

УДК 66.095.26:678.(745+84)-13

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛТРИМЕТИЛ-
(ФЕНИЛ)СИЛАНОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ***Н. С. Наметкин, И. Н. Кожухова, С. Г. Дургарьян,
В. Г. Филиппова*

Сополимеризация различных мономеров является одним из путей создания полимеров с модифицированными свойствами. Введение в определенную макромолекулярную цепь звеньев другой природы позволяет в ряде случаев существенно влиять на растворимость, температуру стеклования, термостойкость и другие свойства полимеров.

Кроме того, изучение реакций сополимеризации дает полезную информацию о реакционной способности сомономеров.

Литература о сополимеризации винилпроизводных кремния весьма обширна, но лишь в немногих исследованиях даются сведения о реакционной способности алкенилсиланов [1—3].

Ранее уже сообщалось о радикальной сополимеризации винилтриметил(фенил)силанов со стиролом и метилметакрилатом [4]. Представляло интерес выяснить относительную активность винилтриметил(фенил)силанов в реакции сополимеризации с акрилонитрилом, радикал которого обладает высокой активностью.

Экспериментальная часть

Винилтриметилсилан (ВТМС) и винилфенилдиметилсилан (ВФДМС) были получены магниорганическим синтезом из соответствующих винилхлорсиланов [5]. После сушки хлористым кальцием и металлическим натрием мономеры перегоняли, используя ректификационную колонку. ВТМС: т. кип. $54,6^{\circ}/744$ мм, n_D^{20} 1,3910; ВФДМС: т. кип. $82^{\circ}/20$ мм, n_D^{20} 1,5048.

Акрилонитрил очищали по методике Бемфорда и Дженкинса [6] и хранили над гидридом кальция. Непосредственно перед полимеризацией акрилонитрил перегоняли под уменьшенным давлением. N,N-Диметилформамид (ДМФА) подвергали азеотропной перегонке с бензолом и хранили над гидридом кальция.

Сополимеризацию винилтриметил(фенил)силанов с акрилонитрилом проводили в запаянных ампулах, вакуумированных до 10^{-3} мм, в блоке или в растворе в ДМФА при 70° . В качестве инициатора применяли перекись бензоила. Концентрация инициатора составляла 0,01 моль/л, а суммарная концентрация мономеров — 4—5 моль/л.

В сополимеризации использовали сухие и хроматографически чистые мономеры и растворитель. Полученные сополимеры осаждали метанолом или водой и сушили до постоянного веса.

Сополимеры винилтриметил(фенил)силанов с акрилонитрилом представляли собой слабоокрашенные порошки, хорошо растворимые в ДМФА. Состав сополимеров определяли по содержанию в них кремния.

Полученные продукты являются истинными сополимерами, так как полимеризация винилсиланов в указанных условиях не протекает и образование механической смеси гомополимеров исключено.

Результаты и обсуждение

Результаты некоторых опытов по сополимеризации винилтриметил(фенил)силанов с акрилонитрилом представлены в табл. 1.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что при любых исходных соотношениях мономеров сополимеры обогащены акрилонитрилом. Полу-

Таблица 1

Сополимеризация винилтриметил(фенил)силанов с акрилонитрилом

Содержание винилсиланов в исходной мономерной смеси		Продолжительность полимеризации, часы	Выход сополимера, %	Содержание Si в сополимере, %	Мол. доля винилсилана в сополимере	[η], д.л./г
мол. доля	вес. %					

Сополимеризация ВТМС с акрилонитрилом

0,150	25,0	20,0	70,15	1,55	0,030	5,49
0,261	40,0	20,0	56,0	2,38	0,047	4,75
0,347	50,0	20,0	47,2	2,80	0,056	3,61
0,440	60,0	20,0	27,2	3,09	0,061	2,71
0,615	75,0	20,0	18,4	3,75	0,074	1,95
0,826	90,0	20,0	6,7	4,47	0,092	1,10

Сополимеризация ВФДМС с акрилонитрилом

0,091	25,0	20,0	73,5	1,85	0,039	5,10
0,170	40,0	20,0	65,0	2,72	0,054	3,91
0,243	50,0	20,0	50,1	3,10	0,065	3,42
0,329	60,0	20,0	39,5	4,80	0,109	2,78
0,496	75,0	20,0	19,5	5,41	0,121	1,91
0,745	90,0	20,0	7,6	7,15	0,184	1,14

Примечание. $c_{\text{и}} = 0,01$ моль/л; $c_{\text{м}} = 10$ моль/л, 70° . Опыты проводили в массе.

ченные результаты свидетельствуют о невысокой активности кратной связи винилсиланов в реакции радикальной сополимеризации с акрилонитрилом. Увеличение содержания силанов в исходной смеси приводит к понижению выхода сополимеров (рис. 1) и уменьшению характеристической вязкости (табл. 1). Так, даже добавление 10 мол. % ВФДМС к акрилонитрилу приводит к уменьшению скорости его полимеризации более чем в два раза (рис. 2). Это, вероятно, связано с тем, что полимер-

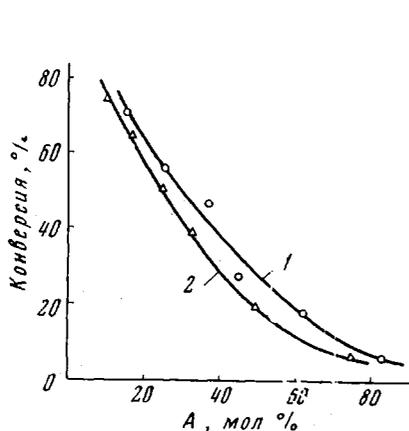


Рис. 1

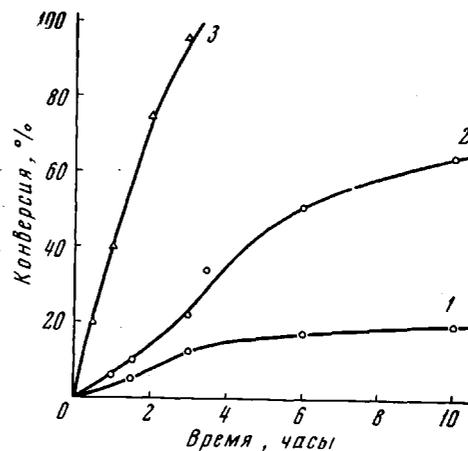


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров от содержания винилсиланов в мономерной смеси (A)

1 — ВТМС + акрилонитрил, 2 — ВФДМС + акрилонитрил

Рис. 2. Кинетика сополимеризации ВФДМС с акрилонитрилом

Содержание ВФДМС в исходной смеси мономеров (мол. %): 1 — 25, 2 — 10, 3 — 0

ный радикал со звеном винилсилана на конце цепи обладает значительно меньшей активностью по сравнению с полиакрилонитрильным радикалом, в результате чего скорость присоединения любого из мономеров к нему значительно ниже, чем в случае радикала, оканчивающегося звеном

акрилонитрила. Немалую роль, вероятно, играют пространственные факторы. Присутствие объемной R_3Si -группы на конце полимерного радикала, по-видимому, затрудняет присоединение очередной молекулы мономера.

Для оценки реакционной способности исследуемых кремнийолефинов в процессе сополимеризации с акрилонитрилом были определены константы сополимеризации. С этой целью сополимеризацию проводили на глубину до 6%. Результаты некоторых опытов представлены в табл. 2.

Как показывают данные табл. 2, состав полученных сополимеров зависит от условий сополимеризации. Оказалось, что составы сополимеров, полученных в блоке и в растворе в ДМФА сильно различаются. Содержание кремния в сополимерах, полученных в блоке, значительно ниже, чем в сополимерах, полученных в растворе. По-видимому, в данном случае большое влияние оказывает однородность полимеризационной среды. В отличие от полимеризации в растворе, полимеризация акрилонитрила в блоке сопровождается нарушением гомогенности системы в ходе процесса вследствие выделения полимера в виде частиц твердой фазы. Полимер, выпадающий в осадок, содержит «захваченные» макрорадикалы, способность которых к дальнейшему росту будет определяться в данном случае степенью набухания полимера и скоростью диффузии мономера к активным центрам.

В случае сополимеризации в акте роста цепи участвуют два вида молекулы мономера — акрилонитрил и винилсилан, обладающие неодинаковой способностью к диффузии вследствие разного размера молекул. Винилсиланы, молекулы которых больше по объему, по-видимому, будут обладать меньшей скоростью диффузии по сравнению с акрилонитрилом; поэтому сополимеры, полученные в блоке, будут содержать меньше силановых звеньев в отличие от сополимеров, полученных в гомогенных условиях, где диффузия не играет решающей роли, и состав сополимеров определяется в основном реакционной способностью сомономеров. Исходя из сказанного выше, для расчета констант сополимеризации были использованы данные о составе сополимеров, полученных в растворе в ДМФА (табл. 2). Константы сополимеризации, вычисленные по методу Файнемана и Росса [7], приведены в табл. 3.

Найденные константы сополимеризации показывают, что на реакционную способность винилсиланов в радикальных процессах некоторое влияние оказывает природа заместителей у атома кремния. Замена одной метильной группы в молекуле ВТМС на фенильную повышает реакционную способность ВФДМС в два раза. Введение электроно-акцепторного заместителя — фенильной группы — в молекулу винилсилана вызывает, по-видимому, такое изменение электронной плотности двойной связи винильной группы, которое способствует лучшей полимеризации ВФДМС по сравнению с ВТМС. На различную полярность

винилсиланов указывают также значения Q и e , найденные по уравнению Алфрея и Прайса (табл. 3). Значение $e_2 = -0,10$ для ВТМС свидетельствует о большей электронной плотности на двойной связи винильной группы по сравнению с ВФДМС, где $e_2 = 0,60$. Введение электро-

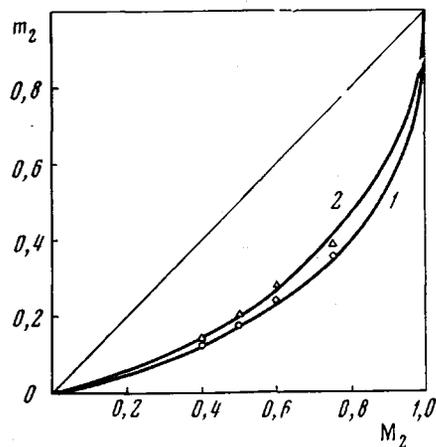


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси при малой степени конверсии: 1 — ВТМС + акрилонитрил, 2 — ВФДМС + акрилонитрил; M_2 — содержание винилсилана в исходной смеси мономеров, m_2 — содержание винилсилана в сополимере

Таблица 2

Сополимеризация винилтриметил(фенил)силанов с акрилонитрилом до небольшой глубины превращения

Мол. доля винилсилана в мономерной смеси	Выход сополимера, %	Содержание кремния, %	Мол. доля винилсилана в сополимере	Мол. доля винилсилана в мономерной смеси	Выход сополимера, %	Содержание кремния, % в полимере	Мол. доля винилсилана в сополимере
ВТМС + акрилонитрил *				ВТМС + акрилонитрил **			
0,400	2,20	6,90	0,136	0,400	3,00	2,65	0,053
0,500	3,30	7,80	0,176	0,500	2,50	3,21	0,065
0,600	3,10	10,10	0,240	0,600	3,40	3,57	0,072
0,750	2,50	14,20	0,358	0,750	6,60	4,10	0,086
ВФДМС + акрилонитрил *				ВФДМС + акрилонитрил **			
0,400	5,5	5,80	0,139	0,400	2,30	3,82	0,085
0,500	5,8	7,20	0,200	0,500	4,15	4,23	0,094
0,600	3,5	9,18	0,284	0,600	4,90	5,41	0,111
0,750	2,1	11,30	0,380	0,750	4,70	7,40	0,195

Примечание. $c_{И} = 0,01$ моль/л, $c_{М} = 5$ моль/л, 70° .

* Растворитель — ДМФА.

** Опыты проводили в блоке.

но-акцепторного заместителя (C_6H_5 -группы) в молекулу силана, по-видимому, уменьшает индуктивный эффект тризамещенной силильной группы, в результате чего электронная плотность на двойной связи понижается.

Низкие значения Q для винилсиланов указывают на то, что радикал $\sim CH_2 - \dot{C}H - SiR_3$ не может в значительной степени стабилизироваться в результате делокализации неспаренного электрона с использованием d -орбит кремния.

Таблица 3

Константы сополимеризации винилсиланов с акрилонитрилом (M_1)

Винилсилан (M_2)	r_1	r_2	Q_1	e_1
ВТМС	3,85	0,08	0,035	-0,10
ВФДМС	3,84	0,18	0,055	0,60

рола в сополимеризации с винилсиланами. Используя полученные константы сополимеризации r_1 и r_2 и уравнение состава сополимера, была рассчитана количественная зависимость состава сополимера от состава реакционной смеси в начальный момент времени (рис. 3). Полученные кривые соответствуют случаю, когда акрилонитрил более активен, чем винилсиланы в реакции роста цепи с обоими полимерными радикалами.

Выводы

1. Изучена сополимеризация винилтриметилсилана и винилфенилдиметилсилана с акрилонитрилом в присутствии перекиси бензоила.
2. Определены константы сополимеризации: r_1 (акрилонитрил) = 3,85, r_2 (винилтриметилсилан) = 0,08; r_1' (акрилонитрил) = 3,84; r_2' (винилфенилдиметилсилан) = 0,18.
3. Показано, что на относительную активность винилсиланов при радикальной сополимеризации с акрилонитрилом большое влияние оказывает их строение.

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

Поступила в редакцию
11 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Scott, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670, 1959.
2. R. M. Pike, D. L. Baily, J. Polymer Sci., 22, 55, 1956.
3. G. Greber, E. Reese, Makromolek. Chem., 77, 7, 1964.
4. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Докл. АН СССР, 177, 853, 1967.
5. R. Hagel, H. Post, J. Organ. Chem., 17, 1379, 1952.
6. C. Bamford, A. Jenkins, Proc. Roy. Soc., A216, 515, 1953.
7. M. Finemann, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.

RADICAL COPOLYMERIZATION OF VINYLTRIMETHYL (PHENYL)SILANES WITH ACRYLONITRILE

*N. S. Nametkin, I. N. Kozhukhova, S. G. Durgar'yan,
V. G. Filippova*

Summary

Copolymerization of vinyltrimethyl(I)- and vinylphenyldimethylsilane(II) with acrylonitrile (AN) initiated with benzoyl peroxide has been studied in mass and in solution. The reactivity ratios ($r_{1(AN)} = 3,85$, $r_{2(I)} = 0,08$ and $r_{1(AN)} = 3,84$, $r_{2(II)} = 0,18$). The structure of the monomers effects their activity in copolymerization with acrylonitrile.