

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) XIX

1977

№ 6

УДК 541.64:547.245

**О ЦИКЛИЧЕСКОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИАЛКИЛСИЛИЛДИМЕТАКРИЛАТОВ**

Асиновская Д. Н., Андреев Д. Н., Давидюк Л. Н.

Изучена полимеризация в растворе диалкилсиландиметакрилатов и их сополимеризация со стиролом и метилметакрилатом в растворе и в массе и установлено, что кремнийорганические диметакрилаты с высокими выходами образуют во всех случаях растворимые полимеры циклической структуры. Состав, выход и свойства полученных сополимеров зависят от состава исходных бинарных смесей мономеров. Строение алкильных радикалов при атоме кремния в диалкилсиландиметакриатах не оказывает большого влияния на свойства полученных сополимеров. Используя принцип «десилилирования», из них получены карбоксилосодержащие сополимеры, содержащие в боковых цепях статистически расположенные сдвоенные карбоксильные группы.

Ранее [1] при исследовании инициированной гомо- и сополимеризации диметил- и диэтилсиландиметакрилатов в растворе диоксана было установлено, что подобно многим дивиниловым мономерам [2] они вступают в эти реакции по механизму циклической полимеризации, образуя растворимые полимеры циклической структуры.

Таблица 1

Характеристика полидиалкилсиландиметакрилатов, полученных полимеризацией $R_2Si[OCOC(CH_3)=CH_2]_2$ и полиметакриловых кислот на их основе

R	Полидиалкилсиландиметакрилат		Полиметакриловая кислота		
	$M \cdot 10^{-4}$	степень полимеризации n	[η], д.л./г (в метаноле при 25°)	$M \cdot 10^{-4}$	pK_a при 20°
CH ₃	22,0	965	1,11	16,5	5,50
C ₂ H ₅	6,3	245	0,55	4,2	5,70
<i>n</i> -C ₃ H ₇	14,6	515	0,81	8,9	5,72
<i>n</i> -C ₄ H ₉	7,6	245	0,55	4,2	5,75
Атактическая полиметакриловая кислота *	—	—	1,33	23,6	5,40

* Синтезирована в условиях полимеризации диалкилсиландиметакрилатов.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования полимеризации четырех диалкилсиландиметакрилатов: диметил- (I), диэтил- (II), ди-*n*-пропил- (III) и ди-*n*-бутилсиландиметакрилата (IV) и сополимеризации их со стиролом.

Полимеризацией диалкилсиландиметакрилатов в растворе диоксана с выходом 95% были получены растворимые в органических растворителях не содержащие свободных двойных связей циклолипейные гомополимеры, которые гидролизом по методике [3] были переведены в соответствующие

полиметакриловые кислоты. Предварительное исследование влияния величины алкильной группы R у атома Si в $R_2Si[OCOC(CH_3)=CH_2]_2$ на гидролитическую активность этих мономеров показало, что с увеличением числа атомов C в R константы гидролиза монотонно понижаются: $k_{Me} = 18,2$, $k_{Et} = 14,3$, $k_{Pr} = 5,0$ и $k_{Bu} = 3,9 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ при 20° . Для всех полученных полиметакриловых кислот были определены константы диссоциации, характеристические вязкости, вычислены молекулярные массы и сняты ИК-спектры.

Таблица 2

Сополимеризация стирола с $R_2Si[OCOC(CH_3)=CH_2]_2$

R	Мольное отношение стирол : диэфир	Выход сополимера, %	Степень конверсии, %		Количество звеньев стирола на 1 звено диэфира	[η], $\delta\text{л}/\text{г}$ (в ДМФА при 20°)
			стирола	диэфира		
CH_3	19:1	27,8	30,5	58,8	8,8	0,23
	9:1	35,5	39,1	67,5	4,3	0,23
	5,6:1	46,4	37,8	67,6	3,9	0,26
	0:1	95,3	—	95,3	—	1,26
C_2H_5	19:1	29,3	28,6	66,3	7,0	0,14
	9:1	39,1	29,5	68,3	4,0	0,18
	5,6:1	43,6	32,6	71,7	2,5	0,21
	0:1	96,4	—	96,4	—	0,45
$n-C_3H_7$	19:1	24,1	27,5	67,7	7,2	0,14
	9:1	35,1	28,2	68,1	3,6	0,17
	5,6:1	37,7	29,3	70,8	2,9	0,26
	0:1	98,1	—	98,1	—	0,43
$n-C_4H_9$	19:1	17,9	20,1	63,4	6,8	0,20
	9:1	28,3	21,2	67,8	3,4	0,19
	5,6:1	35,2	21,0	70,3	3,1	0,20
	0:1	97,8	—	97,8	—	0,36

Из табл. 1 видно, что pK_a полиметакриловых кислот заметно отличаются от pK_a атактической полиметакриловой кислоты, разница составляет 0,3–0,35, что обычно характерно для кислот, имеющих изотактическое строение [4, 5]. Следует также отметить, что с возрастанием R степень их полимеризации n заметно понижается, в особенности при R=Et и Bu.

ИК-спектры полиметакриловых кислот, полученных гидролизом, не имеют заметного отличия от спектров атактической кислоты, за исключением полосы 1020 см^{-1} , соответствующей ангидридным группам [6] и присутствующей на ИК-спектрах продуктов гидролиза поли-II и поли-III. ИК-спектр продукта гидролиза поли-IV отличается от этих спектров в области 950 и 1450 – 1480 см^{-1} , что позволяет предполагать наличие в данной кислоте изотактических последовательностей.

Из табл. 2, в которой сведены результаты опытов сополимеризации диалкилсилилдиметакрилатов со стиролом, видно, что с увеличением в исходных мономерных смесях содержания диметакрилата наблюдается возрастание выхода сополимеров и содержания в них циклических звеньев кремнийорганического диэфира независимо от строения исходного диэфира. Следует отметить, что во всех случаях степень конверсии кремнийорганических диэфиров значительно выше конверсии стирола.

Опыты инициированной сополимеризации в масле диэтилсилилдиметилакрилата со стиролом и с метилметакрилатом показали, что независимо от соотношения сомономеров в исходных смесях также образуются растворимые циклонинейные сополимеры (табл. 3). Причем составы сополимеров, полученных при сополимеризации диэфира со стиролом, очень близки к составам исходных мономерных смесей, в то время как при сопо-

лимеризации с метилметакрилатом образуются сополимеры, значительно обогащенные звеньями кремнийорганического диэфира.

Получение нами при сополимеризации в массе диалкилсилидиметакрилатов со стиролом и с метилметакрилатом растворимых сополимеров противоречит утверждению авторов [7], приписывающих таким сополимерам пространственную структуру.

Таблица 3

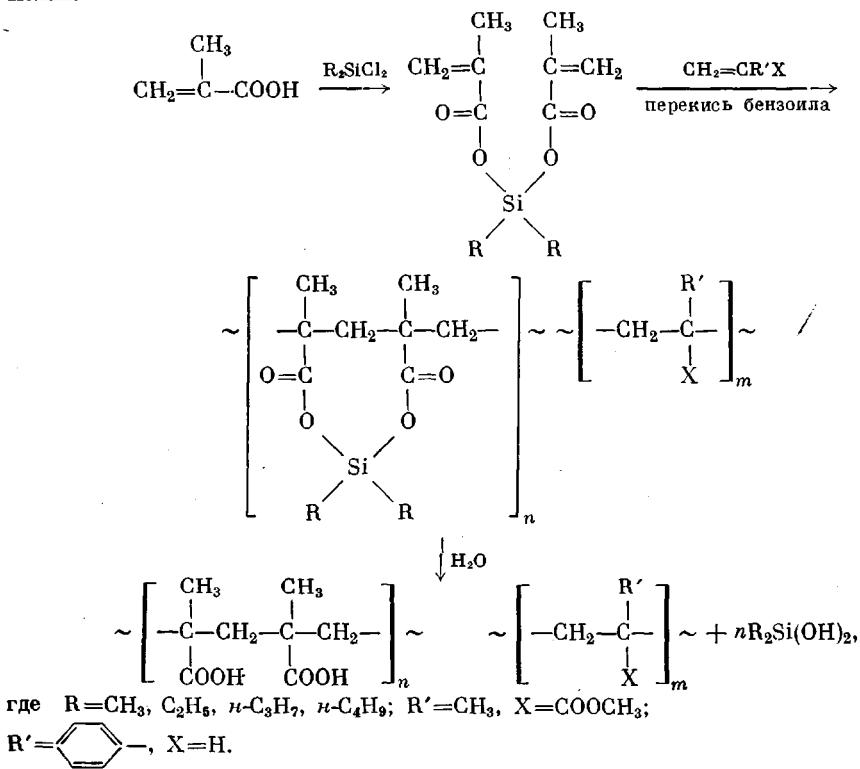
Сополимеризация диэтилсилидиметакрилата (M_1) со стиролом и метилметакрилатом

Состав смеси мономеров, мол. %			Состав сополимера, мол. %		$[\eta]^*$, д.л./г (в ДМФА при 20°)	Т. разм.мягч. *, °C	Содержание одиночных COOH-групп в сополимерах **, мол. %
M_1	стирол	метил- метакри- лат	m_1	m_2			
3	97	—	4	96	0,42	96	7,6
10	90	—	14	86	0,66	117	24,0
20	80	—	19	81	0,99	152	31,0
30	70	—	31	69	1,10	161	47,4
50	50	—	40	60	0,98	237	56,8
20	—	80	57	43	1,35	—	65,5
50	—	50	66	34	1,20	—	79,1
80	—	20	82	18	1,10	—	90,4

* $[\eta]$ и температура размягчения приведены для сополимеров, не подвергнутых «десилированию».

** Содержание COOH-групп определено после «десилирования» сополимеров.

Используя принцип «десилирования», описанный в [8], из синтезированных сополимеров были получены карбоксилсодержащие сополимеры, со статистически расположеннымися сдвоенными карбоксильными группами.



Исходные диалкилсиландиметакрилаты синтезировали по методике [9]. Стирол, диоксан, октан и другие реагенты тщательно очищали, сушили и перегоняли. Полиметакриловые кислоты получали из полидиалкилсиландиметакрилатов гидролизом в метаноле и последующим осаждением этилацетатом. Потенциометрическое титрование полиметакриловых кислот проводили на титре-рН-метре со стеклянным и каломельным электродами при 20° в 0,2 н. растворе NaCl и при концентрации 0,02 моль/л. Характеристические вязкости полиметакриловых кислот определяли в метаноле в вискозиметре Уббелоде при 25°. Молекулярные массы синтезированных полиметакриловых кислот вычисляли по формуле, предложенной в [10]. Молекулярные массы полидиалкилсиландиметакрилатов вычисляли, исходя из молекулярных масс соответствующих поликислот. ИК-спектры снимали на приборе Ниппон — Бунке DS-301 в таблетках из КBr.

Выделение сополимеров I—IV со стиролом из диоксановых растворов осуществляли добавлением 10-кратного объема октана, после чего для гидролиза не вступивших в реакцию I—IV к диоксан-октановым растворам добавляли равный объем воды и после 5–15 час. перемешивания определяли: в водном слое кондуктометрическим титрованием содержание метакриловой кислоты, а в органическом слое — стирола методом ГЖХ (прибор «Цвет-4» с катарометром, колонка $l=1$ м, диаметр 3 мм, неподвижная фаза — 3% апиезона на хексасорбе с диаметром частиц 0,20–0,36 мм, $V_{He}=50$ мл/мин, 80°). Скорость гидролиза I—IV определяли при 20° интенсивным перемешиванием водно-октановой смеси (1 : 1) с концентрацией мономеров 0,01 M методом кондуктометрического титрования метакриловой кислоты, выделившейся за 5–150 мин. Константы k_R вычисляли по уравнению второго порядка.

Опыты сополимеризации диэтилсиландиметакрилата со стиролом и с метилметакрилатом в массе проводили в среде аргона в присутствии 0,2% перекиси бензоила ступенчатым подъемом температуры от 70 до 130° в течение 30 час. Для «десилилирования» к 3%-ным растворам полученных сополимеров в ТГФ или в диоксане добавляли 2–3 мл воды и через 20 час. карбоксилсодержащие сополимеры осаждали в гексан. Состав карбоксилсодержащих сополимеров вычисляли на основании определения в них COOH-групп (кондуктометрическим или потенциометрическим титрованием), прямого определения кислорода (для сополимеров стирола) и CH₃O-групп (для сополимеров метилметакрилата). Число циклических звеньев кремнийорганического дифира определяли путем пересчета содержания карбоксильных групп на сдвоенные. Температуры размягчения сополимеров рассчитывали из термомеханических кривых [11]. Отсутствие в синтезированных полимерах двойных связей устанавливали методом бромирования [12].

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Н. Андреев, Н. П. Соколова, Д. Н. Алексеева, В. Э. Павловская, Высокомолек. соед., A11, 492, 1969.
- С. Г. Мацоян, Успехи химии, 35, 70, 1966.
- Д. Н. Асиновская, Т. Н. Некрасова, Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 447.
- Д. Н. Андреев, В. Н. Красулина, Н. В. Михайлова, Т. Н. Некрасова, А. В. Новоселова, Г. С. Смирнова, Высокомолек. соед., B11, 123, 1970.
- G. Barone, V. Crescenzi, F. Quidrifoglio, Ricerca Scient., 35, 1069, 1969.
- K. Matsuzaki, T. Okamoto, O. Ishida, H. Sofue, J. Polymer Sci., A2, 1105, 1964.
- В. Н. Клюев, Ю. А. Муравьев, А. А. Соловьев, И. А. Лукьянова, Авт. свид. 410041, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 1.
- Д. Н. Андреев, Д. Н. Асиновская, Н. А. Соловская, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1411.
- Д. Н. Андреев, Д. Н. Алексеева, Ж. общ. химии, 36, 692, 1966.
- N. M. Wiederkorn, A. W. Brown, J. Polymer Sci., 8, 652, 1952.
- С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 30, 1399, 1964.
- В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 351.