

УДК 541.64 : 536.4

**ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
АКРИЛОКСИМЕТИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА**

**Чудакова В. А., Терман Л. М.**

Расчитаны константы сополимеризации акрилоксиметилтриметилсилана (I) с ММА ( $r_1=0,85$ ,  $r_{\text{ММА}}=0,98$ ) и стиролом ( $r_1=0,25$ ,  $r_c=0,73$ ), а также параметры  $Q$  и  $e$  мономера I (0,45 и 0,57). Они оказались близкими аналогичным параметрам алкилакрилатов. Введение сомономеров не изменяет механизма термораспада акрилатных звеньев, который включает перегруппировку сложноэфирных групп и последующий их распад. Однако скорость термодеструкции сополимеров значительно ниже, чем полиакрилоксиметилтриметилсилана, что объясняется уменьшением содержания диад акрилатных звеньев в макромолекулах сополимеров и снижением за счет этого выхода тетраметилдиэтилдисилоксана — основного продукта термораспада сополимеров.

Ранее [1] было показано, что полиакрилоксиметилтриметилсилан (ПАСС) проявляет низкую термостабильность. Причина этого — термическая перегруппировка в сложноэфирных группах макромолекулы, сопровождающаяся отщеплением тетраметилдиэтилдисилоксана — основного продукта термического распада. При замене радикалов у атома кремния на этильные возникают стерические препятствия внутримолекулярной координации атома кремния и карбонильного кислорода, перегруппировка при нагревании такого полиакрилата отсутствует, а его термостабильность резко возрастает [2].

Можно ожидать, что повышению стабильности ПАСС будет способствовать также сополимеризация мономера АСС с другими винильными мономерами, так как при этом вероятность взаимодействия боковых сложноэфирных групп, а следовательно, и выход дисилоксана снижаются.

Цель настоящей работы — получение сополимера АСС с ММА и стиролом и изучение термического распада сополимеров.

Мономер АСС получали и очищали в соответствии с работой [1], ММА и стирол промывали раствором КОН, а затем водой для освобождения от ингибитора, сушили над безводным хлористым кальцием и переконденсировали в вакууме. Использовали мономеры квалификации х.ч. Синтез и очистку метоксиметилтриметилсилана и диметилэтилметоксисилана проводили по методике, описанной в работе [3].

Сополимеризацию мономерных смесей различного состава проводили в вакуумированных ампулах в массе при 50° в присутствии 1 вес. % дициклогексилпероксидакарбоната до 5—9% конверсии. Сополимеры выделяли осаждением метанолом и далее сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию в них кремния на основании данных элементного анализа. Расчет коэффициентов сополимеризации проводили по уравнению Файнмана—Росса методом наименьших квадратов.

Теплоту сополимеризации смесей мономеров АСС и ММА различного состава в вакууме в массе при 50° определяли термографическим методом на установке, аналогичной описанной в работе [4]. Для проверки точности полученных результатов была определена теплота полимеризации ММА, которая составила 55,58 кДж/моль (лит. данные 54,34 кДж/моль [5]).

Испытание термостабильности полученных сополимеров проводили в вакууме в изотермическом режиме нагревания [1]. Для изучения состава продуктов термического распада деструкцию образцов сополимеров проводили в вакуумированных ампулах с отступом для вымораживания жидких продуктов, газообразные продукты распада не анализировали. Хроматографический анализ жидких продуктов деструкции проводили на хроматографе «Цвет» с детектором по теплопроводности при температуре термостата колонок 100°, используя метровую колонку, заполненную апнезоном L на хромосорбе.

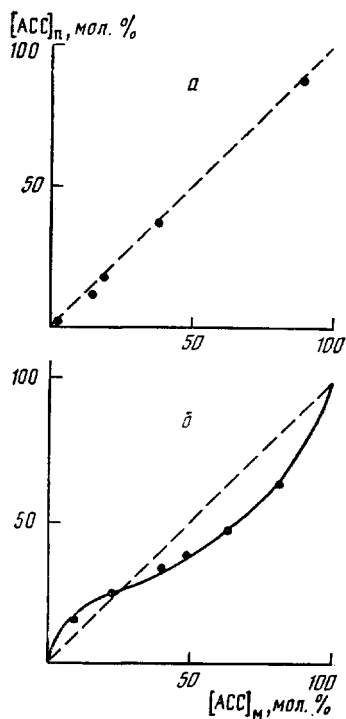


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость состава сополимеров (содержание мономера  $[ACC]_n$ ) от состава мономерной смеси (содержание мономера  $[ACC]_m$ ) при сополимеризации ACC с MMA (а) и стиролом (б)

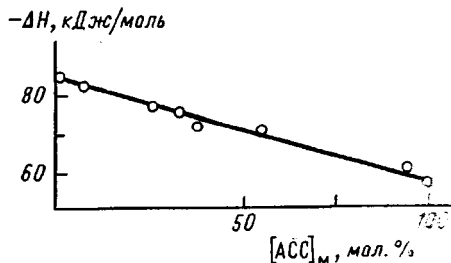


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость теплоты сополимеризации ACC – MMA от состава мономерной смеси

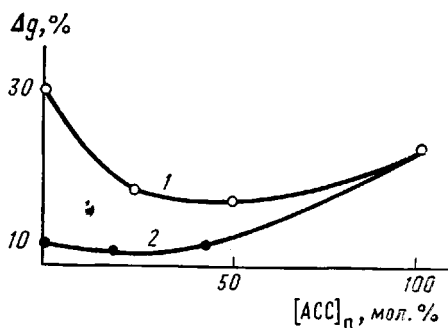


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость глубины термического распада ( $300^\circ$ , 90 мин) сополимеров по потере веса  $\Delta g$  от содержания в них ACC для сополимеров ACC с MMA (1) и стиролом (2)

На рис. 1 представлены кривые составов сополимеров ACC с MMA и стиролом, а в табл. 1 – рассчитанные на основании этих данных относительные активности. Для сравнения в этой же таблице приведены значения коэффициентов сополимеризации и параметров  $Q$  и  $e$  для некоторых алкилакрилатов. Для сополимеров ACC с MMA произведение  $r_1 r_2$  близко к единице. Это свидетельствует об отсутствии избирательности растущих радикалов к обоим мономерам, т. е. сополимеры ACC – MMA являются статистическими. Этот вывод подтверждается данными по теплотам сополимеризации: получена линейная зависимость теплоты сополимеризации от состава мономерной смеси (рис. 2), что характерно для статистических сополимеров [6].

Для сополимеров ACC со стиролом произведение  $r_1 r_2$  значительно меньше единицы, что позволяет предположить склонность мономеров к чередованию. В целом параметры сополимеризации исследуемого кремнийсодержащего акрилата близки соответствующим параметрам алкилакрилатов. Рисунок 3 иллюстрирует изменение глубины распада ( $300^\circ$ , 90 мин) сополимеров (99% конверсии) от содержания в них ACC. Сополимеры с MMA стабильнее гомополимеров. С увеличением содержания в них MMA стабильность сополимеров снижается.

Основными продуктами термического распада сополимеров ACC – MMA являются MMA и тетраметилдиэтилдисилоксан (табл. 2). Зависимость их выхода от состава сополимера объясняет наблюдаемое снижение скорости термического распада сополимеров по сравнению с гомополимерами ПАСС и ПММА (рис. 3): акриловые звенья обрывают цепную реак-

Коэффициенты сополимеризации, параметры  $Q$  и  $e$  для некоторых пар сомономеров  $M_1-M_2$ 

Сомономеры		$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$Q_{M_1}$	$e_{M_1}$
$M_1$	$M_2$					
АСС	ММА	0,85	0,98	0,83	0,66	0,83
Бутилакрилат	»	0,43 *	1,88 *	0,81	0,38	0,62
АСС	Стирол	0,25	0,73	0,19	0,48	0,57
Метилакрилат	»	0,20 *	0,74 *	0,15	0,45 **	0,64 **
Этилакрилат	»	0,138 *	0,698 *	0,10	0,41 **	0,55 **
Бутилакрилат	»	0,293 *	0,44 *	0,13	0,38 **	0,85 **

\* Данные работы [9].  
\*\* Данные работы [10].

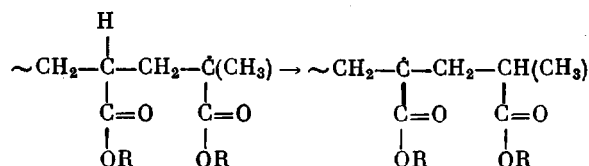
Таблица 2

Основные продукты термического распада сополимеров АСС – ММА

[АСС], мол. %	Глубина полимеризации, %	Глубина термического распада, %	Состав жидких продуктов, вес. %				
			НМФЦ	ММА	(EtMt <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> O	EtMt <sub>2</sub> SiOH	АСС
100	98,0	68,3	13,6	0	34,6 (28,8) *	10,5 (15,95)	9,6 (9,6)
49,2	99,0	34,8	2,7	13,6 (34,7)	12,2 (16,6)	1,9 (2,97)	
49,2	9,0	30,6	6,8	12,5 (31,9)	4,5 (6,1)	1,4 (3,5)	
21,7	99,7	33,2	1,6	22,8 (32,8)	6,9 (18,8)	1,2 (6,9)	
21,7	5,7	25,0	Следы	19,7 (28,3)	1,7 (4,6)	1,3 (6,5)	
0	–	–	–	>80	–	–	

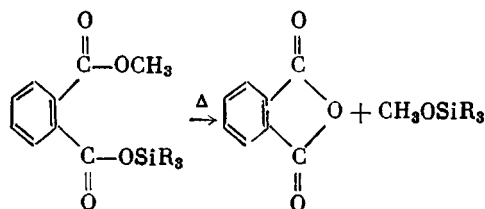
Примечание. Здесь и в табл. 3 условия термического распада: 300°, 4 ч; цифры в скобках — количество вещества в расчете на звено мономера, %; НМФЦ — низкомолекулярные фрагменты цепи.

цию деполимеризации метакриловых последовательностей за счет реакции передачи атома водорода [7].

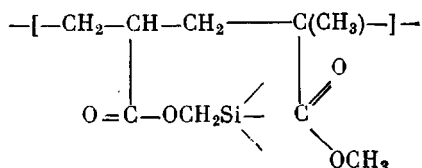


Однако при термораспаде сополимеров наблюдается снижение выхода дисилоксана (в расчете на звено акрилата) по сравнению с ПАСС, которое происходит, как и предполагалось, за счет снижения в сополимере содержания диад акриловых звеньев.

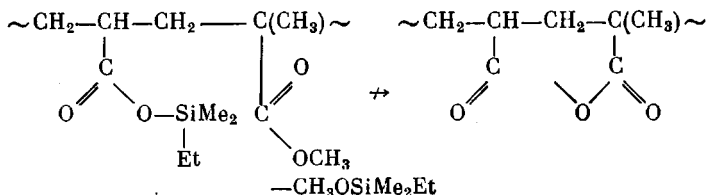
Известно [8], что при пиролизе при 250–400° смешанных эфиров фталевой кислоты, содержащих метильную и триорганосилильную группы, образуются метоксисиланы



Наличие в сополимере диад



позволяло предположить, что образующиеся при перегруппировке сложноэфирные группы могут дать в процессе термического распада диметилметоксисилан. Тщательный анализ (хроматографический и спектральный) продуктов распада сополимеров АСС — ММА и АСС — метилакрилат показал отсутствие метоксисилана. Это свидетельствует о том, что такая реакция в полимере не протекает



Еще в большей степени снижается выход тетраметилдиэтилдисилоксана при термораспаде сополимеров, выделенных при низкой глубине полимеризации (табл. 2), что можно объяснить меньшим содержанием в них акрилатных звеньев, как это следует из данных об активности мономера АСС при сополимеризации с ММА (табл. 1).

Термостабильность сополимеров АСС — стирол значительно выше термостабильности ПАСС и близка к термостабильности ПС (рис. 3, кривая 2). Основной продукт термодеструкции сополимеров со стиролом — тетраметилдиэтилдисилоксан (табл. 3), что свидетельствует в основном о статистическом распределении звеньев акрилата в сополимере. Стирол выделяется только при распаде сополимеров с высоким содержанием стирола (>50 мол. %), а также при деструкции сополимеров, выделенных при низкой (10–15%) глубине полимеризации. Очевидно, это объясняется реакциями структурирования, протекающими при сополимеризации до высоких степеней конверсии (сополимеры, содержащие <50 мол. % стирола, нерастворимы) и препятствующими деполимеризации стирольных последовательностей. Как следует из табл. 3, выделение дисилоксана (в расчете на звено акрилата) при термическом распаде сополимеров закономерно снижается с уменьшением содержания в них АСС.

Таблица 3

Продукты термического распада сополимеров АСС со стиролом

[АСС], мол. %	Глубина полимеризации, %	Глубина термического распада, %	Состав жидких продуктов, вес. %				
			НМФЦ	(EtMt <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> O	EtMt <sub>2</sub> SiOH	АСС	стирол
100,0	98	68,3	13,6	34,6 (28,8)	10,5 (15,9)	9,6 (9,6)	0
80,2	91	49,6	8,7	23,9 (24,0)	9,0 (20,7)	6,6 (9,9)	0
61,7	99	33,3	7,4	20,4 (25,6)	1,4 (3,4)	4,1 (6,6)	0
41,7	80	26,9	5,6	12,9 (23,1)	1,9 (2,6)	3,0 (3,8)	1,0 (1,7)
10,7	97	3,5	0,3	0,4 (3,5)	0,5 (8,0)	0,6 (6,2)	1,6 (1,8)
54,0	10	37,2	1,7	21,1 (27,4)	5,8 (13,8)	Следы	1,4 (2,3)
38,3	15	11,7	1,6	4,0 (8,6)	1,5 (4,2)	0,7 (4,2)	3,0 (3,4)
12,6	13	3,7	0,1	0,7 (4,5)	0,3 (3,5)	0,6 (4,6)	0,7 (0,9)

Таким образом, введение сомономеров не влияет на механизм термического распада акрилатных звеньев: основными реакциями термодеструкции сополимеров с ММА и стиролом являются реакции распада претерпевших перегруппировку сложноэфирных групп кремнийсодержащего акрилата. Стабилизация сополимеров происходит за счет влияния звеньев различной природы друг на друга, а также за счет уменьшения содержания диад акрилатных звеньев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Разуваев Г. А., Терман Л. М., Чудакова В. А., Костриков И. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1282.
2. Терман Л. М., Чудакова В. А., Холодилова М. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1914.
3. John L., Speier N. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 4142.
4. Арулин В. И., Ефимов Л. И. // Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 2. Горький, 1970. С. 74.
5. Энциклопедия полимеров. Т. 2, М., 1974. С. 203.
6. Шейман М. С. // Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 2. Горький, 1972. С. 83.
7. Семчиков Ю. Д., Терман Л. М., Сенина Н. А., Зислина С. С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 19. № 1. С. 238.
8. Rutherford K. G., Seidewand R. J. // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. № 1. P. 67.
9. Greenly Robert L. // J. Macromolek. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 4. P. 448.
10. Greenly Robert L. // J. Macromolek. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 4. P. 427.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
30.VI.1987

#### THERMAL STABILITY OF SOME ACRYLOXYMETHYLTRIMETHYLSILANE COPOLYMERS

Chudakova V. A., Terman L. M.

#### Summary

Constants of copolymerization of acryloxymethyltrimethylsilane (I) with MMA ( $r_1=0.85$ ,  $r_{\text{MMA}}=0.98$ ) and with styrene ( $r_1=0.25$ ,  $r_s=0.73$ ) and the  $Q$  and  $e$  parameters for the monomer I (0.45 and 0.57) have been calculated. These values are close to those of alkyl acrylates. Introducing of comonomers does not change the mechanism of thermal decay of acrylate units including the rearrangement of ester groups and their subsequent decay. The rate of thermal degradation of copolymers is essentially lower than for polyacryloxymethyltrimethylsilane because of the decrease of the content of acrylate units diads content and of the yield of tetramethyldiethylsiloxane being the main product of thermal degradation of copolymers.