

УДК 541.64:547.345

Л. М. Волкова, М. Ю. Янова, А. А. Жданов

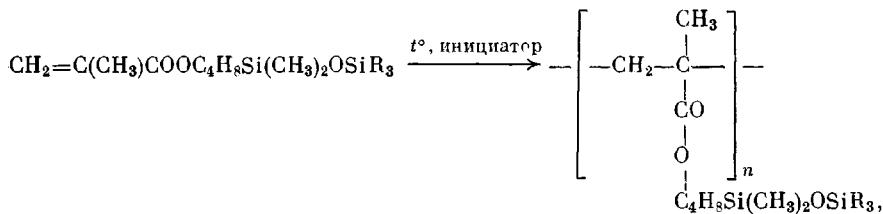
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
МЕТАКРИЛОКСИБУТИЛПЕНТАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА И
МЕТАКРИЛОКСИБУТИЛ(ТРИЭТИЛСИЛОКСИ)ДИМЕТИЛСИЛАНА**

Исследована полимеризация метакрилохсибутилпентаметилдисилоксана и метакрилохсибутил(триэтилсилокси)диметилсилана дилатометрическим методом в массе в присутствии перекисей бензоила, дикумила и трет-бутила. Полученные полимеры представляют собой бесцветные, каучукоподобные продукты, нерастворимые в обычных органических растворителях. Образование гель-фракций наблюдается уже на ранних стадиях полимеризации. При нагревании до 350° полимеры деполимеризуются без плавления.

Ранее была изучена полимеризация акрилохсибутилпентаметилдисилоксана (АБДС). В зависимости от условий полимеризации были получены растворимые или нерастворимые полимеры [1].

Цель настоящей работы — изучение радикальной полимеризации метакрилохсибутилпентаметилдисилоксана (МБДС) и метакрилохсибутил(триэтилсилокси)диметилсилана (ЭМБДС) [2, 3]. Представляло интерес исследовать влияние триметил- и триэтилсилоксигрупп на полимеризацию метакрилохсипроизводных и свойства получаемых полимеров и сравнить с полимеризацией АБДС.

Полимеры такого типа можно рассматривать как «гребнеобразные», поскольку в каждом мономерном звене макромолекулы содержатся длинные боковые группы, или как привитые полимеры, содержащие в основной органической цепи боковые силоксановые фрагменты [4]



где R=CH₃, C₂H₅.

Исходный МБДС получали взаимодействием диметилсилоксилогексана с метакриловой кислотой и триметилхлорсиланом или гексаметилдисилоксаном по методике [5]; т. кип. 85–90°/2 мм рт. ст., $n_D^{20}=1,4305$, $d_4^{20}=0,9085$ г/см³. ЭМБДС получали конденсацией метакрилохсибутилдиметилхлорсилана с триэтилсиланолом в присутствии пиридина, как акцептора HCl, и гидрохинона, как ингибитора; т. кип. 122–130°/3 мм рт. ст., $n_D^{20}=1,4440$, $d_4^{20}=0,9130$ г/см³. Перегнанные продукты отмывали от гидрохинона 2%-ным раствором соды, водой, сушили сульфатом магния.

Полимеризацию проводили по методике, описанной в работе [1]. В калиброванные дилатометры помещали реакционную смесь, вакуумировали и термостатировали. Максимальную высоту поднятия мениска мономера в дилатометре (~1 мин) принимали за нулевую отметку. Содержание гель-фракций определяли в аппарате Соклета толуолом, амилацетатом, этилацетатом. Бромные числа определяли бромид-броматным раствором по стандартной методике. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20.

На рис. 1 представлены некоторые данные о влиянии температуры, природы и количества инициатора на изменение усадки в процессе полимеризации. Установлено, что МБДС и ЭМБДС в присутствии 0,2% пере-

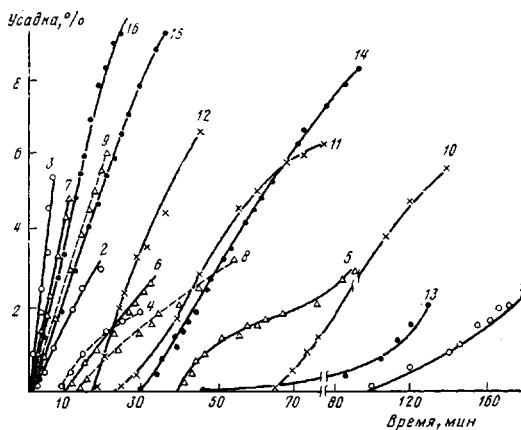


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ЭМБДС (1-9) и МБДС (10-16) в присутствии 0,1 (4), 0,2 (1-3, 10), 0,7 (11), 1% ПБ (12), 0,2% ПТВ (5-7) и 0,1 (13), 0,2 (8, 9, 14, 16), 0,8% ПДК (15) при 60 (1), 80 (2, 4, 10-12), 90 (5), 100 (3, 6, 8), 120 (7, 9, 13-15) и 140° (16)

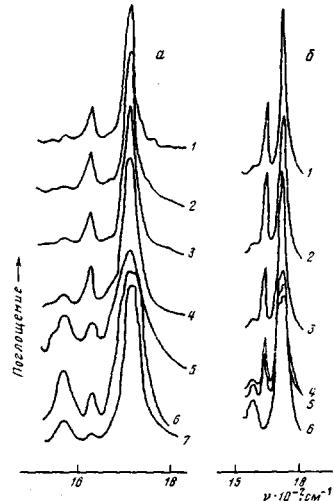


Рис. 2

Рис. 2. Изменение ИК-спектров в процессе полимеризации: а — МБДС при 120° в присутствии 0,2% ПДК; продолжительность полимеризации: 0 (1), 38 (2), 52 (3), 67 (4), 88 (5), 98 (6) и 120 мин (7); б — ЭМБДС при 90° в присутствии 0,1% ПБ; продолжительность полимеризации: 0 (1), 7 (2), 13 (3), 15 (4), 30 мин (5, 6) (6 — после экстрагирования)

киси бензоила (ПБ) не полимеризуются при комнатной температуре в течение месяца. При 60° индукционный период для ЭМБДС составляет 100 мин (кривая 1), для МБДС — 300 мин, наблюдаемая усадка для них достигала соответственно 2,6% через 180 мин и 6,2% через 700 мин с начала полимеризации, содержание гель-фракции при этом составляло 66 и 89%. С повышением температуры и концентрации ПБ индукционный период резко уменьшается, а скорость полимеризации возрастает. Аналогичная картина наблюдается в присутствии перекисей дикумила (ПДК) и трет-бутила (ПТВ).

Полученные полимеры представляют собой бесцветные прозрачные каучукоподобные продукты, нерастворимые в большинстве обычных органических растворителей, а также в ДМФА и ДМСО, как при комнатной температуре (2 месяца), так и при кипячении (20 ч).

Известно, что при полимеризации акриловых эфиров передача цепи более характерна, чем при полимеризации метакриловых эфиров. Однако растворимость полученных нами ПМБДС оказалась меньше, чем у ПАБДС, изученных ранее [1]. Так, содержание гель-фракции для ПМБДС, полученных в присутствии ПБ и ПДК, составляло 83–99% и мало зависело от температуры полимеризации в интервале 60–140°. В то же время ПАБДС, полученный при 120°, был полностью растворим, а при 80–110° содержал 75–30% гель-фракции, т. е. чем ниже была температура полимеризации, тем выше было содержание гель-фракции [1]. Из сравнения этих двух серий видно, что наличие метильной группы в МБДС способствует образованию гель-фракции. При замене триметилсилоксигруппы на более объемную триэтилсилоксигруппу возможность наблюдения за ходом полимеризации по усадке уменьшилась. При усадке 3–4% содержание гель-фракции составляло 40–60%, и полимеризация проходила на 40–60% (измерена по бромному числу). При дальнейшем нагревании образцов при этих температурах содержание гель-фракции увеличивалось до 90–98%. В присутствии ПБ при 100° и ПДК при 110 и 120° усадка была выше — 5–6,3% и соответственно содержание гель-фракции также выше — 80–90%.

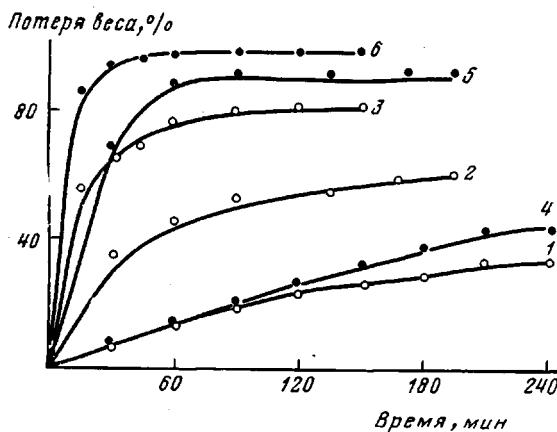


Рис. 3. Кривые потери веса ПЭМБДС (1–3) и ПМБДС (4–6) в процессе нагревания на воздухе; $T = 200$ (1, 4), 250 (2, 5) и 300° (3, 6)

В процессе полимеризации МБДС при 120° в присутствии 0,2% ПДК и ЭМБДС при 90° в присутствии 0,1% ПБ наряду с усадкой исследовали изменение содержания гель-фракции в системе, снимали ИК-спектры, определяли элементный состав гель-фракции. Для МБДС полученные данные представлены в таблице и на рис. 2, а. Видно, что индукционный период составляет 30 мин (рис. 1, кривая 14). Через 8 мин после начала полимеризации усадка составляет 1%, гель-фракция отсутствует. При усадке 3% наблюдается образование гель-фракции (13,3%), содержание которой увеличивается с возрастанием степени конверсии. Предположение, что в процессе полимеризации происходит диспропорционирование исходного МБДС с образованием бис-(метакрилоксибутил)тетраметилди- силоксана и гексаметилдисилоксана, вызывающее гелеобразование, мы считаем маловероятным на основании элементного состава гель-фракции. На ИК-спектрах видно, что в процессе полимеризации МБДС уменьшается полоса поглощения 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) и появляется новая полоса 1580 cm^{-1} , интенсивность которой увеличивается со временем.

Ниже приведено изменение усадки и содержания гель-фракции в процессе полимеризации ЭМБДС при 90° в присутствии 0,1% ПБ.

Время, мин	4	6	7	8	9	13	15	30
Усадка, %	0,35	0,5	1,1	1,51	2,17	2,6	3,3	—
Гель-фракция, %	0	0	16	—	20	44	69	83

Из приведенных данных и ИК-спектров (рис. 2, б) видно, что при усадке 3,3% реакционная масса содержит непрореагировавший ЭМБДС. Содержание гель-фракции составляет 69%, что препятствует дилатометрическому наблюдению за ходом полимеризации. Через 30 мин содержание гель-фракции достигает 83% при наличии исходного мономера, о чем

Полимеризация МБДС при 120° в присутствии 0,2% ПДК

Продолжительность процесса, мин	Усадка, %	Бромное число (БЧ)	Конверсия по БЧ, %	Содержание гель-фракции, %	Элементный состав гель-фракции, %		
					C	H	Si
0	—	57,6	—	—	54,6	9,72	19,5
38	1,0	48,7	15,7	0	—	—	—
52	3,0	46,3	19,6	13,3	—	—	—
67	5,1	—	—	53,9	54,24	9,94	18,9
88	7,9	9,8	83,0	84	53,92	9,85	19,2
98	8,0	5,1	90,5	91	54,29	9,97	18,5
120	8,3	5,0	91	91	—	—	—

Примечание. Вычислено для МБДС ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}_2$), %: C 54,11; H 9,78; Si 19,47; для $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_4\text{H}_8\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{L}_2\text{O} (\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{Si}_4)$, %: C 57,93; H 9,2; Si 13,55.

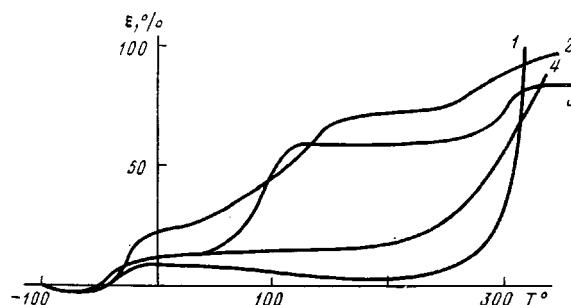


Рис. 4. Термомеханические кривые ПЭМБДС (1–3) и ПМБДС (4), полученные в присутствии 0,2% ПБ при 100° (1–3) и 0,2% ПДК при 120° (4); продолжительность полимеризации: 60 (1), 11 (2, 3) (3 – после экстрагирования) и 180 мин (4)

свидетельствует наличие в ИК-спектре полос поглощения 1300, 1330 и 1640 cm^{-1} . В ИК-спектрах гель-фракции и полностью заполимеризованного образца эти полосы отсутствуют, но появляются полосы поглощения 1580 и 1935 cm^{-1} . В процессе полимеризации изменяется соотношение интенсивностей полос поглощения 950 и 980 cm^{-1} , уширяются полосы поглощения 1460 и 1720 cm^{-1} , свидетельствующие об ассоциации полимерных цепей.

Полученные ПМБДС и ПЭМБДС при нагревании до 350° не плавятся, но при этом происходит деполимеризация с поверхности. В вакууме наблюдается полная деполимеризация с небольшим разложением; температуры кипения, показатели преломления и ИК-спектры деполимеризатов идентичны исходным мономерам. На рис. 3 представлены данные по потере веса гель-фракций ПМБДС и ПЭМБДС на воздухе при 200–300°. Видно, что потери веса у ПЭМБДС (кривые 1–3) меньше, чем у ПМБДС (кривые 4–6). На основании элементного анализа остатков продуктов деструкции при 200 и 250° можно заключить, что у ПМБДС наряду с деполимеризацией наблюдается небольшой отрыв силоксанового фрагмента, в то время как у ПЭМБДС — отрыв углеводородной части.

Данные элементного анализа остатка после термодеструкции на воздухе ПМБДС (I) и ПЭМБДС (II) при 200 (а) и 250° (б) представлены ниже.

Найдено, %: Ia: C 47,65; H 6,65; Si 15,03. Ib: C 52,46; H 8,99; Si 16,8. IIa: C 49,8; H 8,51; Si 17,97. IIb: C 46,55; H 7,87; Si 20,11. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Si}_2$, %: C 54,11, H 9,78, Si 19,41; $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Si}_2$, %: C 58,13, H 10,36, Si 16,99.

На рис. 4 приведены термомеханические кривые ПЭМБДС и ПМБДС. Для ПЭМБДС, полученного в присутствии 0,2% ПБ при 100° и содержащего 90% гель-фракции (кривая 2, продолжительность полимеризации 11 мин), деформация наблюдается при $\sim 100^\circ$. Удаление непрореагировавшего мономера из реакционной смеси не изменяет характера термомеханической кривой (кривая 3). Для полимера же, прогретого в этих условиях в течение 60 мин, термомеханическая кривая имеет другой вид (кривая 1) и характеризуется наличием площадки эластичности до 250°. Аналогичная термомеханическая кривая наблюдается и для ПМБДС, полученного в присутствии 0,2% ПДК при 120° в течение 180 мин.

Образование нерастворимых полимеров при полимеризации МБДС и ЭМБДС можно объяснить несколькими причинами. Наряду с возможной передачей цепи за счет длипных боковых силоксановых фрагментов реализуется возможность межмолекулярного захвата цепей. Можно также предположить, что существует специфическое взаимодействие между атомами кремния триалкилсилильных групп и сложноэфирной группировкой, приводящее к образованию псевдосшивок, которые в данной системе оказываются устойчивыми к действию растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К. А., Волкова Л. М., Жданов А. А., Парсегова Е. П. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 785.
2. Volkova L. M., Zdanov A. A. // VI Intern. Symp. on Organosilicon Chem. Budapest, 1981. Р. 247.
3. Волкова Л. М. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Рига, 1986. С. 32.
4. Платэ Н. А., Шибаев В. П. // Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М., 1980.
5. Андрианов К. А., Волкова Л. М., Жданов А. А., Парсегова Е. П. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 1088.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
10.03.88

L. M. Volkova, M. Yu. Yanova, A. A. Zhdanov

POLYMERIZATION OF METHACRYLOXYBUTYL PENTAMETHYL DISILOXANE AND METHACRYLOXYBUTYL(TRIETHYLSILOXY)DIMETHYL SILANE

S u m m a r y

Polymerization of methacryloxybutylpentamethyl disiloxane and methacryloxybutyl (triethylsiloxy)dimethyl silane has been studied by dilatometric method in bulk in the presence of beazoyl, dicumyl and *tert*-butyl peroxides. Obtained polymers are colourless, rubber-like products insoluble in usual organic solvents. Formation of the gel-fraction is observed yet on early stages of polymerization. When heating up to 350° depolymerization without melting proceeds.