТВС : Стирол 0,25 : 0,96	ПТВС : Стирол 1 : 1	90,1	780
TC-3	0,25 : 2,9	1 : 3	91,1	900
TC-5	0,25 : 4,8	1 : 5	89,9	1020
TC-7	0,25 : 6,7	1 : 7	90,0	1260
TC-10	0,25 : 9,6	1 : 10	91,8	1500

пускали азот, замораживали и опять вакуумировали. Операцию обезгаживания повторяли несколько раз.

При сополимеризации ПМВС с органическими мономерами в зависимости от соотношения исходных компонентов получаются сплошные полимеры, отличающиеся физико-химическими свойствами. Для изучения влияния соотношения компонентов на

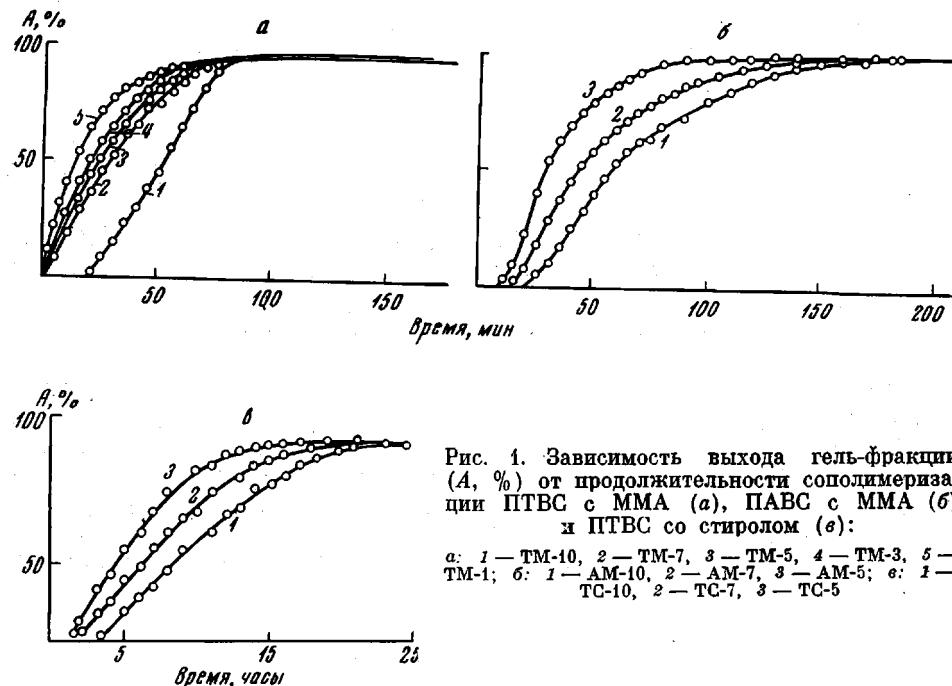


Рис. 1. Зависимость выхода гель-фракции ($A, \%$) от продолжительности сополимеризации ПТВС с ММА (a), ПАВС с ММА (b) и ПТВС со стиролом (c):
a: 1 — ТМ-10, 2 — ТМ-7, 3 — ТМ-5, 4 — ТМ-3, 5 — ТМ-1; b: 1 — АМ-10, 2 — АМ-7, 3 — АМ-5; c: 1 — ТС-10, 2 — ТС-7, 3 — ТС-5

физико-химические свойства сополимеров было взято пять различных соотношений для каждой пары сополимеризующихся веществ.

Сополимеризацию проводили при 80°. Инициатором служила перекись бензола в количестве 0,1% от общего веса сополимеризующихся веществ.

После окончания реакции сополимер извлекали из ампул, измельчали и экстрагировали в приборе Сокслета соответствующим растворителем в течение 30 час. для удаления растворимой фракции, после чего высушивали до постоянного веса.

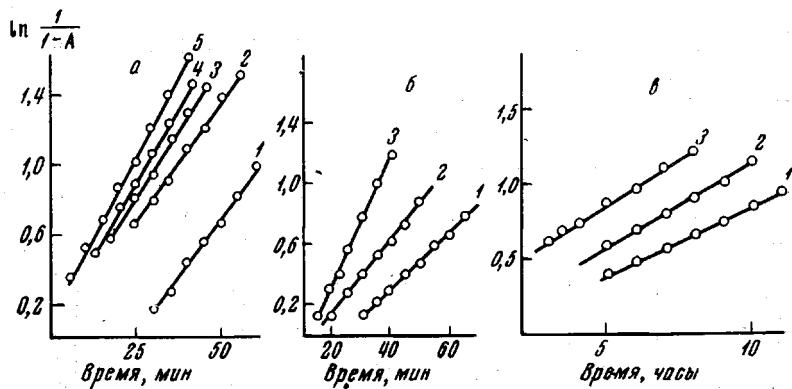


Рис. 2. Логарифмическая зависимость выхода гель-фракции от продолжительности сополимеризации ПТВС с ММА (a), ПАВС с ММА (b) и ПТВС со стиролом (c). Обозначения прямых те же, что и на рис. 1.

В табл. 1 приведены исходные соотношения реагентов и условия сополимеризации, а в табл. 2 — элементарный состав полученных сополимеров. Из приведенных данных следует, что состав сополимеров в конечной стадии сополимеризации такой же, как и состав исходной смеси мономеров. При сополимеризации ПМВС со стиролом наблюдается отклонение

элементарного состава соополимера от состава смеси мономеров, что объясняется меньшей конверсией при сополимеризации стирола с ПТВС.

Если учесть, что в результате сополимеризации образуются нерастворимые полимеры с высокой конверсией, можно считать, что раздельная

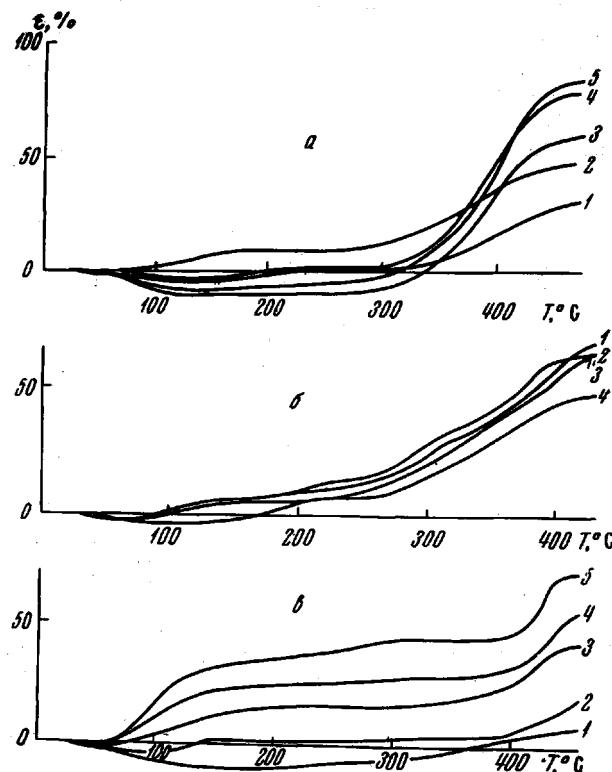


Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров ПТВС с ММА (а), ПТВС с ММА (б) и ПТВС со стиролом (с):

а: 1 — TM-1, 2 — TM-3, 3 — TM-5, 4 — TM-7, 5 — TM-10;

б: 1 — AM-3, 2 — AM-5, 3 — AM-7, 4 — AM-10;

с: 1 — TC-1, 2 — TC-3, 3 — TC-5, 4 — TC-7, 5 — TC-10

полимеризация в исследованных системах не имеет места или выражена в крайне незначительной степени.

Исследование процесса структурирования сополимеров по выходу гель-фракции во времени показало, что здесь наблюдаются закономерные из-

Таблица 2

Химический состав сополимеров

Шифр	Найдено, %				Вычислено, %			
	C	H	Si	Металл	C	H	Si	Металл
TM-10	57,08	7,13	1,92	0,995	56,39	7,71	2,18	1,02
TM-7	55,06	7,51	3,06	1,45	55,05	7,59	2,99	1,28
TM-5	53,37	7,45	4,08	1,91	53,41	7,43	3,99	1,71
TM-3	47,96	6,92	6,28	3,40	47,97	6,91	7,31	2,56
TM-1	39,56	5,76	11,68	5,26	40,40	6,16	12,99	5,10
AM-10	57,62	7,82	2,72	1,40	56,66	7,77	2,50	0,8
AM-7	55,58	7,60	2,11	1,43	55,41	7,66	3,44	1,10
AM-5	54,07	7,59	4,12	1,87	53,90	7,53	4,58	1,47
AM-3	50,53	7,14	6,13	2,38	50,87	7,27	6,87	2,20
TC-10	83,00	7,15	2,98	1,59	82,91	7,30	3,00	1,33
TC-7	79,23	6,75	4,20	2,28	79,00	7,12	4,35	1,86
TC-5	77,60	6,02	4,91	2,69	77,00	7,04	4,90	2,10
TC-3	66,35	6,16	8,20	4,43	66,00	6,50	8,67	3,72
TC-1	45,52	4,54	15,84	7,71	45,00	5,50	15,62	6,69

менения в зависимости от соотношения и природы исходных сополимеризующихся веществ.

Как можно видеть из рис. 1, количество образующегося нерастворимого сополимера закономерно возрастает во времени.

При расчете скорости образования нерастворимого сополимера было найдено, что этот процесс соответствует реакции первого порядка, как это видно из рис. 2. Вычисленные значения констант скоростей образования гель-фракции приведены в табл. 3.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что сополимеризация ПТВС и ПАВС с MMA протекает примерно с одинаковой скоростью. Сополиме-

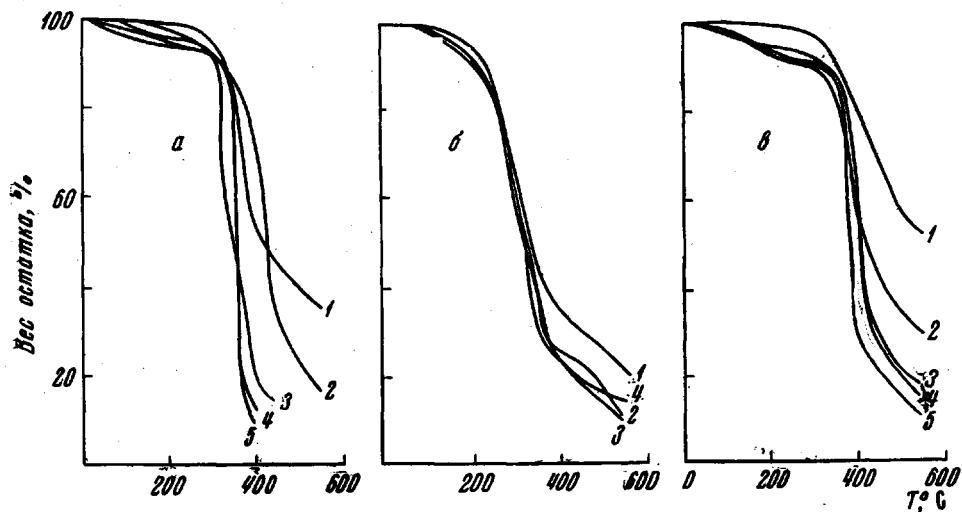


Рис. 4. Термогравиметрические кривые сополимеров ПТВС с MMA (a), ПАВС с MMA (б) и ПТВС со стиролом (в):

а: 1 — ТМ-1; 2 — ТМ-3; 3 — ТМ-5; 4 — ТМ-7; 5 — ТМ-10; б: 1 — АМ-3; 2 — АМ-5; 3 — АМ-7; 4 — АМ-10; в: 1 — ТС-1; 2 — ТС-3; 3 — ТС-5; 4 — ТС-7; 5 — ТС-10

ризация ПТВС со стиролом протекает медленнее, что, по-видимому, объясняется меньшей активностью стирола в сравнении с MMA.

Изучение термомеханических свойств полученных сополимеров показало, что у сополимеров ПТВС и ПАВС с MMA температура стеклования лежит выше температуры разложения вследствие сплошной жесткой струк-

Таблица 3

Состав исходной смеси и константы скоростей образования нерастворимых сополимеров

Исходные мономеры	Весовое соотношение мономеров	$k, \text{мин}^{-1} \cdot 10^3$	Исходные мономеры	Весовое соотношение мономеров	$k, \text{мин}^{-1} \cdot 10^3$
ПТВС+ММА	1 : 10	25	ПАВС+ММА	1 : 10	20
	1 : 7	26		1 : 7	25
	1 : 5	32		1 : 5	34
	1 : 3	34		1 : 10	1,5
	1 : 1	36		1 : 7	1,8
ПТВС+Стирол				1 : 5	2,1

туры макромолекул. У сополимеров ПТВС со стиролом (рис. 3, в) наблюдается появление области высокоэластичного состояния, которая увеличивается с увеличением содержания в сополимере стирола. В этом случае объемные фенильные радикалы уменьшают плотность упаковки макромолекул и являются внутренним пластификатором.

На рис. 4 приведены термогравиметрические кривые сополимеров, полученные в атмосфере воздуха для навески 50 мг на весах непрерывного взвешивания со скоростью повышения температуры 3°/мин. Из рис. 4 видно, что с увеличением содержания ПМВС в сополимере термостабильность его повышается.

Качественное сравнение полученных данных позволяет сделать вывод, что сополимеры, содержащие ПТВС, отличаются большей термостабильностью, чем сополимеры, содержащие ПАВС, особенно в сочетании со стиролом. Эти данные подтверждают сделанные нами ранее наблюдения, что ПТВС отличаются большей термостабильностью, чем ПАВС, и хорошо согласуются с опубликованными сведениями о термостабильности полиалюмофенилсилоанов [3].

Выводы

1. Получены сополимеры полиметалловинилсилоанов со стиролом и метилметакрилатом и исследованы их физико-химические свойства.
2. Изучены некоторые кинетические закономерности сополимеризации полиметалловинилсилоанов с органическими мономерами. Рассчитаны константы скоростей образования гель-фракции.
3. Исследованы термомеханические и термогравиметрические характеристики сополимеров; показано, что термостабильность сополимеров увеличивается с увеличением содержания в сополимере полиметалловинилсилоанов. При этом сополимеры, содержащие полититановинилсилоан и стирол, отличаются наиболее высокой термостабильностью.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Pike, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 22, 55, 1956.
2. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Г. А. Фетисов, Л. М. Исаева, Высокомолек. соед., А9, 2620, 1967.
3. А. И. Петрашко, Производство и применение кремнийорганических соединений, сб. 11, Дом научн.-технич. пропаганды, 1964, стр. 94.

COPOLYMERIZATION OF POLYMETALLOVINYL SILOXANES WITH UNSATURATED MONOMERS

A. A. Zhdanov, K. A. Andrianov, G. A. Fetisov

Summary

Copolymers of polytitano- and polyalumovinylsiloxanes with styrene and methylmethacrylate have been prepared and their physico-chemical properties have been studied. Some kinetic dependences of the copolymerization have been studied.