

УДК 66.095.26:678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ ЛИТИЙЭТИЛА В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ*Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский*

Ранее нами была показана способность винилтриалкил(арил)силанов полимеризоваться под влиянием металлического лития и литийалкилов [1, 2], а также возможность получения по этой схеме высокомолекулярного поливинилтритиометилсилана [3].

В настоящем сообщении приводятся результаты наших дальнейших исследований, направленных на выяснение общих закономерностей и особенностей полимеризации винилтритиометилсилана в присутствии алкиллитиевых инициаторов. В качестве объекта для исследования был выбран простейший и доступный представитель этого класса соединений — винилтритиометилсилан (ВТМС). В качестве растворителя использовали циклогексан, в качестве инициатора — литийэтил.

Вещества, используемые в полимеризации,
и методика эксперимента

ВТМС был получен по описанному ранее методу [4]. Синтезированный ВТМС подвергали двукратной перегонке над металлическим натрием на колонке с отбором средней фракции, кипящей при 54,5°. Очищенный таким образом мономер подвергался обработке LiH, порошком LiC_2H_5 , с последующей переконденсацией в сосуд Шленка, где его хранили в атмосфере сухого и очищенного аргона над металлическим натрием. Чистоту ВТМС контролировали с помощью газо-жидкостной хроматографии на хроматографах GCNT-18 и «Perkin Elmer» F-11 с применением фаз различной полярности (Карбовакс 1540 на тefлоне 10 : 90 и ПФМС-4 — 15% на инженском кирпиче зернения 0,25—0,5 мм) и по физическим константам. Температура колонки хроматографа при проведении анализа составляла 40°, скорость газа-носителя (гелия) — 50 мл/мин. Как показал хроматографический анализ, очищенное описанным выше способом соединение содержало один компонент.

Чистота используемого ВТМС составляла 99,9% (n_{25}^D 1,3875, d_{25}^4 0,6865).

Циклогексан обрабатывали несколькими порциями концентрированной серной кислоты до прекращения ее потемнения. После тщательной промывки водой и сушки хлористым кальцием, пятиокисью фосфора и металлическим натрием растворитель перегоняли на колонке в токе инертного газа. Среднюю фракцию, кипящую при 81°, обрабатывали литийэтилом и хранили в виде раствора с литийэтилом в сосуде Шленка в атмосфере сухого и очищенного аргона. Хроматографический анализ растворителя показал, что очищенный таким образом циклогексан практически не содержит примесей.

Непосредственно перед проведением полимеризации циклогексан и ВТМС подвергали обработке LiC_2H_5 и обезгазиванию на распределительной гребенке вакуум-создающей системы.

Литийэтил синтезировали из металлического лития и бромистого этила в растворе в *n*-пентане по методу Кочешкова [5].

Для проведения полимеризации использовали циклогексановый раствор, приготовленный из свежеперекристаллизованного из *n*-пентана литийэтата. Концентрацию литийорганических соединений определяли ацидометрически [5].

Кинетические исследования процесса полимеризации проводили в условиях вакуума дилатометрическим методом. Обычно объем дилатометра составлял 7,5 мл, диаметр градуированного капилляра 1,8—2 мм. Точность измерения колебания уровня жидкости в дилатометре составляла $\pm 0,005$ мл. Заполнение дилатометра мономером

и растворителем проводили переконденсацией в вакууме ($1 \cdot 10^{-3}$ мм) из градуированных мерников на распределительной гребенке вакуумсоздающей системы. Раствор инициатора известной концентрации дозировали в условиях вакуума в охлажденный жидким азотом дилатометр из сосуда Шленка. Перед заполнением реагентами дилатометр для удаления следов влаги и примесей со стенок тщательно прогревали в течение нескольких часов в вакууме ($1 \cdot 10^{-3}$ мм) при 250 — 300° . После заполнения дилатометра его отпаявали от вакуумной системы и помещали в термостат. Температуру в термостате регулировали с точностью $\pm 0,05^\circ$.

В конце опыта для определения выхода полимера дилатометр вскрывали, содержимое количественно переносили в чашку Петри и высушивали вначале на воздухе, а затем в вакууме до постоянного веса.

Результаты и их обсуждение

Результаты некоторых опытов по полимеризации ВТМС, инициированной литийэтилом, приведены в таблице, а характерные кинетические кривые полимеризации ВТМС — на рис. 1.

Полимеризация ВТМС, инициированная литийэтилом в растворе в циклогексане, протекает в гомогенных условиях с умеренной скоростью и ха-

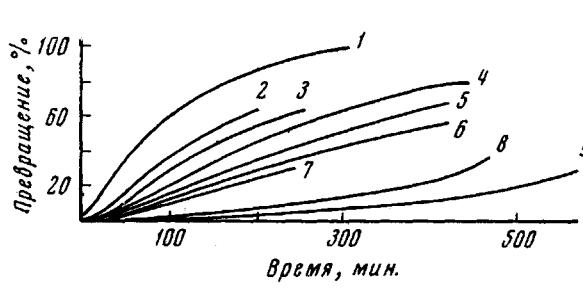


Рис. 1

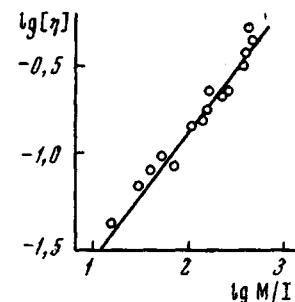


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации ВТМС в растворе в циклогексане при 25° под влиянием литийэтила. Исходная концентрация мономера $1,4$ моль/л (1—8) и $2,08$ моль/л (9)

Исходная концентрация литийэтила (моль/л): 1 — 0,0045; 2 — 0,006; 3 — 0,009; 4 — 0,01; 5 — 0,014; 6 — 0,015; 7 — 0,025; 8 — 0,027; 9 — 0,027

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости полимера от исходного мольного соотношения мономера и инициатора при полимеризации ВТМС в растворе в циклогексане под влиянием литийэтила при 25°

рактеризуется S-образными кинетическими кривыми с отчетливыми индукционными периодами.

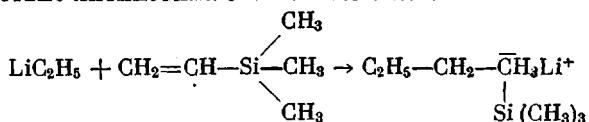
Наличие заметного индукционного периода и S-образность кинетических кривых, вероятно, свидетельствуют о медленном взаимодействии ВТМС с литийэтилом и значительно более быстром росте цепей поливинилтриметилсилана (ПВТМС).

Полимеризация ВТМС в растворе в циклогексане, инициированная LiC_2H_5 при 25°

Концентрация, моль/л	Выход, вес. %	[η] (25°, циклогексан)	w , моль/л·мин	Концентрация, моль/л		Выход, вес. %	[η] (25°, циклогексан)	w , моль/л·мин
				моно-мера	LiC_2H_5			
1,4	0,0045	100	0,303	0,00147	1,4	0,020	100	0,050
1,4	0,006	100	0,214	0,00182	1,4	0,0225	100	0,087
1,4	0,009	100	0,175	0,00201	1,4	0,027	100	0,100
1,4	0,010	100	0,155	0,00269	0,85	0,027	100	—
1,4	0,012	100	—	0,0030	2,04	0,027	100	—
1,4	0,015	100	0,013	0,0035				0,0142

Изучение расхода литийэтила в процессе полимеризации ВТМС в растворе в циклогексане [6] показало, что по мере протекания полимеризации количество исходного литийэтила непрерывно уменьшается.

Взаимодействие литийэтила с ВТМС по схеме

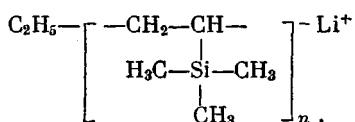


является, вероятно, актом инициирования реакции полимеризации. На возможность такого рода взаимодействия ВТМС с литийалкилами указывали Кассон и Брукс, изучавшие присоединение литийорганических реагентов к винилсиланам [7, 8].

Полимеризация ВТМС в растворе в циклогексане продолжается без обрыва до полного израсходования мономера; при этом молекулярный вес непрерывно возрастает с конверсией, и значение характеристической вязкости находится в зависимости от соотношения M / I , где M — количество заполимеризованного мономера в молях, I — количество инициатора в молях.

На рис. 2 в логарифмических координатах приведена зависимость изменения характеристической вязкости ПВТМС с изменением соотношения взятых в реакцию мономера и инициатора (M/I), а на рис. 3 — зависимость изменения молекулярного веса с глубиной превращения.

Факты протекания процесса полимеризации ВТМС до полного исчерпания мономера, увеличение молекулярного веса ПВТМС в ходе полимеризации, а также пропорциональность между исходным соотношением M/I и характеристической вязкостью образующегося полимера свидетельствуют о протекании полимеризации через устойчивые, способные к самостоятельному существованию литийполикремнийуглеводородные «живущие» полимеры типа:



т. е. по так называемому механизму «живых цепей» [9].

На рис. 4, а приведена зависимость скорости полимеризации ВТМС от концентрации мономера в интервалах от 0,8 до 2 моль/л при 25° и исходной концентрации инициатора 0,009 моль/л. Согласно этой зависимости скорость полимеризации ВТМС в приведенных условиях пропорциональна концентрации мономера, т. е. реакция имеет первый порядок по мономеру.

На рис. 4, б приведена зависимость скорости полимеризации ВТМС от квадрата концентраций мономера при концентрации инициатора 0,027 моль/л. Эта зависимость свидетельствует о том, что в области относительно высоких концентраций литийэтила (0,027 моль/л) и в интервале концентраций мономера от 0,8 до 2,04 моль/л реакция полимеризации ВТМС имеет второй порядок по мономеру.

Различный порядок скорости полимеризации по мономеру для областей с различной концентрацией инициатора, вероятно, связан с влиянием

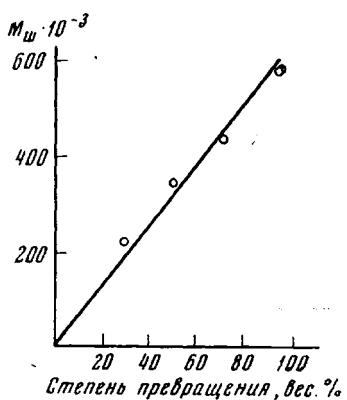


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера от конверсии при полимеризации BTMC в растворе в циклогексане под влиянием литийтила при 25°. Концентрация $(CH_3)_3SiCH=CH_2$ — 3 моль/л, концентрация LiC_2H_5 — 0,0045 моль/л

стадии инициирования на скорость полимеризации, особенно значительным в случае высоких концентраций литийэтила.

Зависимость скорости полимеризации ВТМС при постоянных температуре и концентрации мономера от концентрации литийэтила исследовали в диапазоне концентраций исходного литийэтила от 0,002 до 0,006 моль/л. Эта зависимость представлена на рис. 4, а. При малых концентрациях литийэтила скорость полимеризации ВТМС возрастает с ростом концентрации исходного литийорганического соединения, однако зависимость скорости полимеризации от концентрации литийэтила отклоняется от прямой пропорциональности.

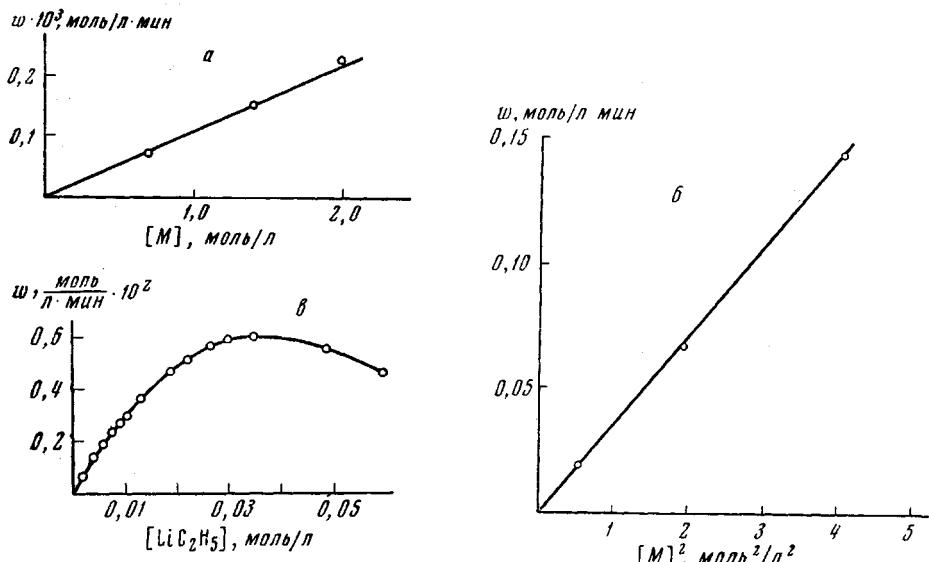


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ВТМС:

а — от концентрации мономера в циклогексане при полимеризации под влиянием литийэтила при 25°. Концентрация LiC_2H_5 — 0,009 моль/л; б — от квадрата концентрации мономера в циклогексане при полимеризации под влиянием литийэтила при 25°. Концентрация LiC_2H_5 — 0,027 моль/л; в — от исходной концентрации литийэтила при полимеризации ВТМС в растворе в циклогексане при 25°. Концентрация $(CH_3)_3SiCH=CH_2$ — 1,4 моль/л

Возрастание скорости полимеризации наблюдается до концентраций литийэтила, равной 0,027—0,028 моль/л. В области концентраций инициатора от 0,03 до 0,04 моль/л скорость полимеризации практически не меняется с увеличением концентрации инициатора, а при дальнейшем увеличении концентрации инициатора — понижается.

Отклонение зависимости скорости полимеризации — исходная концентрация инициатора от линейной, а также отсутствие зависимости скорости полимеризации выше определенного значения концентрации литийорганического соединения наблюдали при полимеризации стирола, изопрена и бутадиена в присутствии литийорганических соединений в углеводородной среде [10—14].

Как и в случае углеводородных мономеров, сложная зависимость скорости полимеризации ВТМС от исходной концентрации литийэтила связана, вероятно, с хорошо известным фактом существования литийорганических соединений в углеводородной среде в ассоциированной форме [15—18] и может быть объяснена изменением активности литийорганических соединений с изменением степени их ассоциации. Следовательно, концентрация активных центров будет определяться характером диссоциации имеющихся в системе ассоциированных литийорганических соединений.

Рассмотрение закономерностей полимеризации ВТМС в растворе в циклогексане, инициированной литийэтилом, позволяет сделать вывод о том,

что процесс полимеризации винилсиланов имеет те же основные черты, что и полимеризация углеводородных мономеров по так называемой «анионной» схеме.

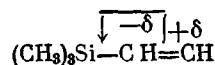
Следует указать, что углеводородный аналог ВТМС 3,3-диметилбутен-1(неогексан) ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$) почти инертен к металлоорганическим катализаторам [19] и полимеризуется преимущественно по катионному механизму.

В соответствии с нашими данными, а также данными Каназаши [20], ВТМС по катионной схеме не полимеризуется.

Как известно, избирательная способность мономеров к полимеризации по одному из двух ионных механизмов связана с характером распределения электронной плотности у двойной связи. Полимеризация по анионной схеме характерна для несимметрично замещенных олефинов с заместителем, понижающим электронную плотность у двойной связи, а по катионной имеют большую склонность полимеризоваться мономеры, отличающиеся повышенной плотностью электронов у двойной связи, т. е. содержащие электронодонорный заместитель.

Группа $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ — обладает положительным индуктивным эффектом. На основании простого индуктивного эффекта $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -группы (где $\text{M} = \text{C}, \text{Si}$) электронодонорные свойства этой группы в соединении $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{M}(\text{CH}_3)_3$ должны усиливаться при замене углерода на кремний вследствие большей электроноположительности последнего [21].

Поведение соединений $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ в реакциях ионной полимеризации указывает на то, что в ВТМС существует иное распределение электронной плотности у двойной связи, чем в неогексане, а именно $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -группа обладает не только $+I$ -эффектом, но и проявляет некоторые электроноакцепторные свойства, влияние которых приводит к поляризации кратной связи в ВТМС следующим образом:



Механизм электронных смещений в молекуле винилсилана, приводящий к такого рода распределению электронной плотности у двойной связи, вероятно, связан с возможностью взаимодействия π -электронов винильной группы с вакантными $3d$ -орбитами атома кремния.

Выходы

1. Изучены некоторые кинетические закономерности полимеризации винилтриметилсилана в растворе в циклогексане в присутствии литийэтила.

2. Показано, что полимеризация винилтриметилсилана в растворе в циклогексане под влиянием литийэтила протекает до полного израсходования мономера, молекулярный вес непрерывно увеличивается с конверсией мономера, характеристическая вязкость полученных полимеров находится в зависимости от соотношения концентраций мономера и инициатора. Установленные закономерности указывают на протекание полимеризации по так называемому механизму «живых цепей».

3. Высказано предположение, что склонность винилтриметилсилана к полимеризации в присутствии алкиллитиевых инициаторов вызвана благоприятной асимметрией двойной связи, обусловленной влиянием атома кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Цю Сяо-пей, С. Г. Дургарьян, Н. А. Кузьмина, Авт. свид. СССР 162531, 1962; Бюл. изобретений, 1964, № 10; Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, С. Г. Дургарьян, J. Polymer Sci., C4, 1053, 1964.
2. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., 7, 185, 1965.
3. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР, 166, 1118, 1966.
4. R. Nagel, H. Post, J. Organ. Chem., 17, 1379, 1952.
5. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Ж. общ. химии, 23, 392, 1953.
6. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. И. Коников, В. С. Хотимский, Докл. АН СССР, 185, 366, 1969.
7. L. F. Cason, H. B. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 74, 482, 1952.
8. L. F. Cason, H. B. Brooks, J. Organ. Chem., 19, 1278, 1954.
9. M. Szwarc, Nature, 178, 1168, 1956; R. Waack, A. Rembaum, I. P. Coombes, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2026, 1957; M. Szwarc, M. Levi, R. Milkovich, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656, 1956.
10. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1082, 1960; Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 139, 899, 1961.
11. F. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1345, 1959.
12. D. Worsfold, S. Bawater, Canad. J. Chem., 38, 1891, 1960.
13. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л.Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
14. M. Morton, E. Bostick, R. Livigni, Rubber and Plast. Age, 42, 396, 1961.
15. F. Hein, H. Schramm, Z. phys. chem., 151, 234, 1930.
16. M. T. Rogers, T. L. Brown, J. Phys. Chem., 61, 366, 1957.
17. T. L. Brown, M. T. Rogers, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1859, 1957.
18. Л. И. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, 143, 137, 1962.
19. K. Dunham, J. Polymer Sci., A1, 751, 1963.
20. M. Kapazashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 44, 1955.
21. Л. Полинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 67.

POLYMERIZATION OF VINYLTRIMETHYLSILANE CAUSED BY ETHYLLITHIUM IN HYDROCARBON MEDIUM

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

Summary

Polymerization behaviour of vinyltrimethylsilane in presence of ethyllithium in cyclohexane solutions indicate that the reaction proceeds through «living chains». Polymerizability of vinyltrimethylsiloxane under these conditions is explained with favourable asymmetry of double bond due to effect of silicon atom.