

УДК 66.095.26:678:(746+84)-13

**НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛТРИМЕТИЛ(ФЕНИЛ)СИЛАНОВ
СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ БУТИЛЛИТИЯ**

Н. С. Наметкин, В. Г. Филиппова, С. Г. Дургарян

Ранее нами [1, 2] сообщалось о катализитической сополимеризации винилтристимилсилана и винилфенилдиметилсилана со стиролом. Было показано, что константы анионной сополимеризации для пары стирол — винилтристимилсилан (M_2) составляли $r_1 = 5,7$; $r_2 = 0,06$, а для пары стирол — винилфенилдиметилсилан (M_2) — $r_1 = 0,54$, $r_2 = 1,31$.

Настоящая работа посвящена изучению некоторых кинетических закономерностей сополимеризации винилтристимил(фенил)силанов со стиролом, получению высокомолекулярных соединений и изучению некоторых свойств сополимеров.

Экспериментальная часть

Методика получения и очистка мономеров и растворителей была аналогична ранее описанной [1, 2]. Сополимеризацию винилтристимилсилана (ВТМС) и винилфенилдиметилсилана (ВФДМС) со стиролом проводили в атмосфере сухого и очищенного аргона или в вакууме (10^{-3} мм) при $20\text{--}50^\circ$. Концентрация инициатора (бутиллития) составляла $0,01\text{--}0,02$ моль/л, а суммарная концентрация мономеров — $2,5\text{--}4,0$ моль/л. В качестве растворителя применяли гептан или бензол. В сополимеризации использовали сухие и хроматографически чистые мономеры и растворители. Кинетические исследования сополимеризации ВТМС и ВФДМС со стиролом проводили дилатометрическим и весовым методом.

Результаты и их обсуждение

Результаты турбидиметрического титрования и фракционирования дают подтверждение истинного характера процесса сополимеризации. Следует указать, что в случае сополимеров ВФДМС и стирола факт сополимеризации может быть доказан тем, что поливинилфенилдиметилсилан нерастворим в метилэтилкетоне при 20° , тогда как его сополимер со стиролом легко растворяется.

В табл. 1 приведены результаты некоторых опытов по сополимеризации ВТМС и ВФДМС со стиролом, а на рис. 1 и 2 — кинетические кривые сополимеризации указанных пар мономеров (для сравнения приводятся кривые гомополимеризации чистых мономеров — стирола, ВТМС и ВФДМС).

Зависимость скорости сополимеризации от концентрации винилсиланов в исходной смеси изучали для трех мольных соотношений мономеров — $3 : 1$, $1 : 1$, $1 : 3$.

Приведенные данные (табл. 1, рис. 1) показывают, что в случае сополимеризации ВТМС со стиролом, независимо от соотношения концентраций мономеров в исходной смеси, сначала полимеризуется стирол с не-

Таблица I

Сополимеризация винилсиланов со стиролом

Исходная смесь		Время, мин.	Выход сополимера, %	Содержание кремния в сополимере, %	Мол. доля винилсилана в сополимере
мол. доля винилсилана	загрузка, г				
Сополимеризация ВТМС со стиролом *					
0,300	4,11	1	4,7	0,9	0,036
0,300	4,11	2	25,6	1,4	0,052
0,300	4,11	15	62,5	3,1	0,114
0,300	4,11	180	96,5	7,5	0,278
0,500	4,08	1	2,6	3,5	0,129
0,500	4,08	2	14,4	4,0	0,150
0,500	4,08	30	53,1	5,1	0,191
0,500	4,08	300	91,4	12,6	0,460
0,694	4,0	1	1,3	6,0	0,220
0,694	4,0	2	6,7	6,1	0,227
0,694	4,0	40	36,9	8,1	0,298
0,694	4,0	540	94,8	18,5	0,670
Сополимеризация ВФДМС со стиролом **					
0,300	6,07	19	9,45	9,0	0,410
0,300	6,07	30	27,0	8,4	0,379
0,300	6,07	150	91,0	7,4	0,326
0,500	6,66	13	7,1	12,9	0,658
0,500	6,66	45	44,4	12,0	0,600
0,500	6,66	150	98,3	10,6	0,505
0,700	7,23	11	5,2	14,4	0,760
0,700	7,23	35	38,8	14,0	0,730
0,700	7,23	150	97,5	13,6	0,705

* $[C_4H_9Li] = 0,02$ моль/л; [мономеры] = 3,5 моль/л; ** $[C_4H_9Li] = 0,02$ моль/л; [мономеры] = 4,0 моль/л, 20°, растворитель — гептак.

большим количеством ВТМС со скоростью, близкой к скорости раздельной полимеризации стирола. После того, как расходуется основное количество стирола и его концентрация в оставшейся мономерной смеси достигает 10—15 %, начинает полимеризоваться ВТМС с примесью стирола со скоростью, присущей чистому ВТМС. Суммарная скорость сополимеризации

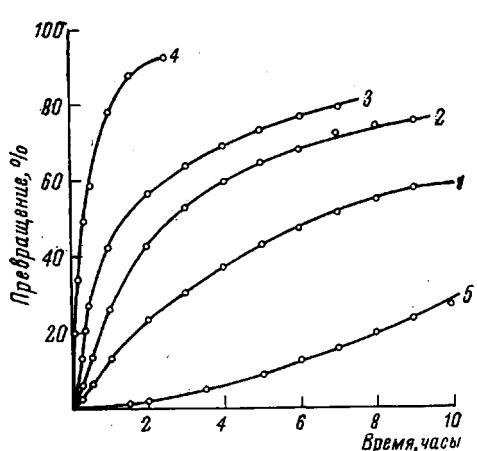


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации ВТМС и стирола

Мольное соотношение ВТМС : стирол: 1 — 3 : 1; 2 — 1 : 1; 3 — 1 : 3; 4 — стирол; 5 — ВТМС

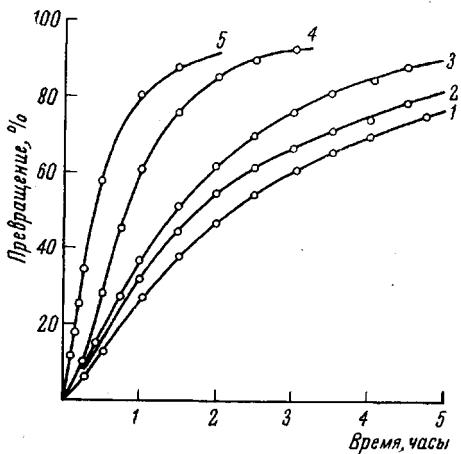


Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации ВФДМС и стирола

Мольное соотношение ВФДМС : стирол: 1 — 1 : 3; 2 — 1 : 1; 3 — 3 : 1; 4 — ВФДМС; 5 — стирол

падает с увеличением содержания ВТМС в мономерной смеси. Указанный ход реакции сополимеризации подтверждается появлением оранжево-красной окраски (цвет карбаниона стирола) в начале сополимеризации и исчезновением ее к концу реакции, когда полимеризуется в основном ВТМС, карбанион которого не окрашен.

Кинетические кривые сополимеризации ВФДМС и стирола (см. рис. 2) мало отличаются друг от друга. Можно считать, что скорость сополимеризации этих мономеров в пределах экспериментальных ошибок почти не зависит от состава мономерной смеси. Бледно-желтая окраска (цвет карбаниона ВФДМС), появляющаяся в начале сополимеризации, с ходом процесса усиливается и к концу реакции переходит в оранжево-красную, которая сохраняется и после завершения сополимеризации. В принятых условиях сополимеризация кремнийолефинов со стиролом протекает без обрыва по типу «живых цепей» с полным превращением мономеров в сополимер, причем вязкость образующихся сополимеров растет с конверсией мономеров и увеличением соотношения мономер : инициатор.

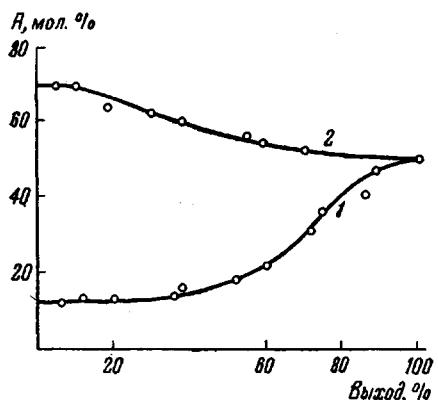


Рис. 3. Зависимость мольного состава сополимеров от глубины превращения:

1 — ВТМС — стирол, 2 — ВФДМС — стирол. А — содержание винилсилана в сополимере

Изучение характера изменения вязкости и мольного состава образующихся сополимеров в зависимости от конверсии мономеров проводили весовым методом. Для этого через разные промежутки времени полимеризацию прерывали, определяли вязкость полученных образцов и содержание в них кремния, по которому затем рассчитывали мольный состав сополимеров (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2

Сополимеризация винилсиланов со стиролом
([C₄H₉Li] = 0,011 моль/л, [мономеры] = 2,5 моль/л, 20°)

Время, часы	Выход сополимера, %	Содержание кремния в сополимере, %	Содержание винилсилана, мол. %	[η], д/с
-------------	---------------------	------------------------------------	--------------------------------	----------

Сополимеризация ВТМС со стиролом*

0,5	12,1	3,41	12,9	—
1,0	20,2	3,57	13,0	—
2,0	35,7	3,91	14,5	0,23
4,0	52,2	4,90	18,0	0,27
12,0	75,3	9,74	35,9	0,34
16,0	86,0	11,20	41,0	0,37
22,0	89,0	12,80	47,0	0,39

Сополимеризация ВФДМС со стиролом*

0,5	9,5	13,32	68,5	—
1,0	18,5	12,52	62,6	0,11
2,0	38,2	12,18	60,4	0,17
3,5	54,9	11,48	55,9	0,23
4,0	59,1	11,20	54,2	0,27
5,5	70,7	10,90	52,2	0,31
10,0	89,5	10,50	50,5	0,35
13,0	97,5	10,50	50,0	0,37

* Мольное соотношение 1 : 1.

Зависимость мольного состава сополимеров от глубины превращения представлена на рис. 3. Рассмотрение этих кривых показывает, что содержание звеньев ВТМС в сополимерах, полученных до 50%-ной конверсии мономеров, не превышает 12—18 мол.%, что говорит о более предпочтительной полимеризации стирола по сравнению с ВТМС. Только после того, как почти весь стирол прореагирует, начинает вступать в сополимеризацию ВТМС и его содержание в сополимере, соответственно, резко возрастает.

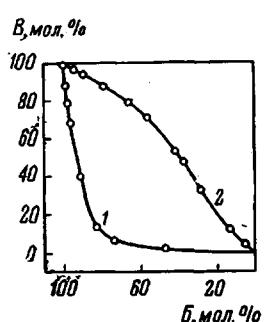


Рис. 4

Рис. 4. Реакционная способность ВТМС и ВФДМС в сополимеризации со стиролом:

1 — ВТМС — стирол, 2 — ВФДМС — стирол. Б — Непрореагировавший винилсилан, В — непрореагировавший стирол

Рис. 5. Зависимость конверсии мономеров от температуры:

1 — ВТМС — стирол, 2 — ВФДМС — стирол. Продолжительность — 45 мин., [мономеры] = 2,5 моль/л, [катализатор] = 0,011 моль/л. Цифры у точек — содержание кремния в сополимере

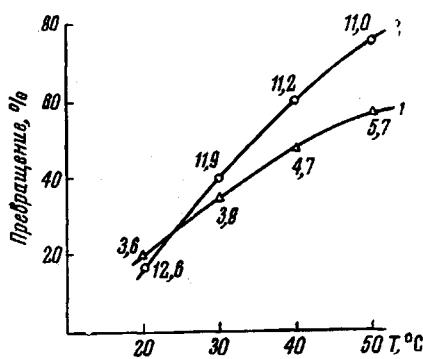


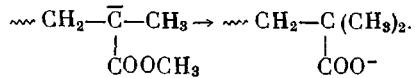
Рис. 5

В отличие от предыдущей пары, ВФДМС и стирол более равномерно входят в сополимер и мольный состав сополимеров, полученных при небольшой глубине превращения и при 100%-ной конверсии мономеров, отличается незначительно.

Различное поведение винилтриметил(фенил)силанов в процессе сополимеризации со стиролом более наглядно можно видеть из рис. 4, на котором приведена зависимость содержания винилсиланов от содержания стирола в непрореагированной мономерной смеси. Полученные данные говорят о том, что когда почти 80% стирола превратится в полимер, более чем 80% ВТМС, взятого для сополимеризации, остается неизрасходованным. В случае сополимеризации ВФДМС со стиролом оба сомономера расходуются более равномерно и кривая имеет более плавный наклон, чем в первом случае. Аналогичная закономерность в ходе рассмотренных реакций сополимеризации сохраняется и при других температурах. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что содержание кремния в сополимерах, полученных при 30, 40 и 50°, приблизительно соответствует содержанию кремния в образцах, полученных при 20° при условии достижения той же степени превращения (рис. 5).

Анионную сополимеризацию ВТМС и ВФДМС с метилметакрилатом (ММА) проводили в растворе в η -гептане при концентрации бутиллития 0,02 моль/л, суммарной концентрации мономеров 3,5—4,0 моль/л и 20°. Во всех случаях выход полимера не превышал 50%, кремния в сополимерах обнаружено не было, что указывает на гомополимеризацию MMA. По-видимому, карбанион MMA обладает недостаточной основностью, чтобы вызвать полимеризацию указанных кремнийолефинов, либо активный конец полимерной цепи, изомеризующийся с образованием устойчивого

иона, не способен продолжать рост цепи [3]:



Высокая активность винилтриалкил(фенил)силанов в сополимеризации со стиролом позволила синтезировать на их основе высокомолекулярные сополимеры, для получения которых полимеризацию проводили при высоких мольных отношениях исходных концентраций мономеров и бутилиталя (порядка 500—1000).

Результаты некоторых опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3
Условия сополимеризации

Мольное соотношение мономеров винилсилан:стирол	Суммарная концентрация мономеров, моль/л	Концентрация бутилиталя, моль/л	Растворитель	Выход сополимеров, %	$[\eta]$, дж/с
Сополимеризация ВТМС со стиролом					
75 : 25	4,0	0,008	бензол	93,0	0,64
50 : 50	4,0	0,006	бензол	97,0	0,86
50 : 50	7,3	0,007	в массе	80,0	1,81
25 : 75	6,0	0,008	в массе	94,0	0,82
Сополимеризация ВФДМС со стиролом					
75 : 25	4,0	0,01	гептан	62,0	0,65
50 : 50	6,0	0,005	в массе	38,0	0,52
50 : 50	3,3	0,005	бензин	76,0	0,74
25 : 75	4,0	0,007	бензол	97,0	0,95

Полученные сополимеры представляют собой белые порошкообразные вещества, хорошо растворимые в ряде органических растворителей (бензоле, циклогексане, хлороформе и т. д.). В ИК-спектрах сополимеров ВТМС со стиролом наблюдаются полосы поглощения при 1250 см^{-1} , характерные для симметричных деформационных колебаний $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -группы. Совокупность полос поглощения 700, 758 и 840 см^{-1} характерна для замещенного бензольного кольца. В спектрах сополимеров ВФДМС со стиролом дополнительно наблюдаются полосы поглощения при 1115 и 1430 — 1498 см^{-1} , характерные для деформационных колебаний $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ -группы. Интенсивность полос поглощения зависит от состава сополимеров. Полос поглощения, соответствующих различного типа колебаниям винильной группы у атома кремния, в спектрах сополимеров не обнаружено.

Термическую стабильность сополимеров изучали методом дифференциально-термического анализа и по потере в весе при нагревании исследуемых образцов на воздухе. Деструкция сополимеров, независимо от мольного состава, начинается при 230 — 240° и связана, видимо, с термоокислением полимерной цепи (рис. 6).

Исследование термомеханического поведения сополимеров различного состава в широком диапазоне температур показало, что они представляют собой застеклованные вещества. Температуры стеклования (T_c) находятся в прямой зависимости от состава сополимеров и лежат между T_c гомополимеров (рис. 7, 8). Например, сополимер ВТМС со стиролом (исходное соотношение 1 : 1) имеет $T_c = 170^\circ$. Значения T_c сополимеров хорошо согласуются с результатами, полученными при изучении изменения диэлектрических свойств с температурой. Диэлектрическая проницаемость сополимера ВТМС и стирола (мольное соотношение 1 : 1) в области температур 20 — 170° равна 2,5, а тангенс угла диэлектрических потерь состав-

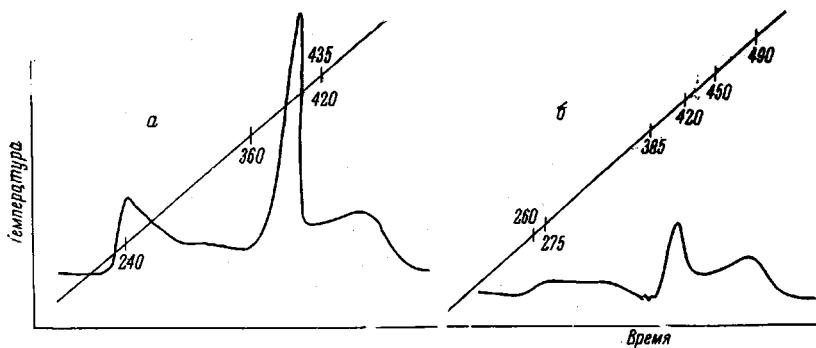


Рис. 6. Термограмма сополимера ВТМС (а) и ВФДМС (б) со стиролом (мольное соотношение 1:1)

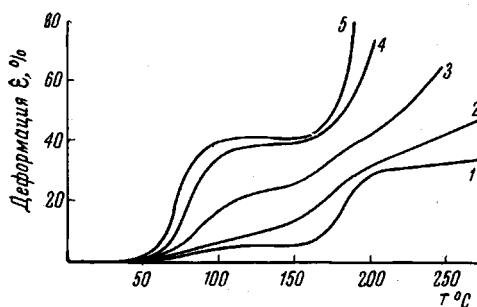


Рис. 7. Термомеханические кривые:
1 — полимер ВФДМС, сополимеры ВФДМС
со стиролом: 2 — 3 : 1; 3 — 1 : 1; 4 — 1 : 3;
5 — полистирол

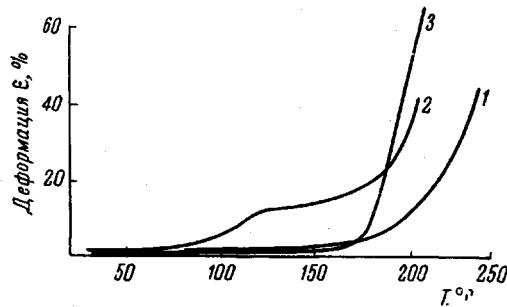


Рис. 8. Термомеханические кривые сополимеров ВТМС со стиролом:
1 — 3 : 1, 2 — 1 : 3, 3 — 1 : 1.

ляет $2 \cdot 10^{-4}$. Хорошая растворимость сополимеров позволяет получать из них пленки.

Данные о сополимеризации рассмотренных пар мономеров показывают, что замена метильной группы на фенильную существенно повышает реакционную способность винилсиланов. Склонность винилсиланов к анионной сополимеризации связана, в первую очередь, с благоприятным характером распределения электронной плотности у двойной связи винильной группы. Степень поляризации кратной связи является, вероятно, результатом наложения двух противоположно действующих эффектов: $+J$ -индукционного эффекта $(\text{CH}_3)_2\text{RSi}$ -группы (где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) и $-E$ -эффекта сопряжения Si—C-связи с двойной связью винильной группы за счет делокализации π -электронов кратной связи на свободные $3d$ -орбиты кремния [4, 5]. Наложение этих эффектов приводит к тому, что создается некоторый избыточный положительный заряд на β -углеродном атоме $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{CH} = \text{CH}_2$.

ВТМС является менее активным мономером, чем стирол как в гомополимеризации, так и в сополимеризации со стиролом. Большое различие в активности стирола и ВТМС ведет к тому, что в результате сополимеризации образуется блок-сополимер, молекулы которого построены из блока, состоящего в основном из звеньев стирола, небольшого сополимерного участка и блока, состоящего из звеньев ВТМС. В этом случае сополимер имеет структуру, аналогичную структуре сополимера бутадиена со стиролом [6].

Введение электроноакцепторного заместителя (фенильной группы) в молекулу винилсилана заметно повышает активность кратной связи в анионных процессах.

ВФДМС, по данным сополимеризации, является более активным мономером, чем стирол, хотя имеет меньшую скорость гомополимеризации. «Обращение активности» мономеров в этом случае, по-видимому, связано с большими различиями в активности двух полимерных анионов, чем в активности мономеров. Кроме того, на протекание процесса сополимеризации большое влияние оказывает поляризумость двойной связи под действием атакующего карбаниона. Статический эффект сопряжения в совокупности с динамическим настолько повышают реакционноспособность ВФДМС, что последний по своей активности не уступает стиролу.

Предложенный способ анионной сополимеризации винилпроизводных кремния со стиролом открывает возможности модификации свойств соответствующих гомополимеров.

Выводы

1. Проведены кинетические исследования процесса анионной сополимеризации винилtrimетилсилана и винилфенилдиметилсилана со стиролом при различном содержании винилсиланов в мономерной смеси (от 25 до 75% мол.) и показано, что сополимеризация протекает по типу «живых цепей».

2. Исследована зависимость мольного состава сополимеров от степени конверсии мономеров и найдено, что в принятых условиях сополимеры винилtrimетилсилана со стиролом сильно обогащены стиролом, а в сополимерах винилфенилдиметилсилана со стиролом несколько преобладают звенья винилфенилдиметилсилана.

3. Впервые получены высокомолекулярные растворимые сополимеры винилtrimетил(фенил)силанов со стиролом и изучены некоторые их свойства (растворимость, термическая стабильность, термомеханические и диэлектрические свойства).

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

Поступила в редакцию
13 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Филиппова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1727.
2. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Докл. АН СССР, 172, 1090, 1967.
3. M. Szwarc, A. Rembaum, J. Polymer Sci., 22, 189, 1956.
4. L. E. Cason, H. G. Brooks, J. Organ. Chem., 19, 1278, 1956.
5. R. A. Benkeser, E. W. Bennett, R. A. Niekneg, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6253, 1957.
6. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., 2, 365, 1960.

SOME FEATURES OF VINYLTRIMETHYL(PHENYL)-SILANES COPOLYMERIZATION WITH STYRENE IN PRESENCE OF BUTYLLITHIUM

N. S. Nametkin, V. G. Filippova, S. G. Durgar'yan

Summary

Kinetic features of copolymerization of vinyltrimethylsilane, vinylphenyldimethylsilane with styrene high molecular compounds and some properties of the products have been studied. Copolymerization is carried out at 20–50°C, LiBu concentration 0.01–0.02 mol/l and total monomer concentration 2.5–4.0 mol/l. Dependences of copolymerization rate and copolymers composition on content of vinylsilane in monomer mixture and intrinsic viscosities on conversion have been studied. Copolymers of vinyltrimethylsilane are enriched with styrene and the ones of vinylphenyldimethylsilane with the latter. The copolymer behavior has been studied.