

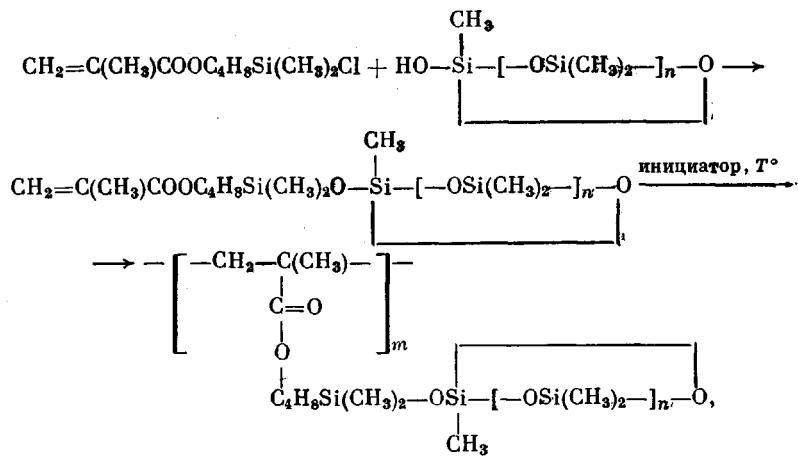
© 1992 г. Л. М. Волкова, Н. Н. Макарова

**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОКСИБУТИЛ-
ДИМЕТИЛСИЛОКСИГЕПТАМЕТИЛЦИЛОТРАСИЛОКСАНА
И МЕТАКРИЛОКСИБУТИЛДИМЕТИЛСИЛОКСИУНДЕКАМЕТИЛ-
ЦИЛОГЕКСАСИЛОКСАНА**

Синтезированы метакрилоксибутилдиметилсилоксигептаметилцикло-
тетрасилоксан (МБТС) и метакрилоксибутилдиметилсилоксиундекаме-
тилциклогексасилоксан (МБГС). Исследована их полимеризация дилато-
метрическим методом в массе в присутствии ДАК и перекисью бензоила
и дикумила. Полученные полимеры представляют собой бесцветные
каучукоподобные продукты, растворимые в обычных органических раст-
ворителях. Сополимеры с метилметакрилатом образуют прозрачные
пленки.

Полимеризация метакрильных производных, содержащих различные
кремнийорганические фрагменты в эфирной группе, представляет опре-
деленный интерес. В последнее время в этом направлении проводятся ин-
тенсивные исследования [1–5], поскольку такие полимеры и сополимеры
с метилметакрилатом и стиролом обладают рядом ценных свойств и на-
шли практическое применение для газоразделения [6–8], микролитогра-
фии и резистов [9–14], модификации и защиты поверхности органиче-
ских полимеров [15–17].

Цель настоящей работы — синтез и исследование радикальной поли-
меризации новых метакрилоксипроизводных с метилцикlosилоксанными
фрагментами. Реакцию проводили по схеме



где $n=3$ (МБТС) и 5 (МБГС).

МБТС и МБГС получали конденсацией метакрилоксибутилдиметил-
хлорсилана с 1-окси-1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотрасилоксаном или с
1-окси-1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-ундекаметилциклогексасилоксаном в эфи-
рном растворе в присутствии пиридина как акцептора HCl и гидрохинона
как ингибитора. Осадок отфильтровывали, эфир отгоняли в вакууме, оста-
ток растворяли в гексане и хроматографировали на силикагеле «Silpearl UV 254», элюент гексан.

МБТС: $n_D^{25}=1,4250$, $d_4^{25}=0,9956$, выход 55 %. Найдено, %: C 40,84;
H 8,12; Si 28,59. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{Si}_5$. Вычислено, %: C 41,09; H 8,11; Si 28,26.
МБГС: $n_D^{25}=1,4200$, $d_4^{25}=0,9871$, выход 52 %. Найдено, %: C 39,81;

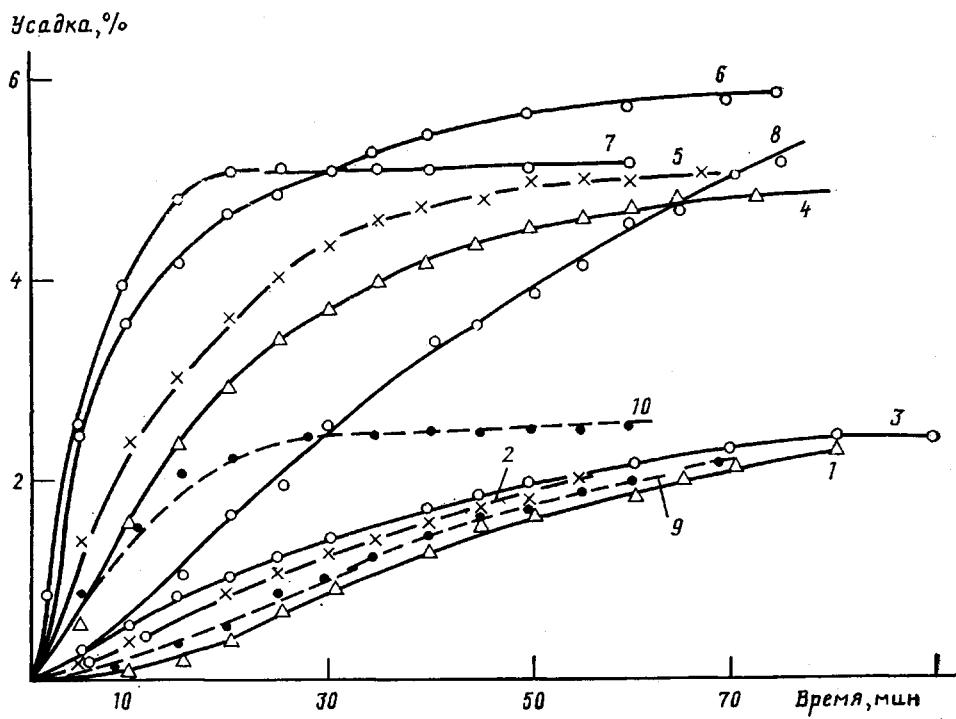


Рис. 1

Рис. 1. Изменение усадки во времени при полимеризации МБТС (1-8) и МБГС (9, 10) в присутствии ДАК (1-6, 9, 10), ПВ (7) и ПДК (8) в количестве 0,25 (1, 4), 0,5% (2, 5, 7-9) при температуре 60 (1-3, 9), 80 (4-6) и 100° (7, 8). Добавка ДМФА 2,0 (1, 4); 2,5 (2, 5); 7,8 (3, 6) и (9, 10)

Рис. 2. Кривые растяжения сополимеров МБТС : MMA (1, 3) и МБГС : MMA (2) при мольном соотношении 1 : 10 (1) и 1 : 4 (2, 3)

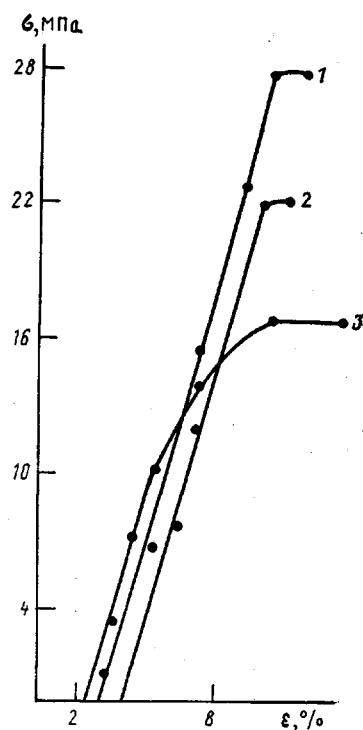


Рис. 2

Н 8,36; Si 31,01. $C_{21}H_{52}O_9Si_7$. Вычислено, %: С 39,09; Н 8,12; Si 30,47. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Полосы в ИК-спектрах МБТС и МБГС, см^{-1} : 1080–1100 (SiOSi), 1260 ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 1300, 1320 и 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$). Спектры ПМР измеряли в растворе CCl_4 на спектрометре «Bruker WP-200 SY» ПМР-спектр МБТС (δ м. д.) 0,05; 0,09 и 0,1с (27Н, в группах SiCH_3), 0,57м (2Н в группе SiCH_2CH_2), 1,45м (2Н в группе $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,69м (2Н в группе $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2$), 1,91 (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$), 4,1 м (2Н, OCH_2), 5,47 и 6,01с (2Н в группе $\text{C}=\text{CH}_2$). Найдено соотношение интенсивностей $\text{H}_{\text{Si}-\text{CH}_3} : \text{H}_{\text{CH}_2-\text{C}} = 13,7$, $\text{H}_{\text{Si}-\text{CH}_3} : \text{H}_{\text{SiC}_2\text{H}_2} = 3,75$; рассчитано соответственно 13,5 и 3,38. Для МБГС соотношение соответственно 22,8 и 4,74, рассчитано 19,5 и 4,9. Полимеризацию проводили в тонкостенных капиллярах. Поскольку ДАК не растворялся в исходных мономерах, для равномерного его распределения добавляли ДМФА. Дилатометры заполняли, вакуумировали и термостатировали, максимальную высоту поднятия мениска мономера принимали за нулевую отметку. Сополимеризацию МБТС и МБГС с ММА осуществляли в блоке в присутствии 0,5% ДАК и 3–7% ДМФА при 80–90°; мольное соотношение 1:2, 1:4, 1:10. Пленки готовили из 10%-ных толуольных растворов, сушили 72 ч при комнатной температуре и при 60° в вакууме до постоянной массы. Прочностные свойства пленок измеряли на динамометре при одноосном растяжении, скорость перемещения зажимов 10 мм/мин, начальная длина образца 15 мм.

На рис. 1 представлены некоторые данные о влиянии температуры, природы и количества инициатора на изменение усадки МБТС и МБГС в процессе полимеризации. Как видно, в присутствии ДАК и ДМФА полимеризация МБТС проходит практически без индукционного периода. Температура полимеризации (60 и 80°) оказывает большее влияние на скорость полимеризации, чем количество инициатора (кривые 1–3 и 4–6). Полученные полимеры представляют собой бесцветные, прозрачные каучукоподобные продукты, растворимые в органических растворителях. При 90° (0,5% ДАК и 2,5% ДМФА) при погружении дилатометра в термостат уже в первые секунды наряду с расширением МБТС наблюдалась усадка, что искажало результат конечной усадки; через 60 мин получили каучукоподобный полимер с $n_D^{25} = 1,4420$, нерастворимый в эфире, ТГФ, толуоле; в ИК-спектрах отсутствовали полосы поглощения 1300, 1320 и 1640 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). Для МБТС и МБГС при 60° и 0,5% ДАК в процессе полимеризации определяли изменение вязкости и коэффициента рефрак-

Таблица I
Полимеризация МБТС и МБГС при 60° в присутствии 0,5% ДАК и ДМФА

Соединение (количество ДМФА, %)	Время полимеризации, мин	n_D^{25}	Глубина превращения по ИК-спектру, %	$[\eta]$, дл/г
МБТС (2,5)	Исходный	1,4250	—	0,02
	5	1,4260	11	0,3
	10	1,4300	20	—
	20	1,4325	24	0,38
	40	1,4330	35	0,94
	60	1,4360	63	—
МБГС (9,0)	Исходный	1,4200	—	0,02
	21	1,4240	12	0,24
	40	1,4245	26	0,30
	67	1,4270	41	0,60
	95	1,4280	82	0,72
	120	1,4310	100	0,74

Таблица 2

Полимеризация МБТС

Количество инициатора, %	[ДМФА], %	Температура полимеризации, °С	Время полимеризации, мин	n_D^{25}	Глубина превращения по ИК-спектру, %	$[\eta]$, дл/г
Инициатор ДАК						
0,25	2,0	60	90	1,4330	55	1,0
1,0	7,8	60	90	1,4370	82	0,8
0,25	2,0	80	75	1,4400	100	0,72
0,5	2,5	80	75	1,4400	100	0,65
1,0	7,8	80	75	1,4400	100	0,45
0,5 *	9,0	80	60	1,4310	100	0,33
Инициатор ПБ						
0,55	14	80	60	1,4370	87	0,68
0,55	14	100	60	1,4410	100	0,45
0,55	—	100	60	1,4410	100	0,44
Инициатор ПДК						
0,5	19	80	60	1,4370	88	0,86
0,5	19	100	60	1,4380	100	0,72
0,5	—	100	75	1,4400	100	1,8

* Полимеризация МБГС.

ции реакционной смеси и рассчитывали глубину превращения по ИК-спектрам. Для расчета использовали полосу поглощения 1300 см^{-1} , поскольку полоса 1640 см^{-1} была менее интенсивна. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения 1260 см^{-1} . Полученные результаты представлены в табл. 1.

В ИК-спектрах ПМБТС и ПМБГС, полученных при 80° (кривые 4–6, 10), также отсутствовали полосы поглощения при 1300 , 1320 и 1640 см^{-1} . Для ПМБТС при равных значениях коэффициента рефракции $1,4400$ вязкость реакционной смеси уменьшалась с увеличением концентрации ДАК и ДМФА и была меньше, чем при 60° . Аналогично, при использовании перекисей бензоила (ПБ) и дикумила (ПДК) в присутствии ДМФА примерно при одинаковой глубине превращения вязкость ПМБТС несколько уменьшалась с повышением температуры полимеризации. Полученные данные представлены в табл. 2.

МБТС и МБГС при сополимеризации с MMA образуют прозрачные сополимеры. При мольном соотношении 1:2 получены мягкие липкие пленки, с увеличением мольного содержания MMA прочность пленок увеличивается. На рис. 2 приведены прочностные характеристики для трех сополимеров.

Авторы выражают благодарность Н. П. Бессоновой, Б. Д. Лаврухину и Л. А. Лейтес за помощь и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cameron G. G., Chisholm M. S. // Polymer. 1985. V. 26. P. 437; 1986. V. 27. P. 1420.
2. Smith S. D., McGrath J. E. // Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 2. P. 31.
3. Smith S. D., York G., Dwight D. W., McGrath J. E., Stejskal J., Kratochvil P. // Polymer Preprints. 1987. V. 28. № 1. P. 458.
4. Smith S. D., DeSimone J. M., York G., Dwight D. W., Wilkes G. L., McGrath J. E. // Polymer Preprints. 1987. V. 28. № 2. P. 150.
5. Hellstern A. M., Smith S. D., McGrath J. E. // Polymer Preprints. 1987. V. 28. № 22. P. 328; 1988. V. 29. № 1. P. 148.

6. Brahowici F. T., Braun G. R., Pierre L. E. // Polymer Engng Sci. 1982. V. 22. № 17. P. 1123.
7. Kawakami Yuhsuke, Yamashita Yuya // Ring-Open Polymer Kinetic. Mech. and Synth. 187th Meet. Amer. Chem. Soc. Washington, 1985. P. 249.
8. Hoover J. M., Smith S. D., DeSimone J. M., Ward T. C., McGrath J. E. // Polymer Preprints. 1988. V. 29. № 1. P. 166.
9. Tanaka Haruyori, Tarumi Yasuro, Fujino Fujisugyo. Pat. 6273250 Japan // Chem. Abstrs. 1987. V. 107. 187446t.
10. Granger Diana D., Miller Leroy J., Margaret M. // J. Vac. Sci. and Technol. 1988. B. 6. № 1. S. 370. // РЖХим. 1988. 16H268.
11. Hartney M. A., Nombembre A. E. // Proc. Soc. Photo Opt. Inst. Engng. 1985. V. 539. P. 90 // РЖХим. 1987. 12H316.
12. Jurek M. J., Novembre A. E., Heyward J. P., Gooden R., Reichmanis E. // Polymer Preprints. 1988. V. 29. № 1. P. 546.
13. Suzuki Toshio, Okana Tadashi // Polymer. 1988. V. 29. № 11. P. 2095 // РЖХим. 1989. 10C488.
14. Vazapraph P. J., Wright A. P. // Polymer Preprints. 1989. V. 29. № 1. P. 534.
15. Ha-chul Kim, Joo H. Song, Varth A. J. // Polymer Preprints. 1987. V. 28. № 2. P. 242.
16. Europ. pat. 168713. 1986. // Chem. Abstrs. 1986. V. 104. 170286f.
17. Пат. 63137934 Япония // РЖХим. 1990. 8У157.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН ССР,
Москва

Поступила в редакцию
24.05.91

УДК 541.64 : 537.226

© 1992 г. С. З. Бубман, А. И. Драчев, И. В. Разумовская

О МЕХАНИЗМЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ПРИМЕСИ

Обнаружено влияние малых добавок примесей на процессы диэлектрической релаксации в ПММА в области 200–350 К, традиционно считавшейся областью дипольно-групповой поляризации макромолекул. Предложенный механизм появления релаксационной поляризации связывается с образованием в полимере, содержащем молекулы акцептирующей примеси, комплексов с переносом заряда.

Особенности молекулярного движения в полимерах, содержащих различные добавки, изучаются сравнительно давно [1, 2], однако имеющиеся экспериментальные результаты трактуются весьма неоднозначно. Поэтому предпочтение тому или иному механизму влияния примесных добавок на молекулярную подвижность в полимере может быть отдано при проведении дополнительного эксперимента.

Нами было обнаружено влияние малых добавок примеси на процессы диэлектрической релаксационной поляризации в ПММА в области 200–350 К, традиционно считавшейся областью релаксации дипольно-групповой поляризации макромолекул [3, 4].

Исследование релаксационных процессов проводили методом термостимулированной деполяризации [5] после поляризации в постоянном электрическом поле E при заданной температуре T и времени t с последующим охлаждением до 220 К. Термограммы тока деполяризации при скорости линейного нагревания 2 К/мин записывали на двухкоординатном самописце ПДС-021, сигнал на который поступал от электрометра В7-30 и термопары медь — константан.