

17. Савчук (Ніколаєва) О.А., Вретік Л.О., Загній В.В., Сиромятников В.Г. // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. -Київ, 2005. -42. -С. 46—48.
18. Braun D., Cherdron H., Ritter H. Polymer synthesis: theory and practice. Fundamentals, methods, experiments. -Berlin: Springer, 1991.
19. Лунатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1971.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 31.01.2012

УДК 542.057:678.84

П.О.Бондаренко, Н.В.Ярова

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГООРГАНОСИЛОКСАНІВ З МЕТАКРИЛАТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

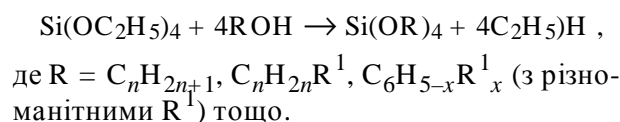
Досліджено синтез олігосилоксанметакрилатів переестерифікацією олігометоксифенілметилсилоксанів 1,2-гідроксиетилметакрилатом. Вивчено залежність властивостей та реакційної спроможності від вмісту метакрилатних фрагментів при різних способах ініціювання полімеризації.

ВСТУП. Унікальні властивості поліорганосилоксанів — їхня висока термо- та морозостійкість, слабка залежність фізичних, електричних і механічних властивостей від температури, гідрофобність, стійкість до дії світла, повітря та погодних умов, є причиною бурхливого розвитку органічної хімії кремнію, вагомою підставою для багатотонажного виробництва та стимулом до активних пошукових досліджень у цій царині [1, 2].

Переестерифікація алкоксиланів спиртами та фенолами належить до загальновідомих реакцій і знаходить широке практичне застосування. У більшості випадків переестерифікацію використовують для заміни одних алкоксигруп на інші, з більшою молекулярною масою.

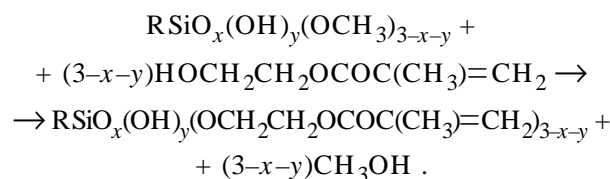
Вплив каталізаторів та особливостей структурної будови реагуючих речовин на перебіг цієї реакції та вихід цільових продуктів достатньо вивчені [3—5]. Успішно здійснена переестерифікація тетраметокси- та тетраетоксисилану [4], а також продуктів їх часткового гідролізу, одното багатоатомними спиртами [5, 6], алкокси- або арилоксиалканами, епоксиалканами, арилалканами, галогеналканами, аміноалканами [7].

Для прикладу можна навести переестерифікацію тетраетоксисилану:



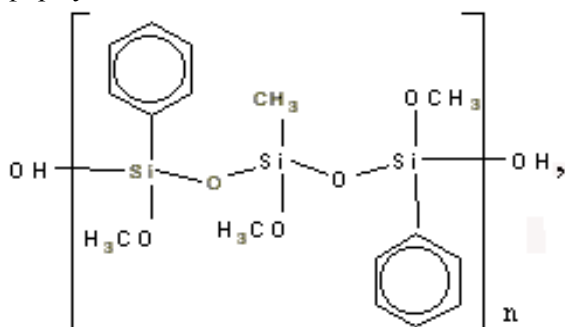
Метою цієї роботи було вивчення залежності властивостей олігоорганосилоксанів, отриманих введенням метакрилатних фрагментів у попередньо сформований ланцюг олігосилоксану, та дослідження їх властивостей і реакційної спроможності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Модифікацію можна відобразити наступною схемою:



Як вихідну сполуку використовували олігометоксифенілметилсилоксан (ОМФМС), отриманий естерифікацією суміші 1 моль метилтрихлорсилану і 2 моль фенілтрихлорсилану в розчині толуолу і в присутності карбаміду — акцептора хлористого водню [8]. Отримані заміщені естери ортокремнієвої кислоти частково гідролізували у м'яких умовах (рН 4.5—5.5), відмивали солянокислий карбамід водою до нейтраль-

ної реакції толуольного розчину. Виділяли цільовий продукт вакуумною відгонкою толуолу, одночасно проводячи поліконденсацію. Хімічну будову синтезованого ОМФМС ($M_n=1190$, вміст метоксильних груп — 25.3 %) можна відобразити формулою:



де $n=8-9$.

Введення метакрилатних фрагментів здійснювали каталізованою переестерифікацією метоксильних груп 1,2-гідроксиетилметакрилатом (вміст основної речовини — 99.93 %, кислотне число — 0.08 мг КОН/г, вміст води — 0.011 %) у співвідношенні: 1.0 моль на 1 мольний еквівалент груп $-OCH_3$. Середовищем слугував толуол (вміст води 0.016 %). Для попередження передчасної полімеризації МЕГ у реакційну суміш додавали 0.0005 % гідрокінону та вели процес у середовищі сухого азоту.

В якості каталізаторів були по чергово застосовані пара-толуолсульфо кислота (*n*-ТСК), дибутилдилаурат олова (ДБДЛО), сухий хлористий водень (НСІ).

Синтез здійснювали в скляному реакторі ємністю 1000 см³, обладнаному мішалкою, барботером, термометром, пробовідбирачем, холодильником та насадкою Діна–Старка. Переестерифікацію контролювали за температурою пари, що видаляється, та вмістом метанолу у конденсаті. Після завершення переестерифікації органічну фазу ретельно відмивали дистильованою водою від каталізатора та залишків непрореагувавшего мономера до відсутності слідів 1,2-гідроксиетилметакрилату (МЕГ) у промивній воді (якісна реакція з бромом). Виділяли цільовий продукт, відганяючи толуол під вакуумом на ротатійному плівковому випарювачі. Особливості синтезів при застосуванні різних каталізаторів наведені нижче.

Зразок А. В реактор завантажували (67.00

± 0.01) г вихідного ОМФМС, (48.00 ± 0.01) г МЕГ, 200 см³ безводного толуолу та 0.001 г гідрокінону. Нагрівали реакційну суміш при температурі кипіння толуолу, періодично відбирали проби дистиляту з насадки Діна–Старка для визначення показника заломлення. Згідно з цими визначеннями, метанолу у дистиляті виявлено не було впродовж усього експерименту. Через 12 год нагрівання припинили, реакційну суміш охолодили до кімнатної температури, промивали в розподільчій лійці дистильованою водою до відсутності слідів МЕГ у промивних водах, органічний шар профільтрували, після чого розчинник видалили на ротатійному випарювачі при тиску (0.10 ± 0.05) гПа. Маса залишку після упарювання не відрізнялась від маси вихідного олігоорганометоксисилоксану, складаючи (66.90 ± 0.01) г.

Зразок Б. У реактор завантажували (67.00 ± 0.01) г вихідного ОМФМС, (48.00 ± 0.01) г МЕГ, 200 см³ безводного толуолу та 0.001 г гідрокінону. Через реакційну суміш пропускали сухий НСІ, підтримуючи температуру в масі в межах (86–92) °С. Крім своєї каталітичної дії, газоподібний НСІ значною мірою допомагає видаленню метанолу із зони реакції та зміщенню рівноваги в бік утворення модифікованого продукту. Контроль за перебігом процесу здійснювали, визначаючи вміст метанолу у дистиляті. Після припинення відгонки метанолу (через 3–5 год) реакційну суміш охолодили до температури 20 °С. Подальша обробка реакційної суміші та видалення продукту нічим не відрізнялися від описаних вище. Вихід продукту складав (108.60 ± 0.01) г.

Зразок В. Отримували за аналогією до попереднього синтезу з наступними відмінностями: як каталізатор використовували (1.00 ± 0.01) г безводної ТСК, а через барботер вводили висушений азот. Вихід продукту (112.40 ± 0.01) г.

Таким же чином, при співвідношенні 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 моль МЕГ на 1 мольний еквівалент груп $-OCH_3$, синтезували олігомери з різним вмістом метакрилатних груп. Відповідно вони названі ОМФМСМ-25, ОМФМСМ-50, ОМФМСМ-75, ОМФМСМ-100.

Зразок Г. Синтезували, як і зразок В, з тією відмінністю, що каталізатором слугував дибутилдилаурат олова. Вихід продукту (110.23 ± 0.01) г.

Ідентифікували олігомери за даними елементного та хімічного функціонального аналізу,

ІЧ-спектрами (спектрофотометр з Фур'є перетвореннями Tensor 37 фірми Bruker). Теплофізичні характеристики олігомерів визначали на диференційному скануючому калориметрі на діатермічній оболонці в інтервалі 133—423 К, швидкість нагрівання — 2 град/хв [9].

Термоініційовану радикальну полімеризацію здійснювали в присутності 0.1 % мас. ініціатора азобісізобутиронітрилу (AZDN) фірми Ciba (Швейцарія) в ізотермічному режимі при температурі $(110 \pm 1)^\circ\text{C}$ протягом (80 ± 5) хв. УФ-ініційовану полімеризацію проводили в присутності 1.5 % мас. 2-гідрокси-2-метил-1-фенілпропанону або трифенілсульфонійгексафтор-фосфату під дією випромінення ртутної лампи середнього тиску ДРТ-1000. Радіаційно-хімічну полімеризацію ініціювали дією прискорених електронів. Динаміку накопичення тривимірного полімеру визначали за виходом гель-фракції, що вимірювали на апараті Соклетта при кип'ятінні зразків в ацетоні. Оцінку термічної стабільності проводили на дериватографі Q-1500 D при швидкості нагрівання зразків $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ в інтервалі температур від 20 до 1000°C на повітрі.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У процесі переестерифікації група CH_3 заміщується важчою $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -групою, тому приріст маси можна вважати важливим показником ступеня такої заміни. Виходячи з вищенаведеної схеми реакції виведена формула для обчислення ступеня переестерифікації:

$$\text{ПЕ} = 136.054 \cdot (\text{ПМ} - 1),$$

де ПЕ — відсоток SiOCH_3 -груп, які приймали участь у реакції переестерифікації; ПМ — приріст маси, який дорівнює відношенню маси продукту до маси вихідного олігоорганометоксисилоксану.

Застосування цієї формули дозволяє стверджувати, що при отриманні зразків А, Б, В, Г переестерифікація пройшла відповідно на 0, 85, 92 і 88 %.

Результати елементного аналізу в межах похибки підтверджують обчислені значення з використанням даних щодо приросту маси (табл. 1). Додаткове підтвердження отримано шляхом визначення йодних чисел (табл. 2).

Значення йодних чисел синтезованих олігомерів підтверджують попередній висновок щодо ступеня переестерифікації, обчисленого на підставі приросту маси та даних елементного аналізу. У зразка А, який був отриманий без застосування каталізатора, ненасичені метакрилатні фрагменти відсутні. Про це засвідчують негативний результат при визначенні йодного числа, нульовий приріст маси, вміст вуглецю, водню та кремнію, які суттєво відрізняються від названих характеристик для зразків Б, В і Г, але відповідають обчисленому вмістові цих елементів для вихідного олігоорганометоксисилоксану. Варто також зауважити, що мономерний МEG при виділенні цільових олігомерів був відмитий повністю (якісна реакція з бромом).

Інфрачервоні спектри вихідного ОМФМС та синтезованих олігомерів (рис. 1) містять характеристичні смуги поглинання, що обумовлені коливанням груп Si-O-Si (1080 cm^{-1}), Si-CH_3 (1260 cm^{-1}), $\text{Si-C}_6\text{H}_5$ (1430 cm^{-1}) [10]. В інфрачервоних спектрах олігосилоксанметакрилатів додатково присутні смуги поглинання асиметричних валентних коливань в області 1600

Т а б л и ц я 1

Дані елементного аналізу синтезованих олігомерів

Зразок	Знайдено, %			Розраховано, %		
	C	H	Si	C	H	Si
A	48.4	5.3	21.3	48.0	5.7	21.0
B	53.4	5.4	13.1	53.1	5.8	12.9
V	53.6	5.5	12.8	53.3	5.9	12.5
Г	53.5	5.5	13.0	53.2	5.8	12.7

Т а б л и ц я 2

Дані функціонального аналізу синтезованих олігомерів

Зразок	Йодне число, г $\text{I}_2/100$ г продукту		Вміст CH_3O -груп, % мас.		Ступінь переестерифікації, %	
	Знай-дено	Розраховано	Знай-дено	Розраховано	Елементний аналіз	За йодним числом
A	0	0	22.9	23.3	0	0
B	97	99	12.4	13.0	85	82
V	102	105	11.9	12.5	92	88
Г	100	102	11.5	13.0	88	85

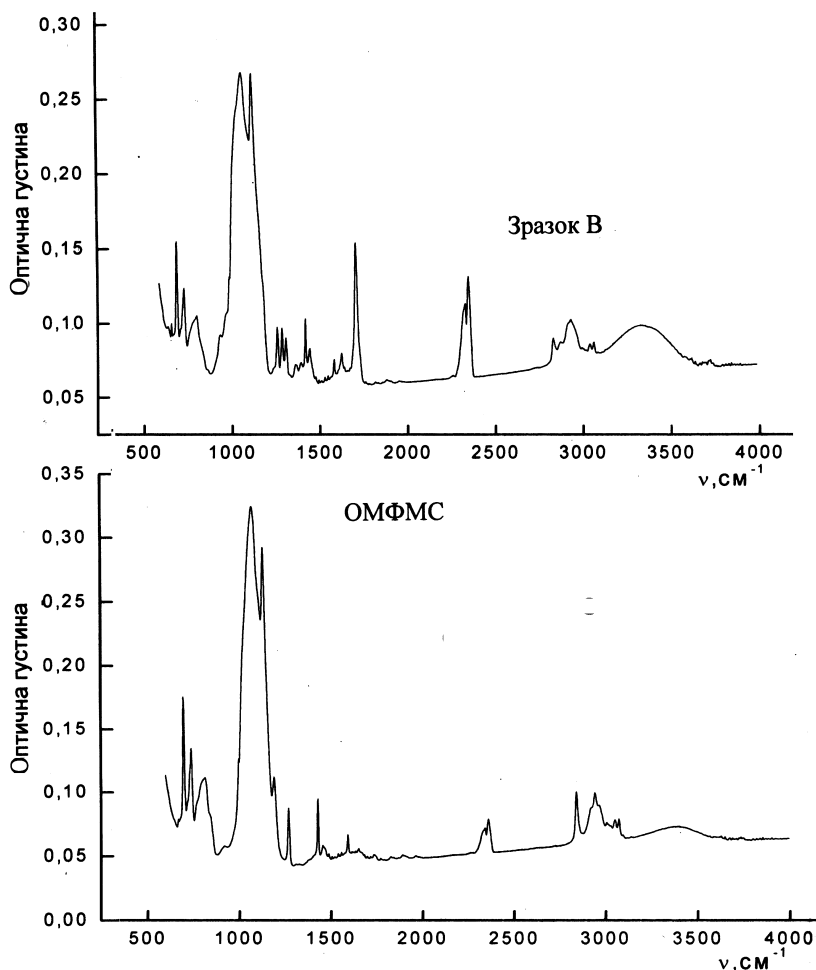


Рис. 1. ІЧ-спектри модифікованого (зразок В) та вихідного ОМФМС.

— 1650 см^{-1} , що відноситься до деформаційних коливань подвійних зв'язків [11].

Отже, отримані результати аналізів, безперечно, стосуються не сумішей олігоорганометоксисилоксану з 1,2-гідроксиетилметакрилатом, а саме модифікованих продуктів.

Застосування в якості каталізаторів сухого хлористого водню, безводної пара-толуолсульфокисоти та дибутилділаурату олова приводить до заміни 82—92 % метоксильних груп на залишки 1,2-гідроксиетилметакрилату. Незначні коливання ступеня переестерифікації при застосуванні різних каталізаторів засвідчують про їхню приблизно однакову активність у досліджуваній реакції.

Вивчення температурної залежності теплоємності вихідного ОМФМС та модифікованих

олігомерів показало, що вони є повністю аморфними речовинами (рис. 2). Низькі температури склування обумовлені значним вмістом рухливих силосанових зв'язків. Введення в ланцюг фрагментів МEG збільшує молекулярну масу елементарної ланки та обмежує рухливість макромолекул. Температури склування олігомерів монотонно збільшуються при зростанні вмісту метакрилатних залишків у полімерному ланцюзі (табл. 3).

Наявність $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків у кремнійорганічному олігомері дає можливість проведення полімеризації за радикальним механізмом з використанням різних типів ініціювання цього процесу (термоініційована, фотохімічно ініційована полімеризація під дією радіації) [12—15].

При термохімічному ініційованні підвищення температури закономірно приводить до прискорення полімеризації, проте максимальний вихід гель-фракції майже не змінюється (рис. 3). Підтвердженням радикального механізму полімеризації є конверсія смуги асиметричних валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ -груп в області 1640 см^{-1} . Інтенсивність цих смуг зменшується, але не зникає навіть після п'яти годин витримки. Біль-

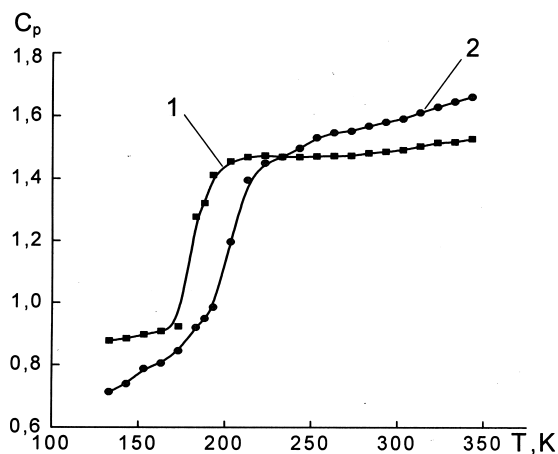


Рис. 2. Температурні залежності теплоємності від температури для ОМФМС (1) та зразка В (2).

Т а б л и ц я 3

Теплофізичні характеристики синтезованих олігомерів

Олігомер	Інтервал склування, К	ΔC_p , кДж/кг·град	T_c , К
ОМФМС	170–190	0.53	180
ОМФМС-25	180–216	0.55	195
ОМФМС-50	181–217	0.55	197
ОМФМС-75	184–218	0.56	200
ОМФМС-100	185–219	0.56	202

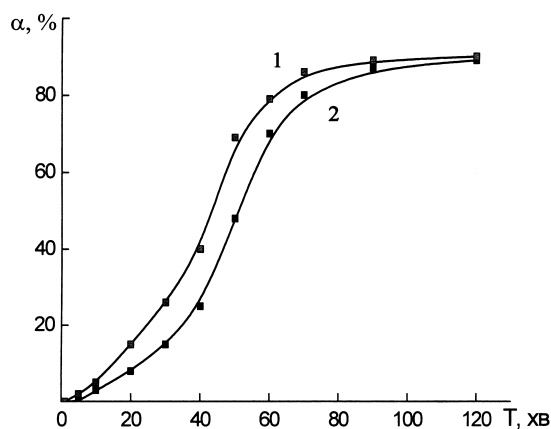


Рис. 3. Динаміка утворення гель-фракції при термохімічно ініційованій полімеризації ОМФМС-75: 1 — при 110; 2 — при 80 °С.

шої глибини перетворення ненасичених груп не вдається досягти, напевне, внаслідок меншої швидкості ініціювання і реініціювання в порівнянні з процесом росту ланцюга. Утворені макромолекули з поперечними зв'язками між сусідніми полімерними ланцюгами блокують активні центри росту та незадіяні в реакції ненасичені групи і тим самим перешкоджають подальшій полімеризації.

На відміну від термохімічно ініційованої фотохімічно ініційована полімеризація відбувається з більшою швидкістю завдяки використанню речовин, що поглинають світло у видимій або довгохвильовій області УФ-спектра. Це дозволяє знизити енергію активації процесу і проводити полімеризацію, до якої сам по собі мономер або олігомер був інертним, за рахунок дії опромінення [13—19]. Вихід гель-фракції досягає понад 90 % вже через 2—4 хв (у залежності від застосованого фотоініціатора). Різниця в

швидкості і глибині гелеутворення (рис. 4) при фотополімеризації ОМФМС-100 залежить від активності утворених під час фотолізу радикалів. При фотолізі трифенілсульфонійгексафторфосфату утворюються активні центри як радикальної, так і катіонної полімеризації [20—28] і це, можливо, викликає додаткову зшивку за участю метоксильних груп.

Модифікований ОМФМС здатен полімеризуватися під дією прискорених електронів. При цьому реакційна спроможність метакрилатсилоксанів знаходиться на рівні звичайних олігомерних метакрилатів (рис. 5).

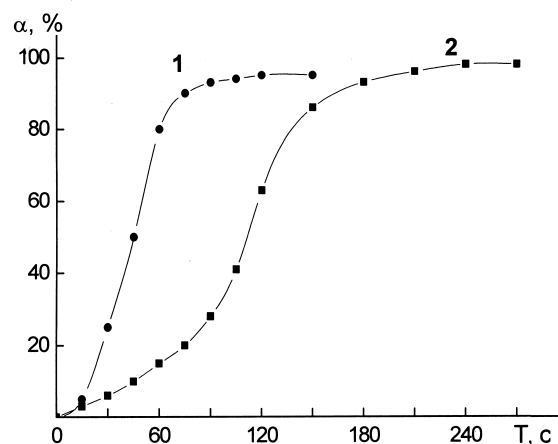


Рис. 4. Кінетика утворення тривимірного полімеру при полімеризації ОМФМС-100 з використанням фотоініціатора: 1 — 2-гідрокси-2-метил-1-фенілпропанону; 2 — трифенілсульфонійгексафторфосфату.

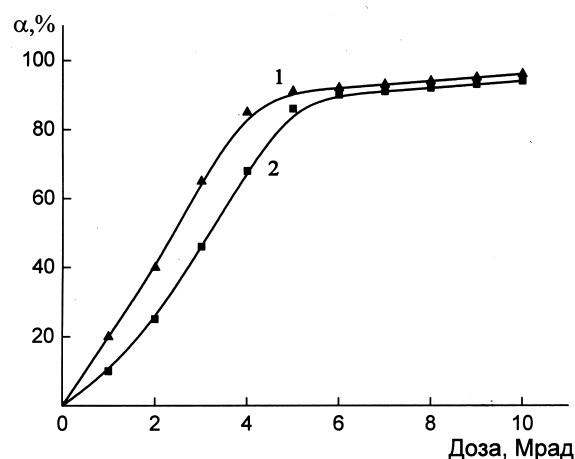


Рис. 5. Динаміка накопичення тривимірного полімеру в залежності від дози поглиненої енергії при опроміненні: 1 — ТГМ-3; 2 — ОМФМС-100.

Дані дериватографічного аналізу свідчать, що деструкція тривимірному полімеру на основі модифікованого ОМФМС відбувається у дві стадії, так само, як і полімеру на основі ТГМ-3. Полімер на основі ТГМ-3 деструктує повністю. На відміну від нього ОМФМС-100 утворює тривимірну сітку, яка при нагріванні до температури 1000 °С має коксовий залишок близько 50 % мас. Для цього зразка температурні інтервали, швидкість розкладу, втрати маси на обох стадіях значно менші, ніж у акрилатного полімеру. Це є доказом його значно більшої термостабільності.

Таким чином, реакційна спроможність олігомерів забезпечується наявністю у ланцюгу ненасичених зв'язків, а термічна і хімічна стійкість — силосановим ланцюгом. Регулюючи вміст у полімерному ланцюзі метакрилатних фрагментів, можна отримувати олігомери з потрібними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Исследован синтез олигосилоксанметакрилатов перестерификацией олигометоксифенилметилсилоксанов 1,2-гидроксиэтилметакрилатом. Изучена зависимость свойств и реакционной способности от содержания метакрилатных фрагментов при разных способах инициирования полимеризации.

SUMMARY. Research has been carried out into the synthesis of oligosiloxanemethacrylates through interesterification of oligomethoxyphenylmethylsiloxanes by 1,2-hydroxyethylmethacrylate. Studies have been performed into dependence of properties and reactivity on the content of methacrylate fragments under various ways of polymerization initiation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. -М.: Наука, 1968.
2. Воронков М.Г. Химия кремнийорганических соединений в работах русских и советских ученых. -Л.: Изд-во ЛГУ, 1952.
3. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны -Киев: Наук. думка, 1984.
4. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Омельченко С.И. // Композиц. полимер. материалы. -2001. -№ 2. -С. 87—91.
5. Керча Ю.Ю., Омельченко С.И., Кузнецова В.П. та ін. // Доп. НАН України. -1994 -№ 8. -С. 143—146.
6. Петрова И.М., Макарова Н.Н., Власова Т.В. // Успехи химии. -2005. -Вып. 12. -С. 113—116.
7. Lec Tzong-Ming, Ma Chen-Shi M., Hsu Chia Wen et al. // J. Appl. Polym. Sci. -2006. -99, № 6. -P. 3491—3499.
8. Хананашивили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. -М.: Химия, 1983.
9. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. -М.: Химия, 1976.
10. Хасман Дж. Идентификация и анализ полимеров. -М.: Химия, 1971. -С. 237—244.
11. Беллами Л. Ифракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Ю.А.Пентина. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Ryshova O.G., Kopylov V.M., Polyvanov A.N. // 16 Mendeleev Congress on General and Appl. Chemistry. -Moscow, 1998. -P. 137—138.
13. Qi Yusong, Meng Xing, Jang Jianwen et al. // J. Appl. Polym. Sci. -2005. -№ 3. -P. 846—853.
14. Fan L.H., Hu C.P., Pan Z.Q. et al. // Polymer. -1997. -38, № 14. -P. 3609—3616.
15. Качан А.А., Шрубович В.А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. -Киев: Наук. думка, 1973.
16. Грищенко В. К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. -Киев: Наук. думка, 1985.
17. Маслюк А.Ф., Храповский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. -Киев: Наук. думка, 1989.
18. Crivello J.V., Lam J.H. // J. Polym. Photochem. -1982. -2, № 3. -P. 219—226.
19. Crivello J.V., Lam J.H. // J. Radiat. Cur. -1978. -№ 1. -P. 2—17.
20. Joranie W., Kuopenmod W., William E. // J. Org. Chem. -1970. -№ 35. -P. 825—839.
21. Crivello J.V. // Adwan. Polym. Sci. -1984. -62. -P. 48—59.
22. Crivello J.V., Lam J.H. // J. Polym. Chem. Ed. -1989. -27, № 4. -P. 2539—2543.
23. Crivello J.V., Lam J.H. // J. Polym. Photochem. -1982. -№ 3. -P. 219—226.
24. Crivello J.V., Jo K.D. // J Polym Sci.-1999. -31. -P. 2143—2150.
25. Szymanski R., Wieczorec M., Kubisa P. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1996. -№ 2. -P. 33—34.
26. Crivello J.V. // Bradley G., Ed. -2nd ed. -New York, 1998.
27. Yusuf Yagci, Yesim Hepuzer // Macromolecules. -1999. -32, № 19. -P. 6367—6370.
28. Crivello, J.V., Sangermano M. // J. Polym Sci A: Polym Chem. -2001. -39. -P. 343—356.