

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1963

541.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРОВАННАЯ КОМПЛЕКСАМИ СИЛАНОЛЯТОВ КАЛИЯ С ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

M. Кучера

Ионная пара силанолятной группы $\text{Si}-\ddot{\text{O}}\text{K}$ способна инициировать полимеризацию циклических низкомолекулярных полисилоксанов. При изучении некоторых определенных вопросов механизма и кинетики этой реакции была установлена исключительная способность кремния силанолятной группы образовывать комплексы с основаниями Льюиса [1,2]. Продукты взаимодействия $\text{Si}-\ddot{\text{O}}\text{K}$ с LiOH , NaOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и т. п. уже не способны инициировать полимеризацию силоксановых циклов [2].

Мы занимались изучением влияния группы $\text{Si}-\ddot{\text{O}}\text{K}$ и ее комплексов на инициирование полимеризации обычных винильных мономеров.

Экспериментальная часть

Окта метилциклотрасилоксан (тетрамер) — получен ректификацией продукта гидролиза диметилдихлорсилана. Содержание примесей контролировали газовой хроматографией. Использовали лишь тетрамер, в котором хроматографически не было обнаружено никаких примесей, т. е. содержание примесей в котором было менее 0,05 мол. %. KOH — чистый для анализа.

Анизол. «Химически чистый» анизол был подвергнут ректификации на лабораторной колонне эффективностью ~ 8 теоретических тарелок. Для средней фракции (которой мы пользовались) были найдены $n_D^{20} 1,5183$; $d_4^{20} 1,0124$; т. кип. 153,7—154,0°.

Дифениламин. Кристаллы «химически чистого» препарата были дважды перекристаллизованы из метилового спирта; т. пл. 52,9°.

Метилметакрилат (ММА). Продажный MMA был высущен окисью алюминия и перегнан; использовали среднюю фракцию с $n_D^{20} 1,4145$; $d_4^{20} 0,9398$; т. кип. 100,5—101,0°.

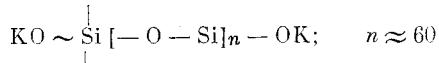
Стирол, винилацетат, акрилонитрил и винилхлорид были очищены ректификацией и физические константы используемых нами фракций не отличались от приведенных в литературе.

Расторител. Неочищенный ЛЕДОН-112 был промыт 6% -ным раствором NaOH и затем подвергнут ректификации на колонке эффективностью ~ 12 теоретических тарелок. Получена смесь 12% асимметрического и 88% симметрического дифтортетрахлорэтана с т. пл. 27° и т. кип. 92,4°.

Толуол. Продажный толуол подвергали ректификации и использовали фракцию с т. кип. 110,7—111,0°, $n_D^{20} 1,498$ —1,500; $d_4^{20} 0,8716$.

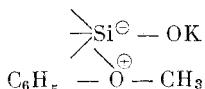
Методика и используемая аппаратура. Низкомолекулярный силанолят калия был получен полимеризацией раствора тетрамера в толуоле (1 : 1 вес.) с использованием KOH в качестве катализатора в колбе с обратным холодильником с ловушкой для отделения воды, в атмосфере азота, при температуре кипения толуола. Тонкую суспензию инициатора в небольшом количестве толуола добавляли к полимеризующемуся тетрамеру по частям (для предупреждения длительного помутнения раствора). Образовавшуюся воду, конденсирующуюся в обратном холодильнике, удаляли из прибора. По окончании полимеризации раствор содержал около 938

50 вес.% толуола, около 10% низкомолекулярных циклических полисилоксанов и около 40% полимера



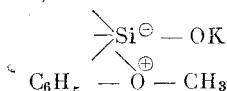
Подготовка комплекса с анизолом. К 20 г образовавшегося вышеописанным способом раствора прибавляли анизол в небольшом молярном избытке, считая на Si^{\oplus} — ОК. Образующийся осадок отделяли центрифугированием и использовали для инициирования полимеризации. В избытке растворителей комплекс растворяется. Аналогично получали комплекс с дифениламином.

Методика. Навеску комплекса силенолята растворяли в соответствующем растворителе и переносили в простой дилатометр [2]. Затем добавляли мономер (стирол, метилметакрилат, винилацетат, акрилонитрил) и измеряли зависимость изменения объема раствора со временем. Дилатометр помещали в водянную баню термостата; температура поддерживалась с точностью $\pm 0,05^\circ$. Состав навески: 0,05 г комплекса (9 ммол/кг)



3,3 г растворителя ЛЕДОН-412 (2 мл); 2,7—2,8 г (3 мл) мономера. При полимеризации, инициированной комплексом Si^{\oplus} — ОК с дифениламином, молярная концентрация комплекса была такая же. Общий объем навески 5 мл.

В реакторе из пержавеющей стали объемом 100 мл проводили полимеризацию винилхлорида. Состав навески: 0,8 г комплекса



(9 ммол/кг) 41 г ЛЕДОНА-112 (25 мл) и 50 г винилхлорида. При полимеризации винилхлорида измеряли лишь конечную конверсию.

Молекулярные веса. Выделение полимеров из реакционной смеси проводили осаждением метиловым спиртом, декантацией, двойным промыванием метанолом (полимеры, не растворяющиеся в реакционной смеси, были только промыты) и сушкой при 60° для постоянного веса. Из высущенных полимеров брали образцы для вискозиметрического определения молекулярного веса и измерения их температуры плавления.

Для расчета соответствующих молекулярных весов было использовано уравнение Марка — Хаувинка — Куна со следующими константами:

	k	α
Полидиметилсилоксан [5]	$2 \cdot 10^{-4}$	0,66
Полиметилметакрилат [6]	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,83
Полистирол [7]	$1,28 \cdot 10^{-4}$	0,70

Температуру плавления полимеров определяли с помощью блока Коффлера. После расплавления на блоке полимер охлаждали со скоростью 6° в мин. до тех пор, пока он не затвердевал. Затем температуру блока вновь повышали со скоростью 4° в мин. и образец исследовали в поляризованном свете. Фиксировали температуру исчезновения твердой фазы полимера.

Результаты

Доказательство сильного влияния оснований Льюиса на ход полимеризации тетрамера было опубликовано в предыдущих работах, в которых, в основном, было описано влияние гидроокисей щелочных металлов и анизола [1,2]. Было доказано, что ускорение или замедление процесса полимеризации тетрамера, протекающего на активных центрах силенолята в присутствии анизола, зависит от температуры полимеризации и концентрации анизола. Подобные эффекты, хотя не так значительные, наблюдались при полимеризации тетрамера в присутствии дифениламина. Рис. 1 показывает зависимость общей реакционной скорости полимеризации тетрамера в присутствии дифениламина от температуры.

Наблюдаемые изменения скоростей полимеризации приписываются комплексам, возникшим на активном центре в результате взаимодействия этого центра с основанием. Образовавшиеся комплексы имеют далеко иду-

шее влияние не только на полимеризацию тетрамера, но и на полимеризацию некоторых мономеров с кратной связью. На рис. 2 показана дилатометрическая запись хода полимеризации метилметакрилата. Для инициирования был использован как $\text{Si}-\text{OK}$, так и $\text{Si}-\text{OK} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ и, наконец, $\text{Si}-\text{OK} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. Таким образом $\text{Si}-\text{OK}$ не иниции-

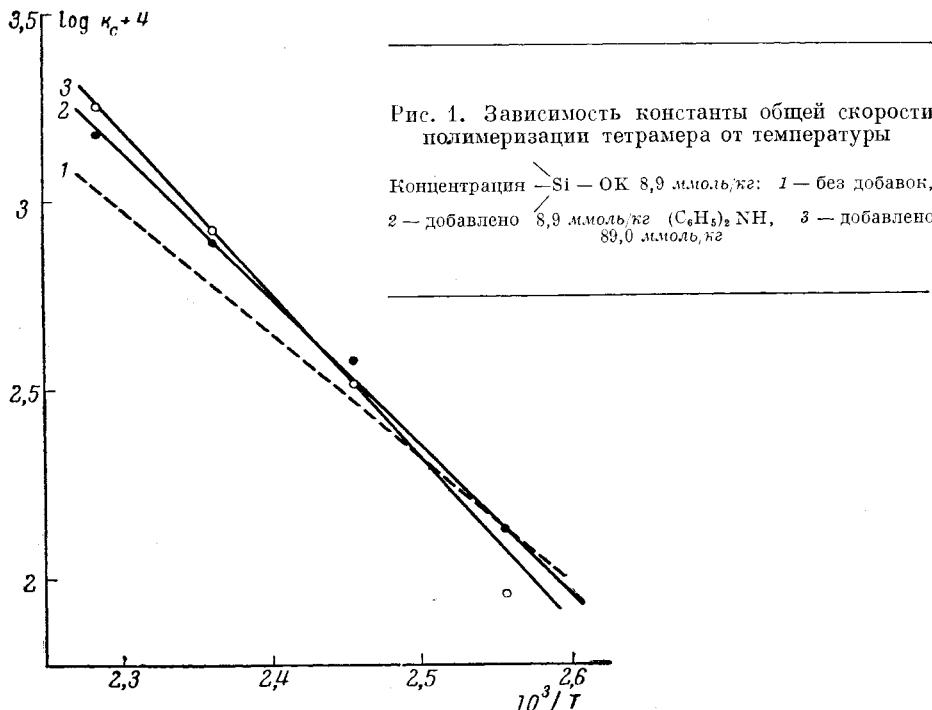
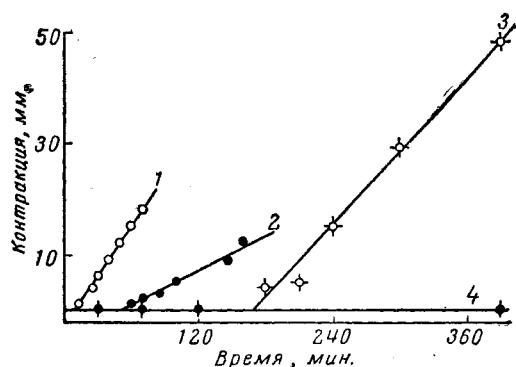


Рис. 2. Полимеризация метилметакрилата

1 — концентрация $\text{Si}-\text{OK}$ 9 ммоль/кг,
 $\begin{array}{c} \text{Si}^- \\ | \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 температура 88°, 2 — то же, температура 80°,
 3 — Si^- 9 ммоль/кг температура 88°,
 $\begin{array}{c} \text{N}^+ \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
 4 — $\text{Si}-\text{OK}$, 8,9 ммоль/кг



ирует полимеризацию метилметакрилата, однако комплексы $\text{Si}-\text{OK}$ с анизолом и дифениламином после соответствующего периода ингибирования способны вызывать эту реакцию.

При полимеризации стирола были найдены аналогичные зависимости. Рис. 3 представляет дилатометрическую запись процесса полимеризации стирола, инициированного $\text{Si}-\text{OK}$ и его комплексом с анизолом. В этих условиях скорость полимеризации стирола практически одинакова,

однако полимеризация на $\text{Si}^{\ominus} - \text{OK}$ начинается после относительно продолжительного периода ингибирования.

Акрилонитрил и винилацетат полимеризуются с различной скоростью (очень низкой) в зависимости от того, был ли для инициирования полимеризации использован $\text{Si}^{\ominus} - \text{OK}$ или комплекс $\text{Si}^{\ominus} - \text{OK}$ с $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, как показано на рис. 4.

Рис. 3. Полимеризация стирола

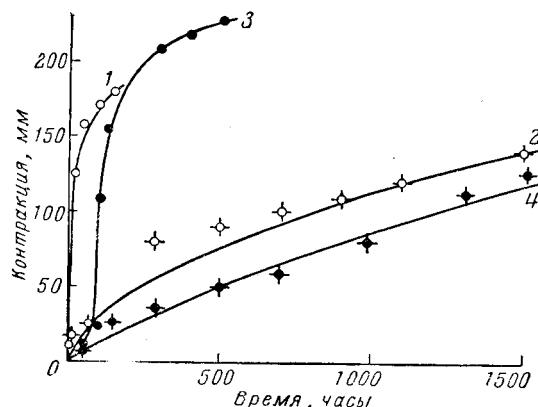
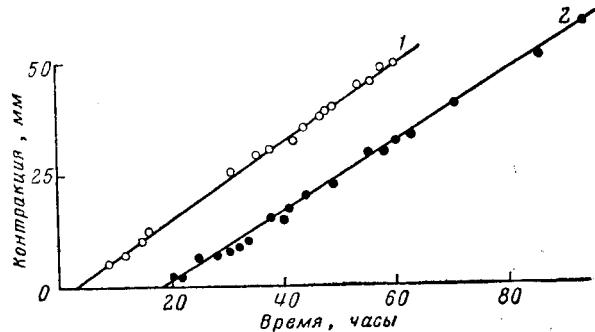
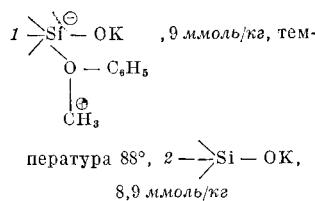
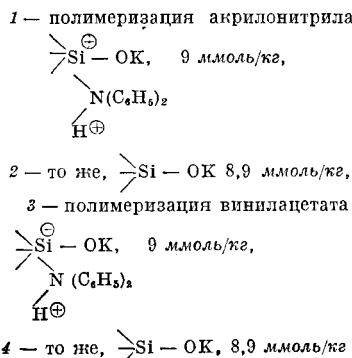
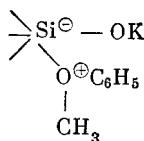


Рис. 4. Полимеризация акрилонитрила и винилацетата



Также медленно протекает процесс полимеризации винилхлорида под влиянием комплекса



Молекулярный вес и температура плавления полимеров, полученных инициированием $\text{Si}^{\ominus} - \text{OK}$

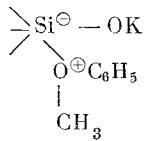
Таблица 1



Полимер	Мол. вес. ·10 ⁻³	Темпера- тура поли- мериза- ции, °С	Т. пл., °С
Полиметилметакрилат	870	88	≈280
»	945	88	≈280
»	3460	60	≈280—290
Полистирол	470	88	≈240
Поливинилхлорид	—	100	≈190

После полимеризации при 100° в течение 78 час. конверсия была равна 10,5%.

Некоторые из полученных полимеров имели весьма интересные свойства. В табл. 1 приведены значения молекулярных весов и температур плавления полимеров, полученных инициированием

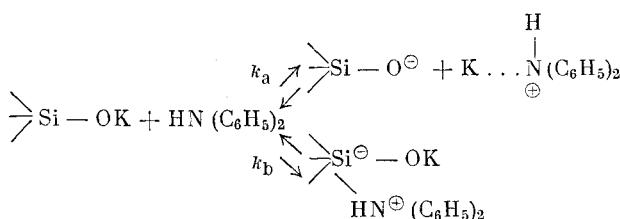


Обсуждение

В предыдущей работе указывалось на то, что присутствие анизола при полимеризации тетрамера, инициированной $\diagup \text{Si} - \text{OK}$, либо повышает либо понижает общую скорость полимеризации. Качественный и количественный характер наблюдаемого эффекта зависит от температуры реакции и от концентрации анизола [2]. Описанные явления мы объясняли возникновением комплексов на активных центрах.

Подобное влияние наблюдалось при полимеризации тетрамера, инициированной $\diagup \text{Si} - \text{OK}$ в присутствии дифениламина (рис. 1).

Аналогичным образом реагирует дифениламин с активным центром при возникновении комплекса (изображения комплексов схематичны, так как их действительная конфигурация пока еще неизвестна):



Описанные реакции активного центра с анизолом или с дифениламином являются, однако, настолько сложными, что еще до сих пор не найдены значения равновесных констант k_a или k_b (в наиболее простом случае при взаимодействии активного центра силанолята с LiOH и NaOH были измерены равновесные константы образования и распада комплексов [2]). Несмотря на это можно хотя бы качественно определить различия хода процесса полимеризации тетрамера в присутствии анизола и дифениламина.

Реакция анизола или дифениламина с активным центром приводит к образованию комплексов одного и того же типа. Это доказывается весьма схожим влиянием основания на скорость полимеризации при разных температурах. Однако дальнейшая судьба комплексов при полимеризации тетрамера зависит от структуры комплекса, другими словами — от типа основания, которое этот комплекс образует при взаимодействии с активным центром. Доказательством могут послужить данные табл. 2, в которой приведены молекулярные веса полидиметилсилоксана, полученного при полимеризации тетрамера в присутствии анизола и дифениламина.

Из табл. 2 следует, что анизол может вызывать перенос цепи, главным образом при низких температурах. Перенос цепи анизолом, однако, нель-

ся считать протекающим легко. Даже в присутствии относительно большого количества «переносчика цепи» вызываемое им снижение коэффициента полимеризации невелико. При более высокой температуре, однако, протекает дальнейшая реакция, результатом которой является рост молекулярного веса полидиметилсилоксана.

В наших условиях измерения перенос цепи дифениламином не был обнаружен (однако в иных условиях, при малой концентрации $\text{Si}-\text{OK}$ и дифениламина было доказано влияние последнего [3, 4]). Наоборот, в присутствии дифениламина образовывался полидиметилсилоксан более высокого молекулярного веса, причем чем больше было содержание дифениламина в полимеризуемой системе, тем выше было значение молекулярного веса полидиметилсилоксана.

Возникновение комплексов и их последующие реакции проявляются в изменении общей энергии активации процесса полимеризации тетрамера.

Наблюдается также зависимость энергии активации от концентрации основания. Найденные различия, однако, малы и находятся в пределах экспериментальных ошибок. Изменения общих значений энергий активации при полимеризации тетрамера в присутствии анизола и дифениламина даны в табл. 3.

Таблица 2

Молекулярный вес полидиметилсилоксана

Температура полимеризации, °С	Мол. вес. $10^{-3} *$				
	1	2	3	4	5
165	330	625	210	400	500
150	360	320	130	420	495
135	275	240	110	400	515
120	305		80	430	290

* 1—8,9 ммоль/кг $\text{Si}-\text{OK}$; 2—8,9 ммоль/кг $\text{Si}-\text{OK}+8,9$ ммоль/кг $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$; 3—8,9 ммоль/кг $\text{Si}-\text{OK}+89$ ммоль/кг $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$; 4—8,9 ммоль/кг $\text{Si}-\text{OK}+8,9$ ммоль/кг $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; 5—8,9 ммоль/кг $\text{Si}-\text{OK}+89$ ммоль/кг $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Таблица 3

Изменение общей энергии активации процесса полимеризации тетрамера, вызванное присутствием анизола и дифениламина

Инициатор	$(E_2 - E_1)$, ккал/моль *
$\text{Si}-\text{OK} + 8,9$ ммоль/кг $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	$4,6 \pm 0,8$
$\text{Si}-\text{OK} + 89$ ммоль/кг $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	$5,3 \pm 0,9$
$\text{Si}-\text{OK} + 8,9$ ммоль/кг $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$6,2 \pm 2,0$
$\text{Si}-\text{OK} + 89$ ммоль/кг $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$2,7 \pm 1,6$

* E_1 —общая энергия активации реакции полимеризации тетрамера при отсутствии основания ($15,7 \pm 0,6$ ккал/моль); E_2 —общая энергия активации процесса полимеризации в присутствии оснований.

Очень трудно найти объяснение повышению молекулярного веса тетрамера, наблюдаемому при реакции в описанных выше условиях. Бессспорно, что повышение молекулярного веса (если не происходит изменения структуры полимера) должно сопровождаться понижением содержания концевых групп. А так как доступными методами мы не могли доказать

разветвленности макромолекул полидиметилсилоксана, образующегося в присутствии основания, то в описанном выше случае необходимо учитывать реакции, ведущие к разложению концевых групп.

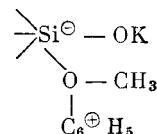
Главной причиной нашего особого интереса к комплексам силанолятowych групп с основаниями была способность этих комплексов инициировать полимеризацию некоторых виниловых мономеров. Данные о полимеризации метилметакрилата приведены в табл. 4.

Таблица 4

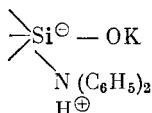
Константы общей скорости полимеризации метилметакрилата
(Концентрация инициирующего комплекса 9 ммол/кг)

Температура полимеризации, °C	Инициирующий комплекс	k_c' , % мин ⁻¹
88,0	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si} - \text{OK}$	0
80,0	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si}^\ominus - \text{OK}$	0,06
88,0	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si}^\ominus - \text{OK}$ OC_6H_5 CH_3^\oplus	0,17
88,0	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si}^\ominus - \text{OK}$ $\text{HN}^\oplus (\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,025

Сианолятная группа $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si} - \text{OK}$ самостоятельно полимеризацию метилметакрилата не инициирует. С помощью ИК-спектроскопии было доказано, что при взаимодействии $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si} - \text{OK}$ с метилметакрилатом возникает комплекс (рис. 5). Свойства комплекса и мономера таковы, что роста цепи на них не происходит. Наоборот, на комплексе



полимеризация метилметакрилата протекает довольно легко. Хотя полимеризация в присутствии комплекса



практически является такой же быстрой, как и в предыдущем случае, однако она начинается лишь после длительного периода ингибиования.

Полимеризация стирола протекает на продукте взаимодействия сианолята К и анизола с той же скоростью, как и на сианоляте К без анизола.

На $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si} - \text{OK}$ полимеризация начинается после периода ингибиования, продолжительность которого на порядок выше, чем при полимеризации инициированной комплексом.

Полимеризация акрилонитрила и винилацетата на комплексе

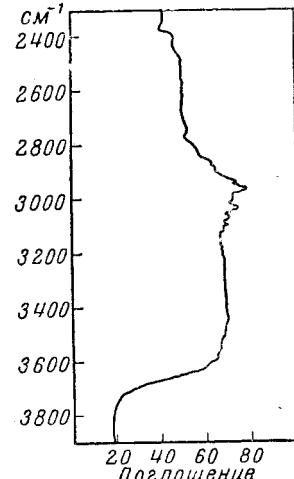
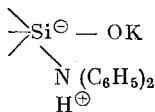


Рис. 5. ИК-спектр продукта взаимодействия $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si} - \text{OK}$ с метилметакрилатом



протекает намного быстрее, чем полимеризация этих мономеров на «свободных» $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si} - \text{OK}$ группах. Возможно, что и в этом случае возникают

первичные комплексы $\text{Si}-\text{OK}$ с винилацетатом или акрилонитрилом, на которых затем медленно полимеризуется мономер.

Для объяснения описанных явлений нет пока достаточного количества экспериментальных данных. Наблюдаемые явления являются, по-видимому, функцией суперпозиции электронной конфигурации комплекса и соответствующего мономера, а также стерического влияния обеих составляющих реакции.

Все описанные реакции полимеризации мономеров протекают весьма медленно и образуются полимеры высокого молекулярного веса. Особенного внимания заслуживают высокие значения температур плавления образовавшихся продуктов (см. табл. 1).

Полученные полиметилметакрилат, полистирол и поливинилхлорид были подвергнуты рентгеноструктурному анализу. К сожалению, доказать присутствие кристаллической части не удалось.

Выводы

Полимеризация октаметилциклотетрасилоксана, инициированная $\text{Si}-\text{OK}$ в присутствии дифениламина, протекает иногда ускоренно, иногда замедленно в отличие от полимеризации в отсутствие дифениламина. Было установлено, что определяющим фактором повышения, либо понижения общей скорости полимеризации являются температура и концентрация дифениламина. Мы объясняем наблюдаемые эффекты возникновением комплексов на активных центрах. Комплексы $\text{Si}-\text{OK}$ с анизолом или дифениламином способны инициировать полимеризацию многих виниловых мономеров.

Подробнее исследовалась полимеризация метилметакрилата, стирола, винилацетата, акрилонитрила и винилхлорида. Полимеризация протекает весьма медленно, и образующиеся макромолекулы имеют высокий коэффициент полимеризации. Полученные полимеры обладают высокими температурами плавления.

Научно-исследовательский институт
макромолекулярной химии, Брно, ЧССР

Поступила в редакцию
22 X 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kuchera, J. Lániková, M. Jelínek, K. Veselý, J. Polymer Sci., 53, 311, 1961.
2. M. Kuchera, J. Polymer Sci., 58, 1263, 1962.
3. M. Kuchera, M. Jelínek, Высокомолек. соед., 2, 1860, 1960.
4. M. Kuchera, Диссертация, CHÚ CSAV, Praha, 1959.
5. A. J. Barrig, J. Appl. Phys., 17, 1020, 1946.
6. A. L. Resnick, R. J. Samuels, J. Polymer Sci., 17, 391, 1955.
7. W. Badgler, Polymer Bull., 1, 17, 1945.

POLYMERIZATION OF VINYL ISOMERS INITIATED BY COMPLEXES OF POTASSIUM SILANOLATES WITH LEWIS BASES

M. Kuchera

Summary

Polymerization of octamethylcyclotetrasiloxanes initiated by $\text{Si}-\text{OK}$ in the presence of diphenylamine proceeds at times more rapidly and at times more slowly than in the absence of diphenylamine. The determinative factors in the lower or higher overall polymerization rate were found to be temperature and the diphenylamine concentrations. This effect is ascribed to the formation of complexes at the active centers. Many vinyl monomers are capable of initiating the formation of complexes between $\text{Si}-\text{OK}$ and anisole or diphenylamine. Polymerization of methyl methacrylate, styrene, vinyl acetate, acrylonitrile and vinylchloride has been investigated in some detail. The polymerization rate is quite slow and the resultant macromolecules possess a high degree of polymerization. The polymers have high melting points.