

678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА

**A. M. Полякова, A. A. Сахарова, E. A. Чернышев,
T. L. Краснова, B. B. Коршак, A. D. Петров**

Ранее нами была изучена способность к полимеризации металлоорганических производных α -метилстирола общей формулы:



где M^{IV} = Sn, Ge и Pb [1—3]. Было показано, что эти соединения образуют высокомолекулярные полимеры под воздействием высокого давления в присутствии инициаторов радикального типа (перекиси третичного бутила и динитрила азоизомасляной кислоты). Исследовалась также полимеризация *n*-триалкилсилостиролов и *n*-триэтилсилил- α -метилстирола [4, 5]. Получены полимеры и определены их свойства.

Полимеризация металлоорганических производных стирола исследовалась Колесниковым с сотр. [6] при использовании катализаторов ионного типа ($TiCl_4$, BF_3 и $(C_2H_5)_3Al/TiCl_4$). Ими установлено, что эти катализаторы практически не вызывают полимеризации производных стирола общей формулы $R_3M^{IV}C_6H_4CH = CH_2$, где $R = CH_3$ и C_2H_5 ; $M^{IV} = Sn$, Si и Ge.

Не были получены полимеры и в случае применения инициаторов триизобутилбора и дифторангидрида бутилборной кислоты. Полимеры из *n*-трифенилстанил-, *n*-трифенилплюмбиль- и *n*-фенилртутьстиролов получены Котоном с сотр. [7]. О приготовлении и полимеризации производных стирола и α -метилстирола $(CH_3)_3M^{IV}C_6H_4CH = CH_2$ и $(CH_3)_3M^{IV}C_6H_4C(CH_3) = CH_2$, где $M = Si$, Ge, Sn и Pb, сообщили недавно Нолт, Баддинг и Керк [8]. Авторы подтвердили полученные нами ранее [1—5] результаты исследования полимеризации производных α -метилстирола. Подобно нам они установили, что эти мономеры не способны к образованию полимеров в присутствии свободнорадикальных инициаторов при атмосферном давлении. В противоположность этому соответствующие *n*-замещенные стиролы полимеризуются с образованием твердых прозрачных полистиролов, как нами ранее было показано на примере *n*-триалкилсилостиролов [4].

Целью настоящего исследования является сопоставление результатов полимеризации и свойств полимеров, металлоорганических производных стирола $R_3M^{IV}C_6H_4CH = CH_2$, где $R = CH_3$ и C_2H_5 ; $M^{IV} = Si$, Sn и Ge , полученных под давлением и без применения давления.

Полимеризацию проводили в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при 80° . Результаты опытов представлены в таблице и на рисунке.

Нами установлено, что давление (6000 atm) оказывает значительное влияние на процесс полимеризации и свойства образующихся полимеров. При применении давления возрастают глубина и коэффициент полимеризации, как неоднократно нами было показано на ряде примеров.

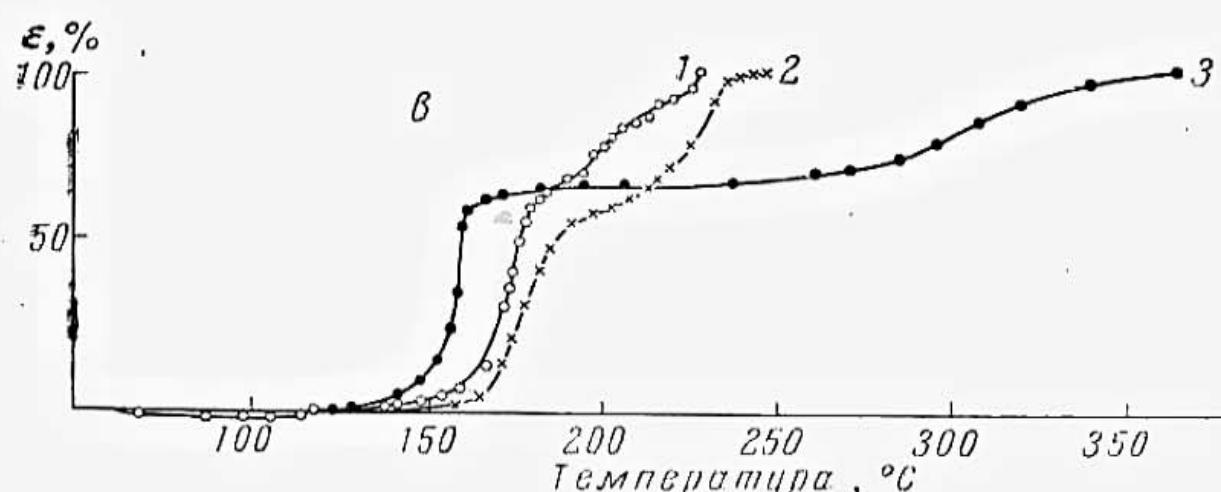
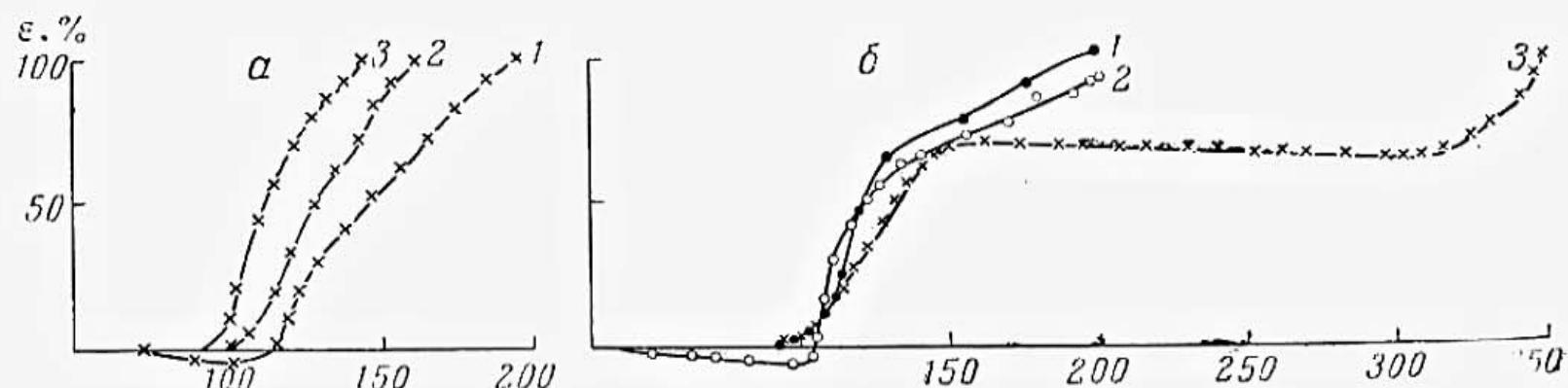
Полимеры замещенных стиролов

№ п.п.	Мономер	Условия полимеризации*		выход, %	[η], мл/г	Продукты полимеризации								
		давление, ат	продолжительность, час			элементарный состав, %								
						найдено	вычислено	С	H	M**	С	H		
1	(CH ₃) ₃ SnC ₆ H ₄ CH=CH ₂	6000	6	72	5,15	49,67	6,00	43,79	49,49	6,00	44,51			
	То же	1	10	68	0,97	50,10	6,14	43,84	49,49	6,00	44,51			
2	(C ₂ H ₅) ₃ SnC ₆ H ₄ CH=CH ₂	6000	6	60	2,10	54,51	7,05	38,47	54,42	7,12	38,46			
	То же	1	10	53	0,23	54,71	7,17	38,49	54,42	7,12	38,46			
3	(C ₂ H ₅) ₃ GeC ₆ H ₄ CH=CH ₂	6000	6	~100	Нерасторим	64,05	8,43	27,57	63,98	8,37	27,65			
	То же	1	10	77	0,74	63,84	8,37	27,07	63,98	8,37	27,65			
4	(C ₂ H ₅) ₃ SiC ₆ H ₄ CH=CH ₂ ***	1	10	82	0,54	76,52	10,06	12,57	77,06	10,09	12,85			
	То же	6000	6	~100	Нерасторим	76,60	10,14	12,90						

* Концентрация инициатора (динитрила азоизомасляной кислоты) 0,3 мол. %.

* М—Sn, Ge и Si соответственно. *** Ранее полимеризация проводилась в других условиях.

Обращает на себя внимание тот факт, что полимеры *n*-триэтилгермил- и *n*-триэтилсилистиролов, полученные под давлением, потеряли способность к растворению в обычных органических растворителях. *n*-Триалкилстанилстиролы (алкилы — метил и этил) образуют при воздействии давления полимеры, которые растворяются в ксилоле при длительном



Термомеханические свойства: *a* — полимеров $(C_2H_5)_3M^{IV}C_6H_4CH=CH_2$, полученных без применения давления; *b* — полимеров $(C_2H_5)_3M^{IV}C_6H_4CH=CH_2$, полученных под давлением; *c* — полимеров $(C_2H_5)_3M^{IV}C_6H_4C(CH_3)=CH_2$, полученных под давлением:

1 — M = Ge; 2 — M = Si; 3 — M = Sn

нагревании. Нерастворимость полимеров металлоорганических производных стирола, упомянутых выше, можно было бы объяснить образованием трехмерных структур, однако термомеханические кривые, снятые для этих полимеров, являются типичными для неструктурированных полимеров. Возможно, что причиной такой стойкости продуктов полимеризации по отношению к растворителям является более плотная упаковка по сравнению с полимерами, полученными без применения давления. Уместно

отметить, что переосажденные поли-*n*-триалкилстанилстиролы растворяются в бензоле на холода, тогда как до переосаждения, как уже было указано, они растворялись лишь при нагревании в ксилоле.

Изученные нами стиролы показали различную активность в процессе полимеризации. *n*-Триэтилстанилстирол полимеризуется с меньшей конверсией и образует полимеры с более низким значением вязкости по сравнению с соответствующими производными германия и кремния. По величине конверсии два последних мономера близки между собой, хотя в случае кремнийсодержащего стирола конверсия несколько выше.

Таким образом, по глубине полимеризации эти металлоорганические производные стирола располагаются в следующий ряд: Si > Ge > Sn. Подобную закономерность отметили Нолт, Баддинг и Керк [8].

Однако по величине вязкости растворов порядок расположения соответствующих полимеров будет иной: Ge > Si > Sn (см. таблицу).

В таком же порядке располагаются те же полимеры (полученные без применения давления) по температурам размягчения (см. рис. а). Как видно из рис. а, характер всех трех термомеханических кривых одинаков.

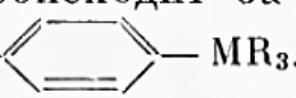
Однако в случае полимеров, полученных под давлением, наблюдается резкое различие в термомеханических свойствах полимеров — оловосодержащих, с одной стороны, и кремний- и германийпроизводных — с другой (см. рис. б). Термомеханическая кривая поли-*n*-триэтилстанилстирола имеет большую площадку в интервале температур 150—300°. Дополнительные исследования показали, что эта площадка не соответствует высокоэластическому состоянию полимера; в этом интервале полимер твердый и хрупкий. При температуре около 200° он желтеет и после прогревания теряет способность к растворению. По-видимому, происходит расщепление связи C₆H₄ — Sn с последующим структурированием макромолекул.

Подобное различие в термомеханических свойствах металлоксодержащих полимеров наблюдалось нами в случае аналогичных производных поли- α -метилстирола. На рис. в представлены термомеханические кривые, снятые для полимеров (C₂H₅)₃M^{IV}C₆H₄C(CH₃) = CH₂, где M^{IV} = Si, Sn и Ge.

Как видно из рис. в, поли-*n*-триэтилстанил- α -метилстирол ведет себя аналогично соответствующему полимеру стирола (рис. б).

Причиной различного поведения при нагревании полистиролов и поли- α -метилстиролов, содержащих Si, Ge и Sn, является, по-видимому, различная стабильность связи C — M^{IV}. Связь C — Sn менее стабильна, чем связь C — Si и C — Ge [3].

Полученные нами полимеры были подвергнуты рентгеноструктурному анализу. Оказалось, что полимеры *n*-триэтилгермил- и *n*-триэтилсилистиролов аморфны, а *n*-триметилстанилстирол имеет так называемую газокристаллическую структуру, промежуточную между аморфной и обычной кристаллической.

Для полученных полимеров были сняты также ИК-спектры поглощения, которые позволяют сделать заключение о структуре. Спектры содержат полосы поглощения, характерные для связи C₆H₄ — Me^{IV} (C₆H₄ — Si в области 1118 см⁻¹; Ge — 1086 см⁻¹; Sn — 1068 см⁻¹). В ИК-спектрах имеются полосы поглощения, отвечающие симметричным деформационным колебаниям M — C₂H₅-группы (Si — C₂H₅ в области 1230 см⁻¹; Ge — 1232 см⁻¹; Sn — 1184 см⁻¹). Кроме того, в спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для винильной группы, имеющиеся в спектрах мономеров. Таким образом, на основании спектров мы можем сделать вывод, что полимеризация происходит за счет раскрытия двойной связи с сохранением структуры  — MR₃.

В заключение следует отметить, что природа радикала, связанного

с металлом у фенильного ядра изученных нами замещенных стиролов, существенно влияет на результаты полимеризации. Так, вязкость поли-*n*-триметилстанилстирола в 2,5 раза превышает вязкость соответствующего полистирола с этильными группами вместо метильных у атома олова.

Все полимеры после переосаждения представляют собой бесцветные волокнистые продукты, в неочищенном виде — прозрачные стекла или тягучие вязкие массы.

Экспериментальная часть

Мономеры синтезировали по описанной в литературе методике [9]. Полимеризацию под давлением проводили в свинцовых ампулах, как и ранее [2]; без применения давления — в запаянных стеклянных ампулах.

Расторимые полимеры очищали переосаждением из бензола или ксилона метиловым спиртом, нерастворимые полимеры — многократной обработкой бензолом. Полимеры доводили до постоянного веса в вакууме при 56°.

Вязкость измеряли в вискозиметре, описанном Рафиковым [10], в бензоле при 20°. Для полимера *n*-триметилстанилстирола, полученного при атмосферном давлении, определен молекулярный вес методом светорассеяния; он равен 68 000.

Термомеханические свойства полимеров определены указанным ранее методом [2].

Авторы выражают глубокую благодарность А. И. Китайгородскому и его сотрудникам и Н. А. Чумаевскому за снятие рентгенограмм и ИК-спектров поглощения и обсуждение полученных результатов.

Выводы

Исследована полимеризация металлоорганических производных стирола общей формулы $R_3M^{IV}C_6H_4CH = CH_2$, где $M^{IV} = Si, Ge$ и Sn ; $R = CH_3$ и C_2H_5 в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты под давлением и без применения давления. Получены полимеры и определены их свойства и структура.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VIII 1961

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Полякова, Е. С. Тамбовцева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 742.
2. В. В. Коршак, А. М. Полякова, Е. С. Тамбовцева, Высокомолек. соед., 1, 1021, 1959.
3. А. М. Полякова, В. В. Коршак, Е. С. Тамбовцева, Высокомолек. соед., 3, 862, 1961.
4. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, Докл. АН СССР, 119, 282, 1958.
5. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, Докл. АН СССР, 126, 791, 1959.
6. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Ж. общ. химии, 29, 2042, 1959.
7. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., 2, 1639, 1960.
8. J. G. Noltes, H. A. Budding, G. J. M. Vander Kerk, Recueil trav. chim., 79, 1076, 1960.
9. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, Т. Л. Краснова, Докл. АН СССР, 140, 837, 1961.
10. С. Р. Рафикова, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.

POLYMERIZATION OF ORGANOMETAL DERIVATIVES OF STYRENE

A. M. Polyakova, A. A. Sakharova, E. A. Chernyshov,
T. L. Krasnova, V. V. Korshak, A. D. Petrov

Summary

The polymerization of organometal styrene derivatives of the general formula $R_3Me^{IV}C_6H_4CH = CH_2$, where $Me = Sn, Ge$ and Si and $R = CH_3$ and C_2H_5 in the presence of azo-*bis*-isobutyronitrile under and without pressure has been investigated. Polymers were obtained and their properties and structures determined.