

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЛАКТАМОВ

*К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Л. М. Хананашвили,
Д. Ш. Ахобадзе, Г. Г. Андроникашвили*

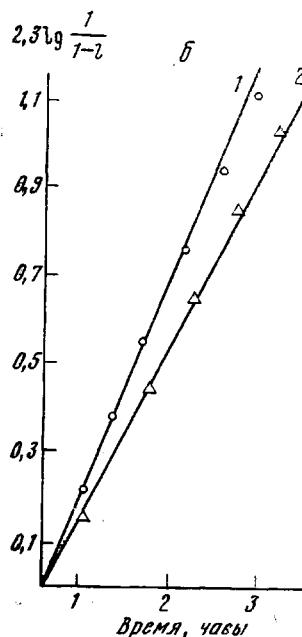
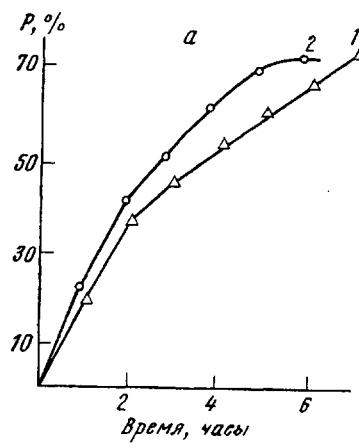
Исследована полимеризация метилвинилисилил-бис- ϵ -капролактама (МВСК) и метилвинилисилил-бис- γ -пирролидона (МВСП) и их сополимеризация с метилметакрилатом (ММА) и стиrolом. Изучены некоторые кинетические закономерности полимеризации МВСК и МВСП и рассчитаны константы скоростей образования гель-фракции.

Исследованы термомеханические, термогравиметрические свойства и ИК-спектры полученных полимеров и сополимеров.

Цель настоящей работы — изучение полимеризации полученных ранее [1] метилвинилисилил-бис- ϵ -капролактама (МВСК) и метилвинилисилил-бис- γ -пирролидона (МВСП) и сополимеризация их с метилметакрилатом (ММА) и стиrolом.

Полимеризацию МВСК и МВСП проводили в блоке в присутствии 1 вес.-% перекиси дикумила в токе азота при 120°. В результате были по-

Рис. 1. Зависимость выхода P гель-фракции от времени полимеризации (а) и ее полулогарифмическая анаморфоза (б) для МВСК (1) и МВСП (2)



лучены сплошные полимеры, представляющие собой твердые эластичные и прозрачные вещества, не растворимые в органических растворителях.

Как видно из рис. 1, а, количество образовавшегося нерастворимого полимера закономерно возрастает во времени. При расчетах скоростей

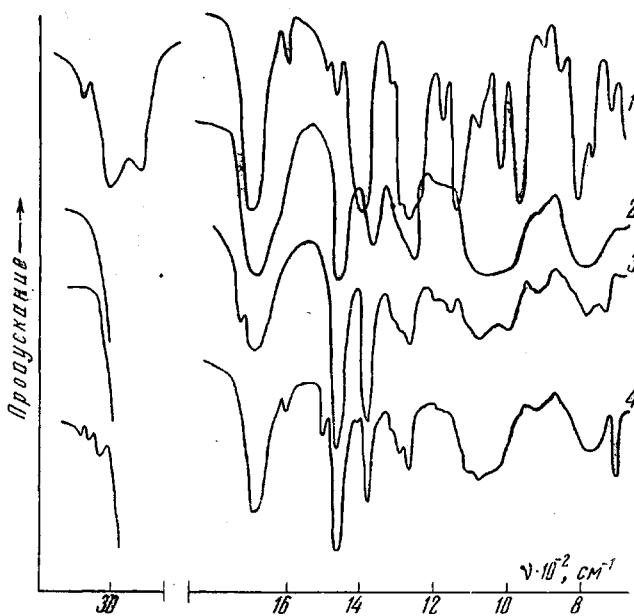


Рис. 2. ИК-спектры МВСП (1) полимера на основе МВСП (2), сополимера МВСП со стиролом (3) и сополимера МВСП с MMA (4)

образования нерастворимых полимеров было найдено, что процесс формально соответствует реакции первого порядка (рис. 1, б). Следует отметить, что при полимеризации МВСК скорость образования гель-фракции во времени ($1,6 \cdot 10^{-1}$ сек) ниже, чем в случае МВСП ($1,7 \cdot 10^{-1}$ сек.)

При спектроскопических исследованиях полимеризации МВСК было найдено, что она проходит за счет vinylных групп. Об участии двойных связей в процессе полимеризации свидетельствует исчезновение в ИК-спектрах полимера (рис. 2, кривая 2) полос поглощения, соответствующих двойным связям в области 1600 и 3060 cm^{-1} , которые наблюдаются в спектрах мономера. В спектрах полимера так же как и мономера, обнаруживается карбонильная полоса в области 1645–1700 cm^{-1} , а также поглощение при 1260 cm^{-1} , обусловленное колебаниями групп Si–CH₃. Аналогичная картина наблюдается при полимеризации МВСП.

Нами были исследованы термомеханические свойства полимеров на основе МВСК и МВСП – они испытывают незначительную деформацию при нагревании под нагрузкой и ведут себя как структурированные полимеры.

По данным ТГА полимеры на основе МВСК и МВСП (рис. 3) начинают терять в весе при $\sim 200^\circ$; причем 10%-ная потеря в весе в условиях термоокислительного старения достигается при $350\text{--}400^\circ$.

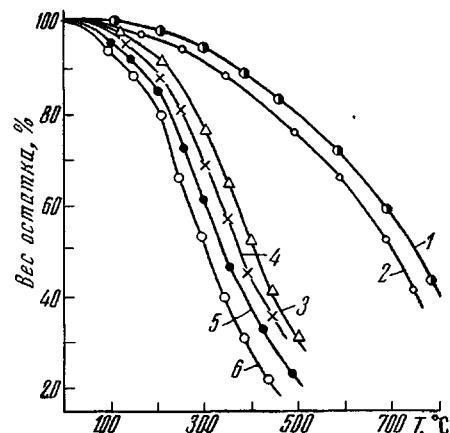
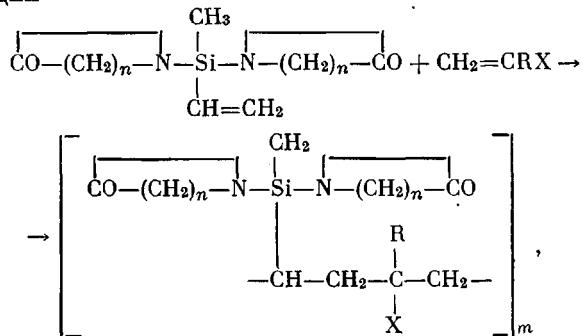


Рис. 3. Термогравиметрические кривые для полимеров на основе МВСК (1); МВСП (2) и сополимеров на основе МВСК с MMA (3); МВСП с MMA (4); МВСК со стиролом (5) и МВСП со стиролом (6)

Сополимеризацию МВСК и МВСП с ММА и стиролом проводили в присутствии 1 вес.% перекиси дикумила в токе азота при 120°.

Схема реакции



где R=CH₃ и X=COOCH₃ (ММА) и R=H и X=C₆H₅ (стирол); n=3 и 5, m=5-6

Для отделения продуктов сополимеризации от исходных мономеров сополимеры переосаждали из раствора в бензоле гексаном и сушили при

Выход и молекулярный вес фракций сополимеров

Фракция, №	МВСК + ММА		МВСП + ММА		МВСК + стирол		МВСП + стирол	
	выход, %	M	выход, %	M	выход, %	M	выход, %	M
1	36	3100	34	3050	37	3400	46	3200
2	26	1960	25	1720	25	1900	22	1720
3	16	1340	20	1270	17	1560	16	1200

50° в вакууме до постоянного веса. Установлено, что МВСК и МВСП вступают в сополимеризацию с ММА в мольном соотношении 1:1.

Сополимеры МВСК и МВСП с ММА имели $\eta_{уд}=0,1$ и 0,09, соответственно, и представляли собой каучукоподобные вещества, из которых вытягивались нити; сополимеры образуют прочную, прозрачную пленку. Следует отметить, что через несколько дней они теряли способность растворяться. Сополимеры МВСК и МВСП со стиролом растворимы в бензоле и толуоле, имеют $\eta_{уд}=0,11$ и 0,10 соответственно; через несколько дней после их получения они теряют растворимость вследствие структурирования. Из растворов сополимеры со стиролом образуют прозрачные светлые пленки.

При фракционировании всех четырех сополимеров методом дробного осаждения было выделено по три фракции, причем для каждого сополимера элементарный состав фракций был близок к составу исходного сополимера, что подтверждает факт сополимеризации (таблица).

Турбидиметрическое титрование, проведенное по методике [2] с использованием в качестве растворителя бензола, а осадителя — гексана, подтверждает сополимерную природу полученных продуктов (рис. 4).

Полученные сополимеры хорошо растворяются в бензоле.

Исследование термомеханических свойств сополимеров МВСК и МВСП со стиролом и ММА (рис. 5) показывают, что они имеют характерные для низкомолекулярных полимеров термомеханические кривые.

Строение сополимеров подтверждают их ИК-спектры (рис. 2).

Экспериментальная часть

Полимеризация МВСК и МВСП. Полимеризацию проводили в запаянных вакуумированных ампулах. Перед запайванием ампул реакционную смесь, состоящую из силиллактамов и перекиси дикумила в количестве 1% от веса исходного ком-

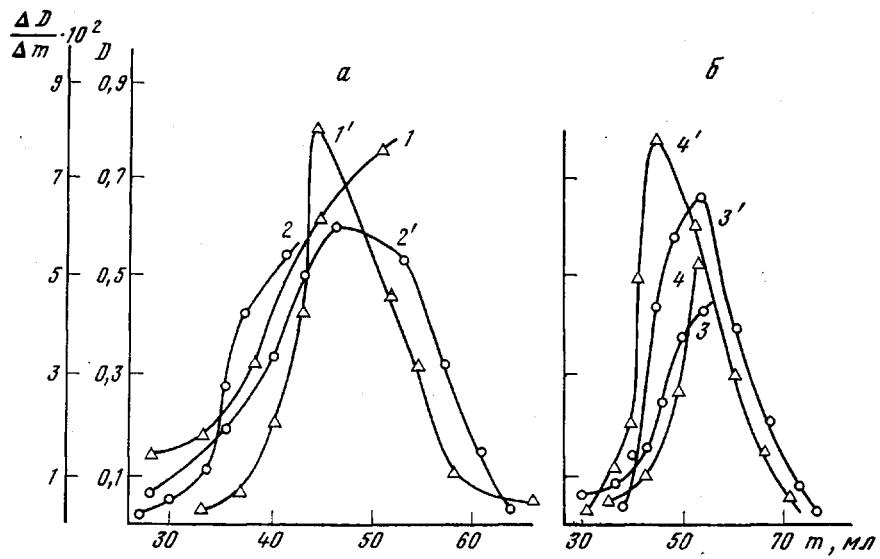


Рис. 4. Интегральные (1–4) и дифференциальные кривые (1'–4') турбидиметрического титрования сополимеров на основе ММА (а) и стирола (б):

1, 1', 3, 3' — МВСК, 2, 2', 4, 4' — МВСП; m — количество осадителя; D — оптическая плотность

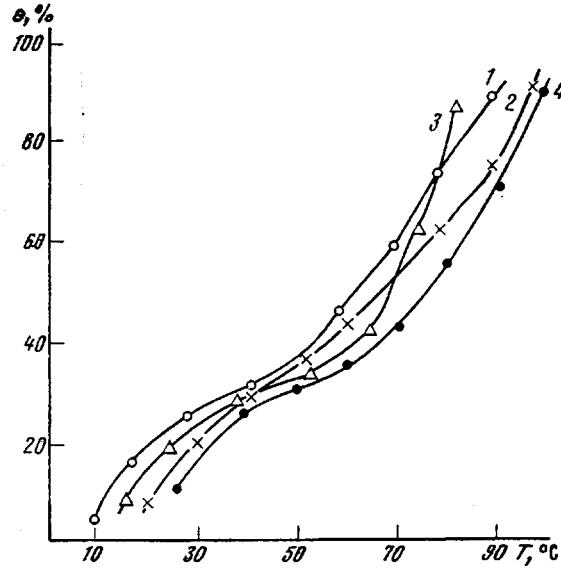


Рис. 5. Термомеханические кривые сополимеров МВСК+ММА (1); МВСП+ММА (2); МВСК+стирол (3) и МВСП+стирол (4)

ионента, освобождали от растворенных газов. Ампулы замораживали, вакуумировали и запаивали под вакуумом. Полимеризацию проводили при 120° . После окончания реакции полимеры извлекали из ампул, измельчали и экстрагировали в приборе Сокслета бензolem в течение 30 час. для удаления растворимой фракции, затем высушивали до постоянного веса.

Сополимеризация МВСК и МВСП и ММА и стиролом. В трехгорлую колбу, снабженную трубкой для продувки азота и обратным холодильником, загружали исходные продукты и катализатор. Смесь нагревали при 120° в течение 25 час. Сополимеры измельчали и далее растворяли в абсолютном бензоле и оставляли на 3 часа, затем сливали раствор декантацией и к раствору приливали по каплям осадитель (абсолютный гексан) до появления мутти. После этого реакционную смесь

отстаивали до тех пор, пока высокомолекулярная часть не высаживалась в виде твердого продукта. Затем добавляли осадитель и повторяли дробное осаждение еще два раза.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10 в области 400–3600 см⁻¹. Образцы исследовали в виде эмульсии в вазелиновом масле.

Турбидиметрическое титрование проводили на фотокалориметре типа ФЭК-М при 20°; начальный объем раствора 20 мл. Термогравиметрические кривые сняты на весах непрерывного взвешивания при нагревании на воздухе со скоростью 3 град/мин.

Тбилисский государственный университет
Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Л. М. Хананашвили, Д. Ш. Ахобадзе, Р. Т. Ткешелашвили, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1150.
2. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, А. С. Добринина, Колloidн. ж., 20, 332, 1958.