

УДК 66.095.26 + 678.86

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ТРИАЛКИЛВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА*Н. А. Шлатэ, В. В. Мальцев, С. Л. Давыдова,
В. А. Каргин*

Полимеризация винильных производных таких элементов IV группы, как Si, Ge, Sn, дает возможность получения карбоцепных полимеров, в которых гетероатомы упомянутых элементов присоединены непосредственно к основной полимерной цепи. Не вызывает сомнений, что такие полимеры по целому ряду свойств будут существенно отличаться от чисто углеродных полимеров, полученных на основе разветвленных α -олефинов.

Сам процесс полимеризации винильных производных также, по-видимому, будет существенно отличаться от процесса полимеризации аналогичных по строению α -олефинов.

Сведения о полимеризации винильных элементоорганических соединений, содержащих Si, Ge, Sn, появились сравнительно недавно — сразу после опубликования работ по синтезу этих мономеров [1—3].

Различными исследователями были проведены опыты по радикальной, катионной и анионной полимеризации триалкил- и триарилвинильных элементоорганических соединений. Так, в одной из работ [4] изучалась катионная полимеризация триэтилвинилсилана на катионных катализаторах $AlCl_3$ и BF_3 . Авторам не удалось получить полимерного продукта.

Коршак с сотр. [5] изучали радикальную полимеризацию триэтилвинилсилана, триэтилвинилгермана и триэтилвинилстаннана при 120° и давлении 6000 ат. При этом были получены маслообразные продукты с коэффициентом полимеризации от 3 до 9. Выход полимера по мономеру был от 1 до 3%.

Наметкин, Дургарьян и сотр. [6] опубликовали сведения по анионной полимеризации некоторых триалкил- и триарилвинильных производных кремния. Авторами были получены твердые продукты высокого молекулярного веса с выходом по мономеру 80—95%.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности анионной полимеризации некоторых триалкилвинилгерманов и триалкилвинилстаннанов на алкиллитиевых катализаторах [7], а также возможности сополимеризации их с некоторыми винильными соединениями, полимеризующимися по анионному механизму.

Экспериментальная часть

В качестве конкретных объектов для гомополимеризации были взяты триэтилвинилгерман (I) и триэтилвинилстаннан (II), синтез которых был проведен по известным методикам [3, 8].

Синтезированные мономеры имели следующие константы: триэтилвинилгерман — т. кип. = 152° (752 мм Hg), $n_D^{20} = 1,4515$ (по литерат. данным — т. кип. = 151 — 152°

(748 мм Hg), $n_d^{20} = 1,4518$ [3]; триэтилвинилстаннан — т. кип. = 38,2—38,5° (3 мм Hg), $n_d^{25} = 1,4735$ (по литерат. данным — т. кип. = 61—62°, (12—13 мм Hg), $n_d^{25} = 1,4738$) [2].

Сомономерами в реакциях сополимеризации служили стирол (III) и триметилвинилсилан (IV), синтезированный по описанной методике [4]. Хроматографическое исследование этих сомономеров, проведенное после тщательной многократной очистки, показало, что они хроматографически чисты. В опытах по сополимеризации брали следующие молярные отношения мономеров: II : III = 4 : 1 и II : IV = 1 : 2. Все реакции проводили в блоке. В качестве катализатора использовали $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, который получали в виде растворов в n -гептане.

Во всех опытах применяли единую методику проведения полимеризации: в стеклянную ампулу с вакуумным краном заливали под вакуумом необходимое количество раствора катализатора, откачивали из ампулы растворитель и затем конденсировали в эту ампулу определенное количество мономера (или мономеров). После этого ампулу отделяли от вакуумной установки, размораживали ее содержимое и помещали в термостат. Температура реакций во всех опытах была 20°.

Концентрацию $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ относительно мономера (или суммы мономеров) меняли от 1 до 10 мол.%. Продолжительность реакций во всех случаях была 48 час.

По истечении определенного времени реакции ампулы вскрывали, их содержимое растворяли в бензоле и осаждали растворенные продукты метанолом. Выпавшие полимеры фильтровали и промывали на фильтре метанолом. После этого растворяли полученные продукты в хлороформе, вновь осаждали их метанолом, фильтровали, промывали и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Свойства полученных продуктов приведены в таблице.

Исследование полученных продуктов гомополимеризации и сополимеризации включало химический микроанализ, ИК-спектроскопию и определение молекулярных весов. Помимо этого, для доказательства сополимерного характера продуктов сополимеризации было проведено турбидиметрическое титрование этих продуктов.

Данные химического анализа полученных продуктов приведены в таблице.

ИК-спектрограммы продуктов гомополимеризации и сополимеризации снимали на приборе UR-10. Пленки исследуемых веществ готовили методом полива. Исследованная область спектра лежала в интервале

Полимеризация и сополимеризация винильных производных германия и олова

Полимер	Концентрация катализатора, мол. % по мономеру	Температура и продолжительность опытов	Выход полимера, % к мономеру *	Физические свойства полимера	Мол. вес	Коэффициент полимеризации	Содержание С, Н, Э, по данным химического анализа, %						Содержание звеньев винильного типа, %
							в исходном мономере			в полимере			
							С	Н	Э	С	Н	Э	
Полиэтилвинилгерман	2	20°, 48 час.	26	Твердый, белый порошкообразный	8000	43—44	52,2	9,50	37,72	51,43	9,67	38,90	100
Полиэтилвинилстаннан	10	20°, 48 час.	1	Твердый, стекловидный	5000	20—21	40,88	7,55	50,05	41,25	7,74	51,01	100
Сополимер триэтилвинилстанна со стиролом	1	20°, 48 час.	9,1	Твердый, белый порошкообразный	9000	80—82				81,82	7,71	10,32	10,12
Сополимер триэтилвинилстанна с триметилвинилсиланом	5	20°, 48 час.	1,9	То же	6000	—							Не определяли

* В случае сополимеризации выход приведен по отношению к смеси мономеров.

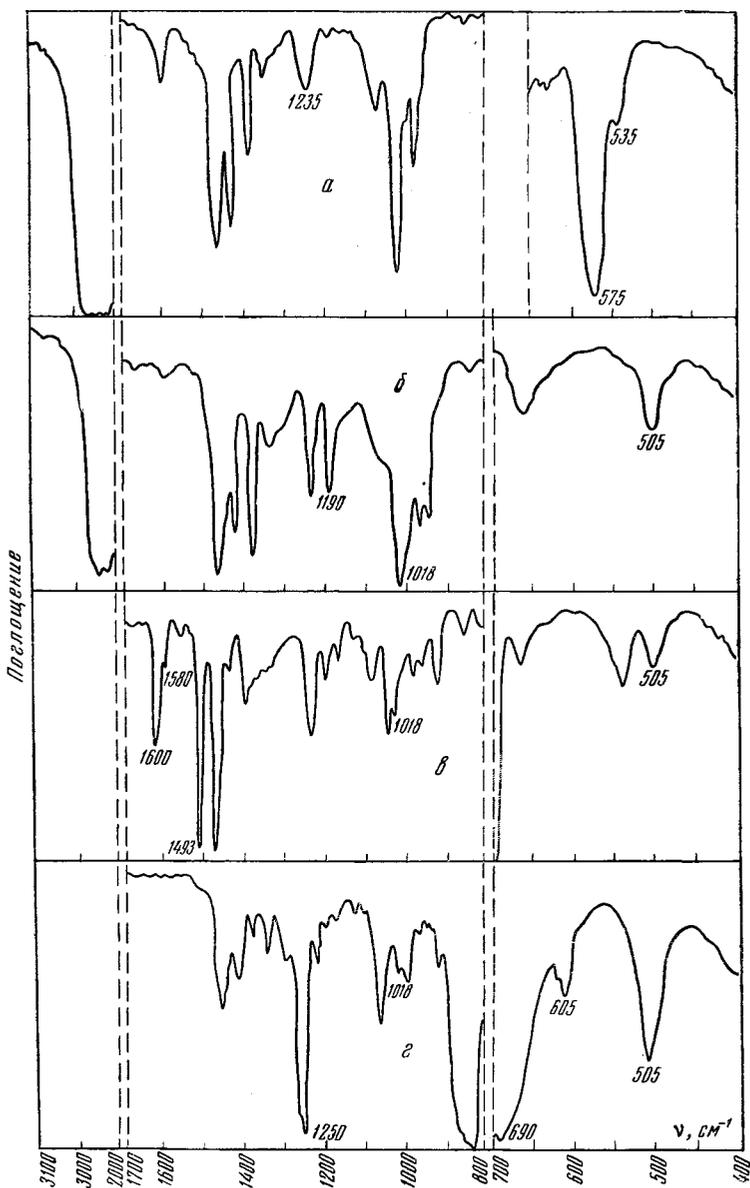


Рис. 1. ИК-спектры продуктов гомополимеризации и сополимеризации:

а — политриэтилвинилгерман; *б* — политриэтилвинилстаннан; *в* — сополимер триэтилвинилстаннана со стиролом; *г* — сополимер триэтилвинилстаннана с триметилвинилсиланом

от 400 до 3100 см^{-1} . Соответствующие ИК-спектрограммы приведены на рис. 1.

Молекулярные веса политриэтилвинилгермана, политриэтилвинилстаннана и сополимеров определяли эбуллиоскопическим методом. Соответствующие данные приведены в таблице.

Турбидиметрическое титрование продуктов совместной полимеризации и механической смеси гомополимеров проводили в системе бензол (растворитель) — метанол (осадитель).

Концентрация продуктов в исходном растворе была 0,03 г на 100 мл. Измерения оптических плотностей проводили на приборе ФЭК-56. Соответствующие кривые турбидиметрического титрования приведены на рис. 2.

Обсуждение результатов

Данные химического анализа продуктов гомополимеризации I и II показывают, что элементарный состав этих продуктов весьма точно совпадает с элементарным составом исходных мономеров. Химический анализ продукта сополимеризации II с III указывает на содержание в этом продукте олова. Химический анализ продукта сополимеризации II с IV не проводился ввиду трудности определения раздельно Si и Sn.

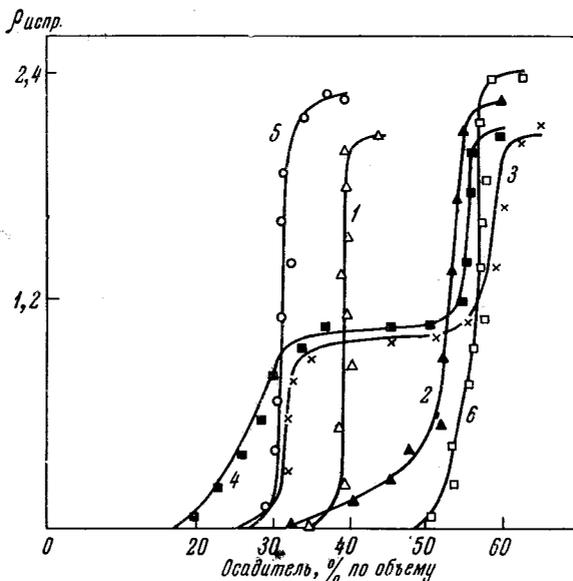


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования:

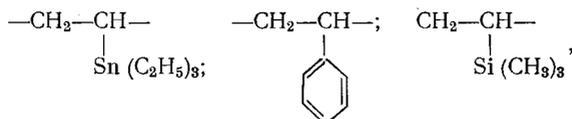
1 — сополимер триэтилвинилстанныана со стиролом; 2 — сополимер триэтилвинилстанныана с триметилвинилсиланом; 3 — механическая смесь полистирола с политриэтилвинилстанныаном; 4 — механическая смесь политриэтилвинилстанныана с политриметилвинилсиланом; 5 — полистирол; 6 — политриэтилвинилстанныан

На ИК-спектрограммах продуктов гомополимеризации I и II видны максимумы поглощения, свидетельствующие о присутствии групп $-\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $-\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а именно, для продукта гомополимеризации I: 535 и 575 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связи $\text{Ge}-\text{C}$, и 1235 см^{-1} , соответствующий деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связей группы $-\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Для продукта гомополимеризации II: 505 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связи $\text{Sn}-\text{C}$; 1190 см^{-1} , соответствующий симметричным деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связей группы $-\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 1018 см^{-1} (данных по отнесению этой полосы поглощения не имеется).

В то же время на этих спектрограммах отсутствуют максимумы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям групп $=\text{CH}_2$ (1403 см^{-1} для I и 1400 см^{-1} для II) и валентным колебаниям групп $\text{>C}=\text{C}<$ (1595 см^{-1} для I и 1590 см^{-1} для II), а также валентным колебаниям групп $=\text{CH}_2$ (3040 см^{-1} для I и 3035 см^{-1} для II).

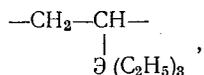
На спектрограммах продуктов совместной полимеризации II с III и II с IV различаются максимумы поглощения, свидетельствующие о присутствии в этих продуктах звеньев



что подтверждает наличие в каждом из этих продуктов звеньев обоих исходных мономеров.

На ИК-спектре продукта сополимеризации II с III видны максимумы поглощения: 505 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связи C—C, 1018 см^{-1} (отнесение не проводилось) и 1493 , 1580 и 1600 см^{-1} , соответствующие колебаниям —C=C-групп бензольного кольца. На ИК-спектре продукта сополимеризации II с IV наблюдаются максимумы поглощения: 505 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связи Sn—C, 1018 см^{-1} (отнесение не проводилось), 605 см^{-1} , соответствующий, по-видимому, валентным колебаниям связи Si—C, и 1250 см^{-1} , соответствующий симметричным деформационным колебаниям связей C—H-группы —Si(CH₃)₃.

Таким образом, данные химического анализа и ИК-спектроскопии продуктов гомополимеризации I и II позволяют сделать вывод, что получены полимерные продукты, состоящие из повторяющихся звеньев типа



где Э = Ge, Sn.

Данные химического анализа и ИК-спектроскопии для продуктов сополимеризации дают возможность заключить, что эти продукты состоят из звеньев, образованных обоими исходными мономерами.

Рассмотрение кривых турбидиметрического титрования продуктов сополимеризации и механических смесей соответствующих гомополимеров (рис. 2) дает возможность считать продукты сополимеризации II с III и II с IV сополимерами.

Выводы

1. Показана возможность получения твердых гомополимеров среднего молекулярного веса при анионной полимеризации триэтилвинилгермана и триэтилвинилстаннана на $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$.

2. Показано, что триэтилвинилстаннан в присутствии $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ способен вступать в реакцию сополимеризации со стиролом и триметилвинилсиланом.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
14 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, А. М. Штернберг, Ж. общ. химии, 7, 2495, 1937.
2. D. Seyferth, F. G. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 79, 515, 1957.
3. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Ж. общ. химии, 29, 2042, 1959.
4. M. Kanazashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 493, 1953.
5. В. В. Коршак, А. М. Полякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 178.
6. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, С. Г. Дургарьян, J. Polymer Sci., C4, 1053, 1963.
7. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Авт. свид. № 176408; Бюллетень изобретений, № 12, 1965.
8. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1491.

ANIONIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF TRIALKYLVINYL DERIVATIVES OF GERMANIUM AND TIN

N. A. Plate, V. V. Maltsev, S. L. Davydova, V. A. Kargin

Summary

It has been studied the possibility of polymerization of unsaturated organic derivatives of Ge and Sn such as triethylvinyl germanium and triethylvinyltin. Anionic homogeneous polymerization with Li-($n\text{-C}_4\text{H}_9$) gives corresponding polymers. In presence of the same catalyst triethylvinyltin can be copolymerized with styrene and trimethylvinylsilane.