

УДК 66.095.26:678.(746+84)-13

**О ЦИКЛИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИАЛКИЛСИЛИЛДИМЕТАКРИЛАТОВ СО СТИРОЛОМ**

**Д. Н. Андреев, Н. П. Соколова, Д. Н. Алексеева,
В. Э. Павловская**

Известно [1], что при инициированной сополимеризации стирола с некоторыми органическими несопряженными диенами возможно образование растворимых в органических растворителях сополимеров циклической структуры.

Нами установлено, что растворимые сополимеры аналогичного строения образуются также при сополимеризации стирола со сложными кремний-органическими диэфирами кислот акрилового ряда (СКОЭА) общей формулы $RR'Si[OCOC(R'')] = CH_2)_2$. Сополимеры этого типа получаются с высокими выходами при проведении сополимеризации в присутствии инициаторов перекисного типа в растворах, а также в присутствии пластификаторов, вводимых в смеси мономеров в количестве $\sim 40\%$. В последнем случае пластификаторы выполняют, очевидно, роль растворителя. В настоящем сообщении приведены первые результаты исследования сополимеризации стирола с двумя кремнийорганическими диэфирами: диметилсилилдиметакрилатом $(CH_3)_2Si[OCOC(CH_3) = CH_2]_2$ (ДМСДМ) и диэтилсилилдиметакрилатом $(C_2H_5)_2Si[OCOC(CH_3) = CH_2]_2$ (ДЭСДМ).

Полимеризацию бинарных смесей стирол — СКОЭА в растворах осуществляли нагреванием смесей указанных мономеров в сухом диоксане в запаянных ампулах в присутствии 0,2% перекиси бензоила. Во всех опытах использовали единый режим нагревания — последовательное нагревание по 24 часа при 50, 60 и 70°.

Полученные прозрачные бесцветные растворы сополимеров характеризовались различной вязкостью, зависящей от состава исходных бинарных смесей мономеров, их концентрации в растворах, а также от строения СКОЭА.

Полимеризацию в присутствии пластификаторов проводили в запаянных ампулах в присутствии 0,3% перекиси бензоила ступенчатым подъемом температуры от 60 до 160°. Полученные прозрачные гомогенные полимеры отличались различными температурами размягчения (от -20° до $> 40^\circ$), зависящими от количества введенных пластификаторов.

Установлено, что при сополимеризации 10%-ных растворов бинарных смесей стирол — ДМСДМ в диоксане увеличение содержания в исходных смесях ДМСДМ с 3 до 7 мол. % вызывает линейное возрастание кинематической вязкости растворов сополимеров от 3,8 до 11,60, что связано, вероятно, с увеличением концентрации сополимеров в полученных растворах.

Повышение содержания в исходных смесях мономеров ДМСДМ имеет также следствием и повышение степени конверсии каждого из мономеров. При этом, как видно из данных табл. 1, степень конверсии ДМСДМ всегда остается выше степени конверсии стирола. Из данных этой таблицы видно, что различие в реакционной способности стирола и ДМСДМ проявляется

более явно при полимеризации 10%-ных растворов, нежели 20%-ных, но особенно ярко оно выявляется при раздельной полимеризации этих мономеров. В последнем случае ДМСДМ почти в 4 раза превосходит по своей активности стирол.

Повышение концентрации бинарных смесей стирол — ДМСДМ в растворах (с 10 до 20%) приводит к значительному возрастанию выхода сополи-

Таблица 1
Влияние состава исходных бинарных смесей стирол — СКОЭА и их концентрации в растворах на степень конверсии мономеров и состав полученных сополимеров

Индекс сополимеров	Концентрация мономеров в растворах, %	Отношение мономеров в исходных смесях, мол. %			Степень конверсии мономеров, %		Выход сополимеров, %	Содержание в сополимере, мол. %		Количество звеньев полистирола на 1 звено поли-СКОЭА
		стирол	ДМСДМ	ДЭСДМ	СКОЭА	стирол		СКОЭА	стирол	
I	10	97	3	--	58,5	24,8	23,4	6,8	93,2	13,7
II	20	97	3	--	88,2	76,9	82,0	3,5	96,5	27,4
III	20	97	—	3	74,4	55,7	46,8	4,6	95,4	20,6
IV	10	95	5	--	65,3	30,8	29,6	10,0	89,9	8,9
V	20	95	5	--	91,2	76,2	8,5	5,8	94,2	16,3
VI	20	95	—	5	76,8	56,2	51,4	7,2	92,8	12,9
VII	10	93	7	--	64,4	32,1	38,8	13,1	86,9	6,6
VIII	20	93	7	--	92,5	81,5	85,5	8,0	92,0	11,5
IX	20	93	—	7	80,2	57,9	53,0	9,5	90,5	9,5
X	10	--	100	--	98,6	--	93,6	100	--	
XI	10	100	—	--	--	25	25,0	--	100	

меров и одновременно к относительно большему повышению степени конверсии стирола. Однако по абсолютной величине во всех случаях степень конверсии стирола остается ниже, чем ДМСДМ.

Сопоставление результатов опытов сополимеризации 20%-ных растворов бинарных смесей стирол — ДМСДМ и стирол — ДЭСДМ выявило заметное различие в активности этих двух кремнийорганических мономеров. Как видно из данных табл. 1, замена у атома кремния обоих метильных

Таблица 2
Зависимость $[\eta]$ сополимеров от содержания в них ДМСДМ

Индекс сополимеров	Соотношение мономеров в исходных смесях, мол. %		Содержание в сополимере ДМСДМ, мол. %	$[\eta]$ в ДМФА, мл/г
	ДМСДМ	стирол		
X	0	100	0	10,0
I	3	97	6,8	27,0
IV	5	95	10,4	32,0
VII	7	93	12,8	40,0
XI	100	0	100	55,0

радикалов на этильные вызывает понижение не только степени конверсии кремнийорганического мономера, но и уменьшение примерно в 1—1,5 раза степени конверсии и стирола. В результате этого полученные сополимеры стирола с ДЭСДМ более обогащены звеньями, содержащими кремнийорганический компонент, чем сополимеры стирола с ДМСДМ.

Состав исходных бинарных смесей мономеров оказывает существенное влияние и на некоторые свойства и характеристики полученных сополимеров. Так, например, повышение содержания в бинарной смеси стирол — ДМСДМ последнего компонента приводит к образованию сополимеров, характеризующихся более высокими значениями предельных чисел вязкости (табл. 2), причем это возрастание значений $[\eta]$ практически линейно зависит от содержания в сополимере кремнийорганического компонента.

Обнаруженные факты связаны, вероятно, с процессами обрыва растущей цепи полимеров. Для стирола, как известно, характерен обрыв цепи в результате рекомбинации его макрорадикалов. Протеканием этих процессов и следует объяснить более низкое значение $[\eta]$ полученного нами гомополистирола. Введение в состав бинарной смеси ДМСДМ, для которого процесс рекомбинации его макрорадикалов, по-видимому, не так типичен (судя по значению $[\eta]$ полученного поли-ДМСДМ), затрудняет процессы рекомбинации. Следует ожидать, что в этих случаях обрывы растущих цепей сополимеров будут происходить на более поздних стадиях полимеризации, причем тем позже, чем выше будет содержание в исходных смесях ДМСДМ. Увеличение размеров макрорадикалов сополимеров в момент обрыва цепи должно привести к соответствующему повышению молекулярных весов образующихся сополимеров и их предельных чисел вязкости $[\eta]$.

Общие выходы сополимеров и степени конверсии каждого из мономеров оценивали на основании определения количества не вступивших в реакцию мономеров. Количество кремнийорганических мономеров определяли титрованием метакриловой кислоты, выделившейся после гидролиза этих мономеров.

Возможность использования этого метода показана в работе [2]. Количество не вступившего в реакцию стирола определяли рефрактометрически. На основании полученных данных рассчитывали составы сополимеров и соотношения в них звеньев полистирола и кремнийорганических диэфиров. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Сопоставление результатов, полученных этим методом, с данными элементарного анализа сополимеров показало большую сходимость (табл. 3) и подтвердило правомочность использования метода определения степени конверсии мономеров по количеству не вступивших в реакцию мономеров.

Сополимеры стирола с ДМСДМ, а также гомополимер ДМСДМ плавились в капиллярах (с разложением) при температуре выше 200° , в то время как полученный нами гомополистирол имел т. пл. $118-120^\circ$.

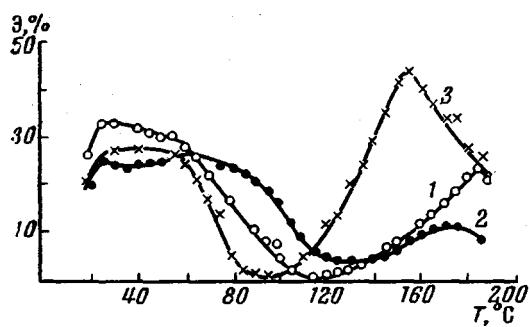


Рис. 1. Кривые эластичности сополимеров стирола и диметилсилилдиметакрилата, содержащих ДМСДМ в количестве (мол. %):
1 — 6,8 (I); 2 — 10,0 (IV); 3 — 13,1 (VII)

Таблица 3

Расчет состава сополимеров на основании содержания углерода и определения количества вступивших в реакцию мономеров

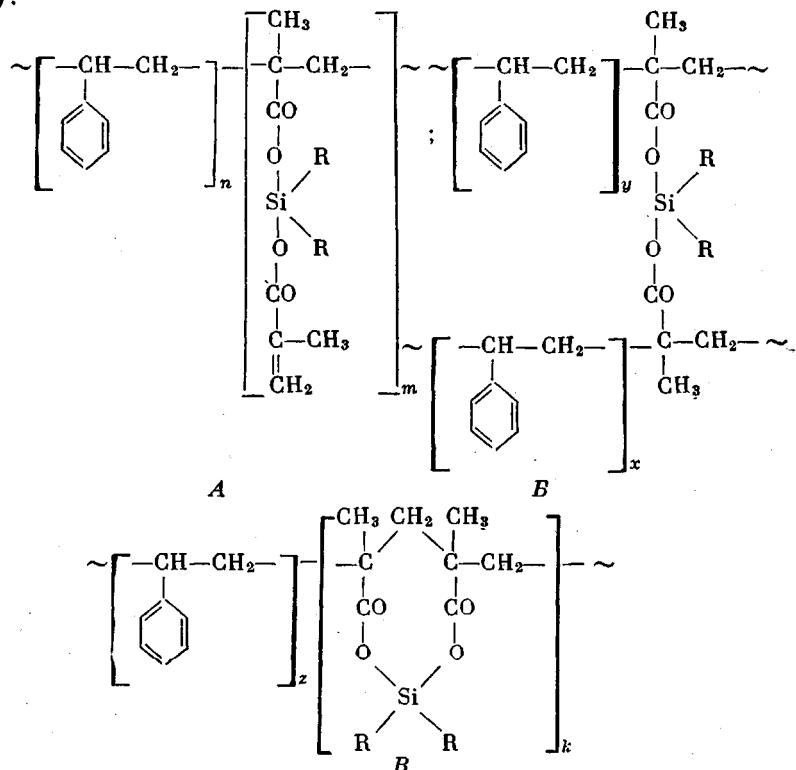
Индекс сополимеров	Соотношение мономеров в исходных смесях, мол. %		Количество звеньев полистирола на 1 звено поли-СКОЭА		
	стирол	ДЭСДМ	на основании содержания углерода	на основании определения количества вступивших в реакцию мономеров	среднее значение
III	97	3	18,9	20,6	19 ± 1
VI	95	5	13,4	12,9	13 ± 1
IX	83	7	7,6	9,55	8 ± 1

Сополимеры стирола с ДЭСДМ способны образовывать из диоксана прозрачные, бесцветные пленки, обладающие повышенной адгезией к силикатным стеклам и другим материалам. Пленки сополимеров, содержащие 4,6 и 7,2 мол.% ДЭСДМ, характеризуются весьма близкими к полистиролу температурами размягчения (86—88°), но более низкими механическими характеристиками: прочность 235—240 кГ/см² и Е — 12 000 — 14 000 кГ/см². Сополимеры совместимы со многими пластификаторами. Полученные пластифицированные пленки бесцветны, прозрачны, обладают более низкими, чем полистирол, температурами размягчения и механическими свойствами, но более высокой эластичностью.

Для сополимеров I, IV и VII, полученных полимеризацией 10%-ных бинарных смесей стирол — ДМСДМ в диоксане, по результатам испытаний на маятниковом эластомере были построены кривые эластичности, представленные на рис. 1. На всех этих кривых наблюдается наличие только одного минимума; это позволяет сделать заключение, что исследованные полимеры являются сополимерами, а не смесями гомополимеров.

В отличие от полистирола, легко растворяющегося во многих растворителях, сополимеры стирола с ДМСДМ и ДЭСДМ растворяются лишь в диоксане, диметилформамиде и тетрагидрофуране. Сополимеры стирола с ДЭСДМ, полученные в присутствии пластификаторов, медленно растворяются в горячем ксилоле. После переосаждения петролейным эфиром они хорошо растворяются в бензole, толуоле, СCl₄, диоксане и других растворителях.

Основываясь на строении исходных мономеров и способности полученных сополимеров к растворению в органических растворителях, для них можно предложить три возможные структуры: линейную, с боковыми цепями, содержащими на концах кратные связи (A), лестничную с поперечными кремнийсодержащими сложноэфирными связями (B) и циклоненную (B):



Для всех полученных сополимеров были сняты ИК-спектры поглощения (рис. 2), которые показали практически отсутствие полос поглощения

в области $1660-1580 \text{ см}^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ -связей. В спектрах присутствуют полосы поглощения $1720-1700 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$), $1264-1260$ и $811-805 \text{ см}^{-1}$ ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 1250 , 1020 и $955-950 \text{ см}^{-1}$ ($\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$) и $1180-1170$, $1280-1260 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}$). Все эти полосы поглощения (за исключением полос, отвечающих $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$ -связи) присутствуют и в ИК-спектре полученного нами гомополимера ДМСДМ (рис. 2, в) и отсутствуют в спектре полистирола, синтезированного в тех же условиях.

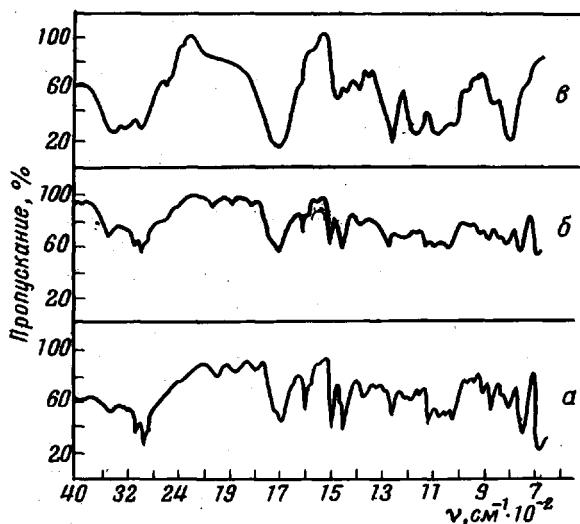


Рис. 2. ИК-спектры поглощения сополимеров стирола с диметилсилилдиметакрилатом, содержащих:
а — 6,8 (I); б — 13,1 (VII) мол.% ДМСДМ; в — гомополимер ДМСДМ (Х)

На основании данных спектроскопических исследований можно сделать вывод, что полученные сополимеры не должны обладать структурой А. Однако в связи с тем, что после длительного нагревания пленок сополимеров при $100-150^\circ$ в присутствии дополнительно введенной в них перекиси бензоила они потеряли способность растворяться в диоксане, следует допустить, что они могли содержать небольшое число боковых цепей со свободными двойными связями на концах, за счет которых и могло произойти структурирование.

Более сложной являлась задача выяснить, какой из двух оставшихся возможных структур — Б и В — соответствуют полученные нами сополимеры? Для решения этой задачи была использована специфическая особенность легкого гидролиза сложноэфирных групп, связанных с атомом Si. В случае структуры Б в результате гидролиза и разрыва поперечных связей должны были образоваться сополимеры стирола с метакриловой кислотой значительно более низкого молекулярного веса, чем у исходного сополимера структуры Б.

В случае же структуры В молекулярный вес образовавшегося сополимера стирола и метакриловой кислоты не должен заметно отличаться от молекулярного веса исходного сополимера.

Объектом исследования был взят сополимер стирола с ДЭСДМ, полученный сополимеризацией в присутствии 40% диоктилфталата и содержащий ~3 мол.% ДЭСДМ. Гидролиз осуществляли нагреванием раствора сополимера в диоксане в присутствии 100-кратного избытка воды.

Молекулярные веса были определены по измерению коэффициентов поступательной диффузии и седиментации и вычислены по формуле Сvedberga. Отсутствие какой-либо существенной разницы в молекулярных весах исходного сополимера ($M = 1.27 \cdot 10^5$) и продукта его гидролиза

$(M = 1,36 \cdot 10^5)$ позволяет сделать вывод, что этот сополимер не может обладать структурой *B* и ему следует приписать циклическую структуру *B*.

Что касается строения циклического звена в этом сополимере (является ли это звено 8-членным, как это условно изображено в приведенной выше структуре *B*, или содержит 7- или 9-членные циклы), то это остается пока невыясненным. При циклической полимеризации ДЭСДМ возможно присоединение по принципу «голова к хвосту», но не исключается и присоединение «голова к голове» и «хвост к хвосту».

Экспериментальная часть

Исходные ДМСДМ и ДЭСДМ были синтезированы по описанному ранее методу [3] и имели следующие константы: $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{OCOC}(\text{CH}_3)]_2$: т. кип. $71^\circ / 1 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,4332$; $d_4^{20} 1,0096$; MR_D : найдено 58,76; вычислено 58,64. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{OCOC}(\text{CH}_3)]_2$: т. кип. $86^\circ / 1 \text{ мм}$; $d_4^{20} 1,000$; $n_D^{20} 1,4451$; MR_D : найдено 68,24; вычислено 68,0.

Применявшиеся мономеры и растворители предварительно очищали и тщательно высушивали.

Сополимеризация диалкилсилилдиметакрилатов со стиролом в растворах. Сополимеризацию стирола с ДМСДМ или ДЭСДМ проводили в диоксане с 10- и 20%-ными растворами мономеров, содержащими 3, 5 и 7 мол. % кремнийорганического диэфира и, соответственно, 97, 95 и 93 мол. % стирола. Опыты полимеризации осуществляли в запаянных ампулах в присутствии 0,2% перекиси бензоила (взятой из расчета на сумму мономеров) последовательным нагреванием по 24 ч. при 50, 60 и 70° . Выделение полимеров из полученных растворов осуществляли добавлением трех объемов *n*-октана. В тех случаях, когда полученные растворы полимеров обладали повышенной вязкостью, перед осаждением их предварительно разбавляли диоксаном. Выделенные полимеры высушивали до постоянного веса и взвешивали.

После выделения полимеров диоксан-октановый раствор обрабатывали водой, водный слой отделяли от органического и оба слоя исследовали раздельно. В водном слое титрованием 0,01 н. КОН в присутствии метилового красного определяли содержание метакриловой кислоты, образовавшейся в результате гидролиза не вступивших в реакцию ДМСДМ и ДЭСДМ.

Органический слой, содержащий стирол и *n*-октан, высушивали CuSO_4 , и содержание в нем стирола определяли рефрактометрически по nomogramme, построенной на искусственных смесях стирол — *n*-октан.

Непосредственное определение составов полученных сополимеров производили по данным элементарного анализа на С, Н и Si расчетным путем по содержанию углерода, так как содержание кремния составляло 1—3%.

Сополимеризация диалкилсилилдиметакрилатов со стиролом в присутствии пластификаторов. Полимеризацию бинарных смесей стирола с ДМСДМ или ДЭСДМ в присутствии пластификаторов производили с 0,3% перекиси бензоила (из расчета на сумму мономеров) в запаянных ампулах ступенчатым подъемом температуры с 60 до 160° . После удаления из сополимеров пластификаторов экстракцией петролейным эфиром сополимеры переосаждали из ксилола петролейным эфиром и высушивали до постоянного веса.

Пример. 56,4 г стирола, 3,6 г ДЭСДМ и 40 г диоктилфталата нагревали в запаянной ампуле в присутствии 0,3% перекиси бензоила ступенчатым подъемом температуры от 60 до 160° . Получен прозрачный, бесцветный эластичный полимер, обладающий следующими свойствами: т. размягч. -47° (по ИВС); механические свойства при 20° : прочность $85 \text{ кг}/\text{см}^2$, удлинение — 670%; $E = 1,5 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Освобожденный от пластификатора полимер практически полностью растворяется в горячем ксилоле и других органических растворителях. После переосаждения из ксилола петролейным эфиром найдено, %: С 90,5; Н 8,18; Si 0,93; вычислено (в расчете на исходную бинарную смесь мономеров), %: С 90,4; Н 7,78; Si 0,68.

Для этого сополимера и продукта его гидролиза (полученного нагреванием сополимера в водном диоксане) определены * абсолютные молекулярные веса по измерению коэффициентов поступательной диффузии и седиментации. Молекулярные веса рассчитаны по формуле Сведберга.

Сополимер: $[\eta] = 0,4 \cdot 10^2 \text{ см}^2/\text{г}$ (в толуоле); $D = 4,4 \cdot 10^{-7}$;

$$\rho = (4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}; M = 1,27 \cdot 10^5.$$

Гидролизованный сополимер: $[\eta] = 0,4 \cdot 10^2 \text{ см}^2/\text{г}$;

$$D = 4,4 \cdot 10^{-7}; \rho = 4,30 \cdot 10^{-13}, M = 1,36 \cdot 10^5.$$

* Определение молекулярных весов выполнено в лаборатории № 6 ИВС АН СССР.

Растворимые сополимеры получены также при сополимеризации в аналогичных условиях стирола и ДМСДМ в присутствии пластификаторов: дибутил- и диоктилфталатов и др.

Для сополимеров, полученных в диоксане и в присутствии пластификаторов, были определены различные физико-химические и термомеханические характеристики. Температуру плавления определяли в капиллярах, температуру размягчения рассчитывали из термомеханических кривых, снятых на приборе ИВС. Эластические свойства определяли * на маятниковом эластомере КС [4]. Предельные числа вязкости — в растворах диметилформамида или диоксана. ИК-спектры снимали на спектрофотометре Ниппон-Бункс DS-301 в таблетках, спрессованных с КBr.

Выходы

1. Исследована совместная инициированная полимеризация диметилсилил- и диэтилсилилдиметакрилатов со стиролом в среде диоксана, а также в присутствии пластификаторов.

2. Выявлено влияние состава исходных бинарных смесей мономеров, концентрации их растворов и строения сложных кремнийорганических диэфиров на степень конверсии каждого мономера, а также на выход, состав и некоторые свойства образующихся сополимеров. Установлено, что все полученные сополимеры обладают способностью растворяться в органических растворителях.

3. Исследовано строение полученных сополимеров и доказано, что они не обладают пространственной структурой. На основании проведенных исследований сополимерам приписана циклическая структура.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Мадоян, Успехи химии, 35, 70, 1966.
2. Д. Н. Андреев, Д. Н. Алексеева, Ж. общ. химии, 36, 2123, 1966.
3. Д. Н. Андреев, Д. Н. Алексеева, Ж. общ. химии, 36, 692, 1966.
4. Е. А. Сидорович, Диссертация, 1963.

CYCLIC COPOLYMERIZATION OF DIALKYLSILYL DIMETHACRYLATES WITH STYRENE

D. N. Andreev, N. P. Sokolova, D. N. Alexeeva, V. E. Pavlovskaya

Summary

Initiated copolymerization of styrene with dimethylsilyl and diethylsilyldimethacrylate has been studied in solution and in presence of plasticizers. Effects of structure of organosilicon monomers, reagents ratio and concentration on yield, composition and behavior of the copolymers have been studied. The copolymers are shown to possess linear structure and contain cyclic units of organosilicon diester.

* Определение эластических свойств выполнено во ВНИИСК.