

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ  
МЕТИЛАКРИЛАТА И ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНА, СОДЕРЖАЩЕГО  
ВИНИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Терман Л. М., Юльчевская С. Д., Сутина О. Д.,  
Седельникова В. Н., Подгорнов В. А., Зислина С. С.

Получены сополимеры метилакрилата с олигоорганизовинилсилоксаном, содержащие 0 (I), 0,5 (II), 1,0 (III) и 2,0 (IV) моль метилакрилата на моль двойных связей олигоорганизовинилсилоксана. Температура начала распада сополимера III, по данным ТГА, превышает 300°, а потеря веса при достижении 350° составила 5,2 вес.%. Энергии активации распада гомополимера олигоорганизовинилсилоксана и сополимеров II–IV, рассчитанные из кинетических кривых, полученных в изотермическом режиме в интервале 320–450°, близки и составляют ~19 ккал/моль. Продукты термического распада сополимеров содержат фрагменты макромолекул, включающие звенья метилакрилата (более 90 вес.% от общей потери веса), а также метилакрилат и метанол. Высокая термическая стабильность сополимеров объясняется их строением, обусловленным полифункциональностью исходных олигомеров.

Ранее было показано, что олигоорганизовинилсилоксаны (OBC), содержащие звенья  $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$  и  $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{O}-$ , отверждаются в присутствии перекиси дикумила с образованием полимера, обладающего значительной термостойкостью [1]. Мы изучили возможность совместной полимеризации OBC с метилакрилатом (МА) и некоторые свойства продукта полимеризации.

OBC, полученный по методике [1] гидролитической конденсацией метилфенилдихлорсилана и метилвинилдихлорсилана при мольном соотношении 70:30, имел следующие характеристики:  $M=620$  (криоскопически в бензole); элементный анализ, %: C 56,83, H 6,13, Si 23,67; содержание двойных связей  $2,8 \cdot 10^{-3}$  моль/г; содержание гидроксильных групп  $1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/г; кинематическая вязкость 10%-ного раствора в четыреххлористом углероде 1,126 сст;  $n_D^{20}$  1,5220. MA промышленного производства, его очистка и анализ описаны в работе [2], содержание основного вещества 99,8%;  $n_D^{20}$  1,3985. Перекись дикумила перекристаллизовывали из гексана, т. пл. 39,7°. Полимеризацию осуществляли в присутствии  $3,7 \cdot 10^{-5}$  моля перекиси дикумила на 1 г исходной смеси в вакууме по режиму, описанному в работе [1]. Полимеры содержали 0 (I); 0,5 (II); 1,0 (III) и 2,0 (IV) моль MA на 1 моль двойных связей в OBC, что составляет 0; 10,5; 20 и 32,5 вес.% MA соответственно. Готовый полимер измельчали и экстрагировали в аппарате Сокслета четыреххлористым углеродом в течение 20 час., затем сушили до постоянного веса в вакууме. Для выделения полимера на ранней стадии полимеризации реакцию прерывали на глубине ~10% превращения. Реакционную смесь растворяли в ацетоне, после чего мелкодисперсный гель сополимера осаждали смесью метанола и воды (1:1) при медленном перемешивании. Осадок тщательно промывали ацетоном на фильтре Шотта и сушили до постоянного веса в вакууме.

Кинетику термодеструкции изучали на установке типа весов Мак-Бена в вакууме  $10^{-4}$  тор. Навеску ~50 мг брали с точностью до  $1 \cdot 10^{-4}$  г. Техника выполнения кинетических измерений и анализа продуктов распада описаны нами ранее. Для изучения продуктов распада полимер разлагали в ампуле с отростком, охлаждаемым жидким азотом. Высококипящие продукты деструкции конденсировались при комнатной температуре в углублении горизонтального участка ампулы, а легколетучие компоненты собирались в охлажденном отростке [2].

Анализ летучих продуктов распада проводили на хроматографе «Цвет-104». Условия хроматографирования: колонка 200×0,3 см, «Carbovac-1500» на хроматоне, газ-носитель — гелий, детектор — по теплопроводности.

ДТА полимеров проводили на приборе «ПРТ-1000М». Эталоном служила прокаленная окись алюминия. Термический распад в динамическом режиме нагревания изучали на дериватографе системы Паулис — Паулик — Эрдеи. Анализ двойных связей в исходном олигомере осуществлен методом озонирования на приборе «АДС-3». ИК-спектры снимали на приборе UR-10. Образцы полимеров для снятия спектров готовили в виде суспензии в вазелиновом масле; исходные олигомеры и продукты распада полимеров анализировали в виде жидкой пленки. Вязкость определяли с помощью капиллярного вискозиметра. Все измерения проводили на двух-трех параллельных образцах.

Определение относительных активностей при сополимеризации МА ( $M_1$ ) и ОВС ( $M_2$ ) проводили по данным элементного анализа сополимеров, полученных при 135° до конверсии 6—8%. Кривая состава сополимера в зависимости от состава реакционной смеси представлена на рис. 1. Расчет по методу Файнмана — Ресса [5] дал следующие значения относительных активностей для МА ( $r_1$ ) и ОВС ( $r_2$ ):  $r_1=2,5\pm0,5$ ,  $r_2=0,6\pm0,1$ . Произведение  $r_1r_2$  равно 1,5±0,6, что позволяет отнести этот сополимер к статистическому [3].

Для изучения свойств сополимера получены образцы с максимальной глубиной конверсии исходных компонентов. Определение глубины реакции по двойным связям осуществить не удалось, так как химические методы определения двойных связей не дают воспроизводимых результатов вследствие нерастворимости полимера, а ИК-спектроскопия в данном случае не применима.

Полученные полимеры не растворялись, но набухали в органических растворителях. При экстракции измельченных образцов гомополимера ОВС и сополимеров ОВС с МА из них удаляли не вошедшие в полимер компоненты исходных олигомеров. Потеря веса при экстракции составила для гомополимера 14±2% и уменьшалась с увеличением доли МА в сополимере от 12±2% до 8±2%.

В ИК-спектрах экстракта образцов сополимеров II и III (после удаления избытка растворителя) отсутствует поглощение в области 1735  $\text{cm}^{-1}$ , характерное для карбонильной группы в сложных эфирах. Это свидетельствует о том, что в них нет растворимого  $\beta$ -полимера [4], содержащего звенья МА. По данным озонирования, в экстракте отсутствуют винилсодержащие соединения. Таким образом, экстрагируемые олигомеры представляют собой присутствующие в исходной олигомерной смеси олигоорганосилоксаны, не содержащие винильных групп; молекулярная масса их равна 600. Экстракт сополимера IV содержит примесь  $\beta$ -полимера.

Некоторые температурные характеристики распада гомополимера ОВС (I) и сополимера III представлены в табл. 1. Несмотря на значительное содержание МА в сополимере, термостойкость его достаточно высока. Температуры начала потери веса у гомополимера и сополимера III близки и превышают 300°, а потери веса при 350 и 400° значительно меньше весовой доли МА в сополимере.

На рис. 2 показаны кривые ДТА исследуемых полимеров в динамическом режиме нагревания на воздухе. Видно, что кривая сополимера III отличается от кривой гомополимера значительным экзотермическим максимумом при 470°. В остальном характер кривых идентичен.

Кинетические характеристики процесса термической деструкции образцов гомополимера I и сополимеров II—IV изучены в изотермическом режиме в интервале температур 320—450° в вакууме. На рис. 3 в качестве примера представлены кривые распада сополимеров различного состава, которые свидетельствуют о закономерном увеличении скорости деструкции с ростом содержания МА в сополимере. Кинетические кривые термического распада полимеров, трансформированные в координатах

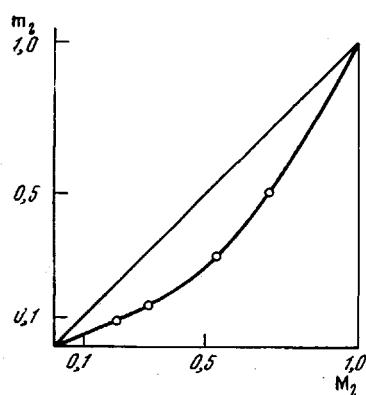


Рис. 1

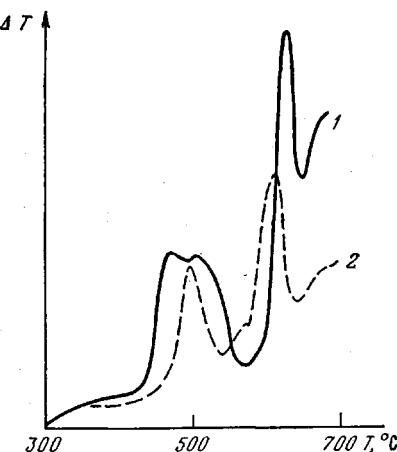


Рис. 2

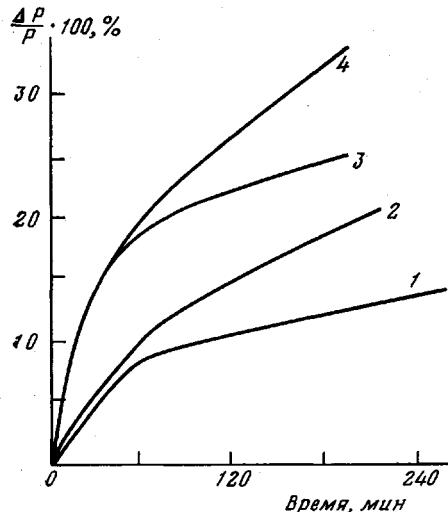


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации МА с ОВС;  $M_2$  и  $m_2$  — содержание ОВС в исходной смеси и в сополимере, мол. доли

Рис. 2. Кривые ДТА сополимера III (1) и гомополимера I (2)

Рис. 3. Кривые потери веса образцов в вакууме при 375°: 1 — I, 2 — II, 3 — III, 4 — IV

$\lg \frac{1}{1-\alpha}$  — время ( $\alpha$  — глубина распада), прямолинейны на начальных участках до глубины распада 10–30%, что позволило рассчитать соответствующие значения констант скоростей первого порядка и энергию активации брутто-процесса [6]. Кинетические характеристики термической деструкции исследуемых полимеров приведены в табл. 2. Хотя скорость термического распада сополимеров выше, чем гомополимера ОВС, энергии активации этих процессов близки. Сравнить полученные значения энергий активации с энергией активации полиметилакрилата не представляется возможным, поскольку его термический распад изучен в другом температурном интервале [7]. Близость значений энергий активации исследуемых гомополимеров и сополимеров может свидетельствовать о том, что природа слабых связей, обусловливающих деструкцию макромолекул, в обоих случаях одинакова.

В связи с этим представляло интерес изучить продукты термического распада сополимеров с точки зрения легкости разрушения акриловых звеньев, находящихся в окружении термически достаточно устойчивых силоксановых блоков.

Таблица 1

Температурные характеристики термораспада полимеров I и III  
в токе сухого аргона при динамическом режиме нагревания

Полимер	$T_0^*$ , °C	$T_{\text{макс}}^{**}$ , °C	Потери веса, %		
			300°	350°	400°
III	310	420	0,0	5,2	15,0
I	330	420	0,0	1,5	3,6

\*  $T_0$  — Температура начала потери веса вещества.

\*\*  $T_{\text{макс}}$  — Температура максимальной скорости распада.

Таблица 2

Кинетические характеристики термического распада гомополимера ОВС  
и сополимеров

Образец	$T$ , °C	$k \cdot 10^5$ , сек <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль	Образец	$T$ , °C	$k \cdot 10^5$ , сек <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль		
I	335	2	18±1	III	455	2	18±1		
	375	6			370	3			
	405	7			320	5			
	415	12			330	11			
II	340	1	20±2	IV	350	12	19±1		
	375	3			370	17			
	380	5			410	34			
	400	9			320	3			
	430	22			340	4			
	450	34			360	7			
					380	10	19±1		
					405	23			
				ПМА *	320	12			

\* Полиметилакрилат.

Основными продуктами термического распада полимеров являются фрагменты макромолекул (~90% от общей потери веса). Их ИК-спектры после освобождения от летучих органических веществ длительным откачиванием в вакууме содержат полосы поглощения в области  $1735 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии звеньев МА в составе олигомерной фракции. Те же полосы сохраняются в остатке полимера после деструкции.

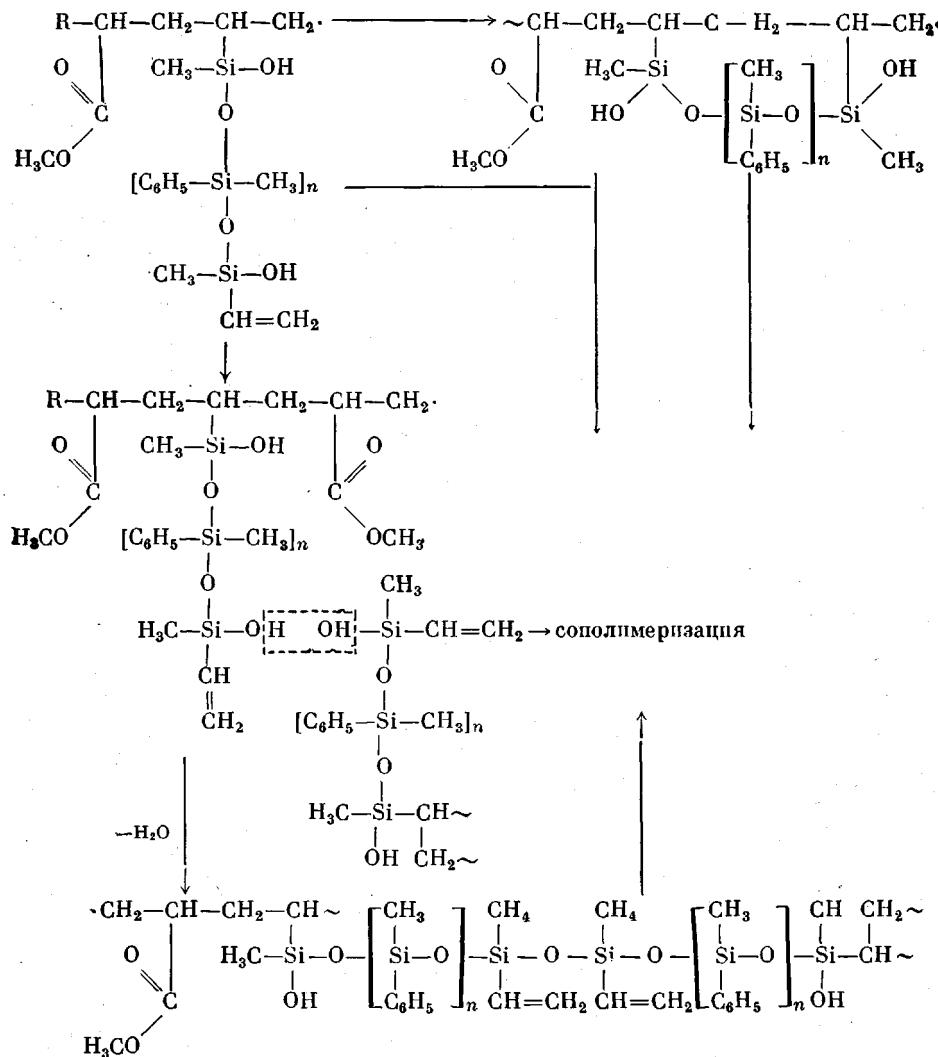
Данные элементного анализа показывают, что остаток после распада (360°, 11 час.) обогащается кремнием: для гомополимера I содержание кремния возрастает с 24 до 27%, а для сополимера III с 18 до 24%. Более высокое содержание кремния в твердом остатке гомополимера подтверждает, что часть звеньев МА остается в сополимере даже на глубоких стадиях распада.

В жидкых продуктах распада обнаружены также метанол и МА (табл. 3). Выход МА несколько выше, чем при распаде полиметилакрилата и мало изменяется с повышением температуры разложения и содержания акрилового мономера в сополимере. Выход метанола, как и следовало ожидать [7], возрастает с увеличением доли МА в сополимере.

В легколетучих продуктах распада полимеров I и III обнаружен также бензол, однако выход его в условиях нашего эксперимента, когда все продукты деструкции постоянно удаляются из зоны нагревания, составляет всего 1% от общей потери веса для гомополимера I и 4% для сополимера III. При деструкции в запаянных ампулах, целиком находящихся в

зоне нагревания, выход бензола возрастает с 1 до 60% от общей потери веса для гомополимера I. Это свидетельствует о том, что первичные продукты распада — олигомерные фрагменты макромолекул — подвергаются в этом случае дополнительной деструкции [9].

Высокую устойчивость акриловых звеньев в составе сополимера можно объяснить особенностями строения последнего, связанными с полифункциональностью исходных олигомеров. Наличие в молекуле олигомера помимо винильных силанольных групп обусловливает образование дополнительных силоксановых связей за счет реакции конденсации, как это видно из представленной ниже схемы.



Образование воды, установленное нами качественно, наблюдается на поздних стадиях реакции при температурах выше 150° и способствует, по-видимому, дополнительному сшиванию уже образовавшихся макромолекул сополимера, так как совпадает по времени с наблюдаемым гель-эффектом. При сополимеризации МА с олигооргановинилсилоксаном, в котором гидроксильные группы заменены группами OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, степень сшивания понижается, и готовый полимер содержит до 30% растворимой высокомолекулярной фракции.

Можно было ожидать, исходя из высокой реакционной способности гидроксильной группы у атома кремния [10], протекания реакции пере-

Таблица 3

## Выход МА и метанола при термическом распаде сополимеров

Полимер	Содержание МА в сополимере, моль	T, °C	Время распада, часы	Продукты распада, моль/звено МА · 10 <sup>3</sup>	
	моль двойных связей в ОВС			CH <sub>3</sub> OH	МА
ПМА *		300	2,5	71,2	1,8
II	0,5 : 1	360	11	2,5	2,4
III	1 : 1	360	11	15,7	7,1
IV	2 : 1	360	11	32,5	5,1
II	0,5 : 1	450	2	3,4	3,2
III	1 : 1	450	2	4,5	4,6
IV	2 : 1	450	2	23,5	6,9

\* Данные взяты из работы [8].

этерификации со сложноэфирной группой МА (или звена МА в сополимере). В этом случае в процессе полимеризации должен был бы образоваться метанол. Однако обнаружить его методом ГЖХ в продукте сополимеризации не удалось. Специально проведенная модельная реакция смеси тетраметилдисилоксан- и гексаметилтрисилоксандиолов с МА при ступенчатом повышении температуры от 125 до 180° также показала отсутствие метанола.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
26 VII 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Северный, С. Р. Нанушьян, М. Б. Фромберг, А. С. Черничкина, Т. С. Бебчук, Л. М. Волкова, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2244.
2. Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, С. С. Зислина, Высокомолек. соед., A14, 238, 1972.
3. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 444.
4. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1654, 1962.
5. M. Fineman, D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
6. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 48.
7. J. J. Cameron, D. R. Kane, Makromolek. Chem., 109, 194, 1967.
8. Л. М. Терман, Л. С. Кочнева, Ю. Д. Семчиков, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1973, вып. 1, стр. 110.
9. К. А. Андрианов, Г. И. Пашинцева, С. Р. Нанушьян, В. В. Северный, Высокомолек. соед., A15, 1809, 1973.
10. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, Ж. общ. химии, 29, 3752, 1959.

THERMAL STABILITY OF COPOLYMERS OF METHYL METHACRYLATE  
AND OLIGOORGANOSILOXANE CONTAINING VINYL GROUPS

Termaп L. M., Yulchevskaya S. D., Sutina O. D., Sedelnikova V. N.,  
Podgornov V. A., Zislina S. S.

## Summary

The copolymers of methyl methacrylate with oligoorganovinylsiloxane containing 0 (I), 0,5(II), 1,0(III) and 2,0 (IV) moles of methyl acrylate per one mole of oligoorganovinylsiloxane double bonds have been obtained. According to the data of thermogravimetric analysis, temperature, at which copolymer (III) begins to degrade, exceeds 300°, and weight loss at 350° consists of 5,2% by weight. Activation energies of the degradation of oligoorganovinylsiloxane homopolymer and copolymers II-IV calculated from the kinetic curves obtained under the isothermal condition in the range 320-450° are close and consist ~19 kcal/mole. Copolymer thermal degradation products contain macromolecular fragments including methyl methacrylate units (more than 90% by weight of the total weight loss), as well as methyl acrylate and methanol. High thermal stability of copolymers could be explained by their structure caused by the polyfunctionalitу of initial oligomers.