

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVI

1984

№ 4

УДК 541.64:547.39

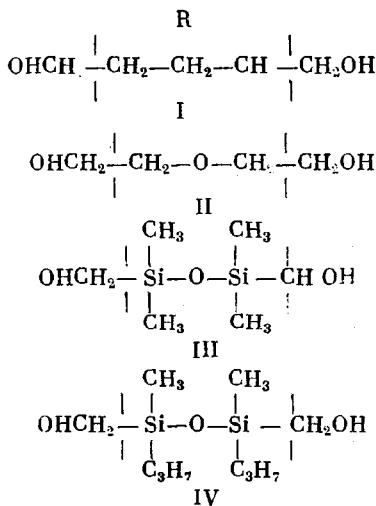
## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ *n*-ГЕПТИЛМЕТАКРИЛАТА, РЕДКО СТРУКТУРИРОВАННЫХ, ДИМЕТАКРИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ГЛИКОЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

*Андреев Д. Н., Горюнова Е. С., Захаров С. К.*

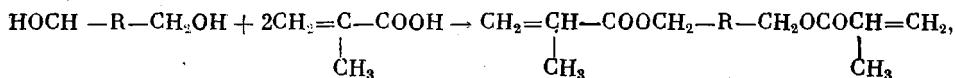
Синтезированы и определены некоторые физико-механические характеристики сополимеров *n*-гептилметакрилата, структурированных диметакриловыми эфирами гликолей различного строения, содержащих в основной цепи одинаковое число атомов элементов. Установлено, что введение в основные цепи гликолей «шарнирных» атомов кислорода сообщает поперечным мостиковым связям в полученных редкоструктуриванных сополимерах большую эластичность, которая вызывает в них понижение температуры размягчения и оказывает влияние на их деформационно-прочностные характеристики. Дополнительное введение в боковые цепи гликоля *n*-пропильных групп, проявляющих пластифицирующее действие, вызывает в синтезированных сополимерах дальнейшее снижение этих характеристик.

Было показано [1], что введение к атомам кремния в боковые цепи двухосновных кремнийорганических кислот углеводородных радикалов различной длины оказывает существенное влияние на различные характеристики сополимеров *n*-гептилметакрилата (ГМА), структурированных диаллиловыми эфирами этих кислот. Подобное же влияние таких боковых групп на температуры размягчения  $T_{\text{разм}}$  полиамидов, полученных на основе различных кремнийорганических кислот аналогичного типа, отмечено и в работе [2].

В настоящей работе на примере сополимеров ГМА с диметакриловыми эфирами (ДМЭ) гликолей различного строения была поставлена задача выявить влияние строения гликолей на различные свойства полученных сополимеров. Для того чтобы исключить влияние длины цепей, было намечено синтезировать гликоли с одинаковым числом атомов элементов в основных цепях. Был намечен синтез следующих гликолей, представленных ниже.



и исходя из них ДМЭ



которые были использованы в качестве структурирующих сомономеров ГМА.

Из приведенной выше схемы видно, что фрагменты R в гликолях I–IV сильно отличаются друг от друга по своему химическому строению и вследствие этого должны проявлять различное влияние на физические свойства поперечных мостиковых связей, образованных в сополимерах ГМА диметакриловыми эфирами этих гликолей.

ДМЭ гликоля I, содержащий фрагмент R=—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—, должен сообщать поперечным связям относительно большую жесткость по сравнению с фрагментом R в ДМЭ гликолей II–IV, содержащих «шарнирные» атомы кислорода. Основываясь на работах [1, 2], можно было ожидать, что введение к атомам кремния в гликоли III и IV боковых групп CH<sub>3</sub>, и особенно группы *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, вызывающих в ДМЭ гликолей III и IV стericеские затруднения, сможет привести к образованию более «рыхлой» структуры сополимеров и, как следствие этого, понизить их  $T_{\text{разм}}$  и оказать влияние на другие характеристики получаемых сополимеров.

Для синтезированных сополимеров ГМА – ДМЭ был определен модуль упругости при растяжении в интервале температур 20–160°. Исходя из значения равновесного модуля упругости  $E_p$  оценена густота сшивки – число цепей в единице объема пространственно-структурных сополимеров [3]

$$v_E = \frac{E_p}{3kT}$$

По химическому составу рассчитан верхний предел числа цепей в единице объема

$$v_c = \frac{2\rho \cdot N_A c}{(100-c) M_1 + c M_2},$$

где ρ – плотность сополимера;  $N_A$  – число Авогадро; c – содержание ДМЭ в мол. % и  $M_1$  и  $M_2$  – молекулярные массы ГМА и ДМЭ при условии, что все введенные молекулы ДМЭ расходуются на образование мостиковых связей [4].

Из рис. 1 следует, что экспериментально определенная густота сшивок существенно отличается от теоретически рассчитанной. Это свидетельствует о том, что введенные в реакцию молекулы ДМЭ участвуют в протекании различных побочных процессов (циклогиперимеризации и др.). Расхождение между значениями  $v_E$  и  $v_c$  возрастает с ростом содержания мостикообразующих сомономеров, и при введении в реакцию 3 мол. % доли их участия в побочных процессах достигает 70–75 %. Несовпадение начальных значений густоты сшивок на оси ординат при  $c=0$  объясняется наличием в гомополигептилметакрилате конечной упругости молекулярной сетки, образованной физическими узлами – зацеплениями. Следует отметить близкие значения  $v_E$  во всем интервале содержания диметакриловых эфиров в сополимерах.

Температуры размягчения полученных сополимеров ГМА с ДМЭ гликолей I–IV зависят от мольного процента вводимых дизифиров, но главным образом от строения молекул гликолей. Из рис. 2, a видно, что введение в основную цепь гликолей II и III «шарнирного» атома кислорода (кривые 2 и 3) вызывает плавное повышение  $T_{\text{разм}}$  сополимеров, составляющее при введении 3 мол. % ДМЭ 6–10°. ДМЭ гликоля I, содержащий в цепи только пять метиленовых групп и вследствие этого обладающий более жестким строением гликолевого фрагмента, вызывает при его введении в сополимеры в количестве 0,5–1,0 мол. % существенное (на 14–16°) возрастание  $T_{\text{разм}}$  (кривая 1). Дальнейшее увеличение содержания в сополимерах до 3 мол. % ДМЭ гликоля I заметного изменения  $T_{\text{разм}}$  не вызывает.

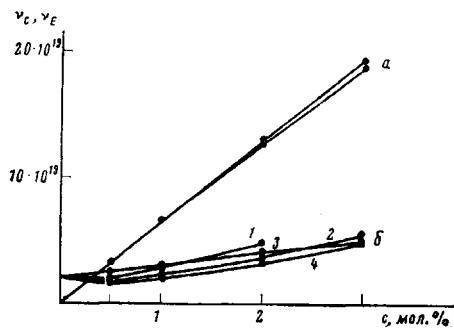


Рис. 1

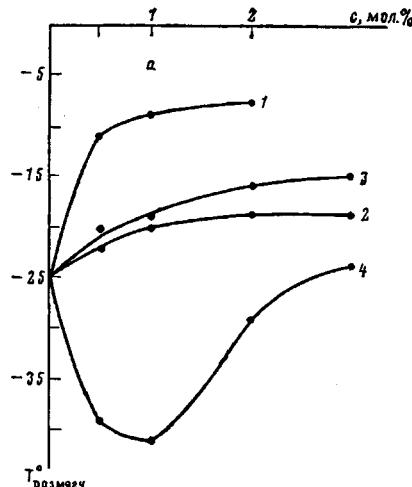


Рис. 2а

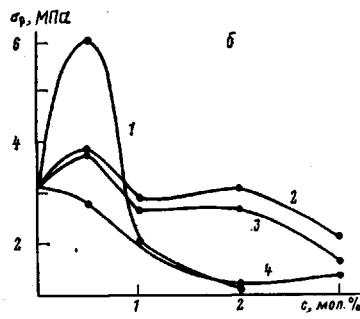


Рис. 2б

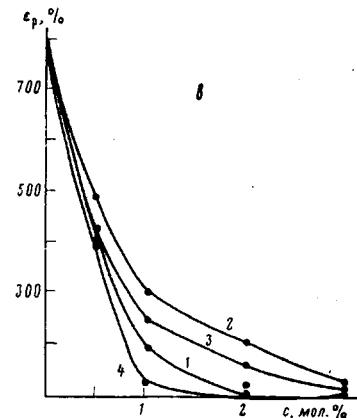


Рис. 2в

Рис. 1. Зависимость числа цепей в единице объема идеальной  $v_c$  (а) и реальной  $v_E$  (б) сеток сополимеров ГМА и ДМЭ гликолей I (1), II (2), III (3) и IV (4) от мольного содержания ДМЭ гликолей

Рис. 2. Зависимость температур размягчения (а), истинной прочности на разрыв (б) и относительного удлинения (в) сополимеров ГМА от мольного содержания ДМЭ гликолей I (1), II (2), III (3) и IV (4) при 20° (б, в)

Совершенно иной эффект наблюдается при введении в сополимеры ГМА ДМЭ гликоля IV, содержащего у атомов кремния кроме «шарнирного» атома кислорода по одной  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ -группе. Уже введение в эти сополимеры 0,5–1,0 мол. % этого диэфира (кривая 4) вызывает сильное (на 14–16°) понижение их  $T_{\text{размягч}}$ , а затем такое же сильное ее возрастание при увеличении количества этого сшивателя до 2–3 мол. %.

Наибольшие различия в  $T_{\text{размягч}}$  синтезированных сополимеров отмечаются при введении в них 1 мол. % ДМЭ гликолей. Дальнейшее увеличение их содержания до 3 мол. % приводит к заметному сближению  $T_{\text{размягч}}$  различных сополимеров, что связано, очевидно, с возрастанием густоты и жесткости пространственных сеток и с постепенным нивелированием влияния особенностей строения использованных гликолей.

Различие в действии ДМЭ синтезированных гликолей проявляется и на деформационно-прочностных характеристиках полученных сополимеров. Из рис. 2, б, на котором представлены зависимости истинной прочности на разрыв  $\sigma_p$  при 20° от содержания в сополимерах ДМЭ различных гликолей, видно, что диэфиры гликолей II и III вызывают при их введении в количестве 0,5 мол. % небольшое возрастание  $\sigma_p$  (кривые 2 и 3), а затем

при дальнейшем увеличении их содержания в сополимерах плавное снижение значений  $\sigma_p$ . Заметного различия в действии этих двух диэфиров не обнаруживается.

Совершенно иной эффект проявляют ДМЭ гликолей I и IV. Введение в сополимер 0,5 мол. % ДМЭ гликоля I вызывает резкое возрастание  $\sigma_p$  (до 6 МПа), а дальнейшее увеличение его содержания в сополимерах до 1–2 мол. % – такое же резкое понижение до 1,1 МПа. Это связано, очевидно, с более жесткой структурой молекулы гликоля I и приобретением сополимерами, содержащими ДМЭ гликоля I, большей жесткости. Введение же в ГМА ДМЭ гликоля IV во всем интервале его содержания в сополимерах (от 0,5 до 3 мол. %) вызывает плавное понижение значений  $\sigma_p$ , которые значительно ниже аналогичных значений для сополимеров, содержащих ДМЭ гликолей II и III.

Из рис. 2, *в*, где представлены зависимости относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  при 20° от содержания в сополимерах ДМЭ гликолей I–IV, следует, что с возрастанием содержания этих диэфиров от 0,5 до 0,3 мол. %  $\varepsilon_p$  сильно снижается и при введении 3 мол. % ДМЭ падает с 880 до 100–120 %. Наиболее сильное понижение  $\varepsilon_p$  наблюдается при введении 0,5–1,0 мол. % ДМЭ, а затем с увеличением их содержания  $\varepsilon_p$  уменьшается более плавно. При введении 3 мол. % ДМЭ гликолей  $\varepsilon_p$  у различных сополимеров сближаются. Особенно большое различие в действии ДМЭ разных гликолов наблюдается при их введении в количестве 1 мол. %. Наиболее сильное снижение  $\varepsilon_p$  вызывает введение в сополимеры ДМЭ гликолов I и IV. Это связано с отличием строения молекул этих гликолов от строения гликолов II и III.

Отмеченные выше различия в структурирующем действии ДМЭ гликолов указывают на существенное влияние их строения и состава на свойства сополимеров с ГМА. Наличие в цепи гликоля I только пяти метиленовых групп приводит к тому, что его ДМЭ при введении в сополимеры ГМА создают относительно более жесткие поперечные мостики трехмерных сеток сополимеров, нежели ДМЭ остальных гликолов. Это проявляется в более высоких значениях  $T_{разм}$  синтезированных сополимеров, а также в более сильном структурирующем действии его ДМЭ при введении в сополимеры уже в небольших количествах (рис. 2, *а*, кривая 1).

Остальные три гликоля (II–IV) содержат в цепях «шарнирные» атомы кислорода, наличие которых сообщает образованным поперечным мостикам большую гибкость. Это проявляется при определении  $T_{разм}$ ,  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  сополимеров, содержащих ДМЭ этих гликолов. По своему строению гликоли II и III довольно близки и отличаются друг от друга тем, что в гликоле III дополнительно у атомов кремния присутствуют четыре боковых метильных радикала. Эти короткие группы, судя по полученным результатам, большого влияния не оказывают, и свойства полученных сополимеров ГМА с ДМЭ II и III довольно близки между собой.

Замена в гликоле III двух боковых метильных групп на две более длинные *n*-пропильные приводит к существенно иному действию его ДМЭ. Сополимеры ГМА и ДМЭ гликоля IV отличаются значительно более низкими значениями  $T_{разм}$ ,  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$ , что, несомненно, вызвано сильным пластифицирующим действием боковых *n*-пропильных групп.

Для всех синтезированных сополимеров были определены плотности при 20°. Установлено, что введение ДМЭ гликолей вызывает повышение  $\rho$  полученных сополимеров с 0,999 для гомополимера ГМА до 1,004–1,008 при введении в них 3 мол. % ДМЭ.

Исходные ДМЭ гликоли были получены следующими путями: диметакриловый эфир пентаметилена (I) и диметакриловый эфир диэтиленгликоля (II) – этерификацией этих гликолов метакриловой кислотой (МАК), а ДМЭ 1,3-бис-(гидроксиметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (III) и 1,3-бис-(гидроксиметил)-1,3-диметил-1,3-ди-*n*-пропилдисилоксана (IV) – действием калиевой соли МАК на  $[ClCH_2(CH_3)_2Si]_2O$  и  $[ClCH_2(C_6H_5)CH_3Si]_2O$ . Этот последний путь синтеза [5] оказался более простым и удобным по сравнению с этерификацией соответствующих кремнийорганических гликолов МАК. Гликоль I был синтезирован исходя из 1,5-дихлорпентана через его диацетат [6]. Полученные ДМЭ имели следующие константы: I – т. кип. 98°/3 мм рт. ст.,  $d_4^{20}$  1,0098,  $n_D^{20}$  1,4560; II – т. кип. 130°/4 мм рт. ст.,  $d_4^{20}$  0,8995,  $n_D^{20}$  1,4595;

III – т. кип.  $127^{\circ}/3$  мм рт. ст.,  $d_4^{20}$  0,996,  $n_D^{20}$  1,4475; IV – т. кип.  $140^{\circ}/1$  мм рт. ст.,  $d_4^{20}$  0,9765,  $n_D^{20}$  1,4538. *n*-ГМА был приготовлен переэтерификацией ММА *n*-гептиловым спиртом и содержал, по данным ГЖХ, 99,5% основного вещества.

Сополимеры синтезировали полимеризацией бинарных смесей ГМА с ДМЭ гликолей I–IV в пакетах из силиконированных стекол в присутствии 0,2 вес.% дициклогексилпероксидикарбоната постепенным подъемом температуры от 30 до  $160^{\circ}$ .

Деформационно-прочностные характеристики сополимеров определяли на испытательной машине фирмы «Инстрон» (тип TM-SM-L) на образцах пленок в виде двусторонней лопатки с длиной рабочей части 20 мм и сечением 2,5–3  $\text{mm}^2$  при скорости растяжения 5  $\text{mm}/\text{мин}$ . Температуру размягчения полимеров определяли методом пенетрации на приборе ИВС [7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Д. Н., Захаров С. К., Смирнова Г. С., Горюнова Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 4, с. 273.
2. Смирнова Г. С., Андреев Д. Н. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 7, с. 534.
3. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит. 1953, с. 67.
4. Захаров С. К., Медведева Л. И., Арбузова И. А., Кувшинский Е. В. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 9, с. 1554.
5. Губен И. Методы органической химии. М.: Госхимиздат, 1934, т. 3, с. 73.
6. Merker R. L., Noll J. E. J. Organ. Chem., 1956, v. 21, № 12, p. 1537.
7. Захаров С. К., Кувшинский Е. В. Заводск. лаб., 1964, т. 30, № 11, с. 1399.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2.VIII.1982

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COPOLYMERS OF *n*-HEPTYL METHACRYLATE SLIGHTLY STRUCTURATED BY DIMETHACRYLIC ESTERS OF GLYCOLS OF VARIOUS STRUCTURE

*Andreev D. N., Goryunova Ye. S., Zakharov S. K.*

### Summary

Copolymers of *n*-heptyl methacrylate structurated by dimethacrylic esters of glycols of various structure with the same number of atoms of elements in the main chain have been synthesized and some their physico-mechanical characteristics have been determined. Introducing of «hinge» oxygen atoms into the main chains of glycols is shown to result in increasing of elasticity of cross bridge bonds leading to the decrease of softening temperature and affecting the strain-strength characteristics of copolymers. The additional introducing into side groups of glycol of *n*-propyl groups manifesting the plasticizing action results in further decrease of these characteristics.