

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) ХІІІ

СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 3

УДК 678.86:541.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛТРИМЕТИЛГЕРМАНА, ИНИЦИРОВАННАЯ ЛИТИЙАЛКИЛАМИ

*Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Л. И. Тихонова,
В. Г. Филиппова*

Изучение реакции нуклеофильного присоединения бутиллития к винил-производным германия показало, что винилтритиметилгерман близок по своей реакционной способности к винилтритиметилсилану [1]. Учитывая этот факт, а также высокую активность в анионных процессах аналогичного по строению винилтритиметилсилана [2], представляло интерес изучить полимеризацию винилтритиметилгермана с целью оценки реакционной способности подобных по структуре винильных соединений IVб группы таблицы Менделеева, выяснения общих закономерностей и особенностей полимеризации этого мономера, а также получить некоторые представления о свойствах поливинилтритиметилгермана.

Экспериментальная часть

Винилтритиметилгерман был получен по методу [3]. Синтезированный мономер подвергали трехкратной перегонке над металлическим натрием на колонке и отбирали фракцию с т. кип. 70,6°. Очищенный таким образом мономер перед полимеризацией подвергали обработке гидридом лития и порошком этиллития с последующей переконденсацией в ампулу, где проводили полимеризацию. Чистоту винилтритиметилгермана контролировали с помощью газо-жидкостной хроматографии на хроматографе ССНТ-18 с применением фазы 15% ПФМС на инзенском кирпиче зернения 0,25—0,5 мм, а также по физическим константам (n_D^{20} 1,4157, d_4^{20} 0,9976). Температура колонки хроматографа составляла 60°, скорость газа-носителя (гелия) — 50 мл/мин. Анализ показал, что очищенный таким образом мономер является хроматографически чистым.

В качестве растворителя использовали хроматографически чистый гептан [4].

Литийалкилы синтезировали из металлического лития и бромистого алкила в растворе гептана по методу Кочешкова [5].

Кинетические исследования процесса полимеризации проводили дилатометрическим методом (предварительная «тренировка» дилатометра до 10^{-3} мм). Заполнение дилатометра, снабженного мешалкой, предварительно дегазированными мономером и растворителем, проводили переконденсацией в вакууме из градуированных мерников на распределительной гребенке вакуумсоздающей системы. Раствор инициатора известной концентрации дозировали в охлажденный жидким азотом дилатометр из бюретки. Затем дилатометр отпаивали и помещали в термостат, установленный на магнитной мешалке, обеспечивающей перемешивание реакционной смеси в дилатометре. В конце опыта для выделения полученного полимера дилатометр вскрывали и раствор выливали в метanol. Полимер отделяли и высушивали до постоянного веса.

Результаты и их обсуждение

Полимеризацию винилтритиметилгермана проводили в растворе гептана при 35—45°. Концентрация бутиллития составляла 0,003—0,05 моль/л, мономера — 1—3,4 моль/л.

Результаты некоторых опытов по полимеризации винилтритиметилгермана, инициированной *n*-бутиллитием, приведены в таблице.

Как видно из таблицы, выходы продуктов реакции полимеризации возрастают с увеличением концентрации инициатора. Полимеризация протекает медленно. Так, за 1150 час. при концентрации винилтриметилгермана 3,4 моль/л и инициатора 0,01 моль/л наблюдалась только 57%-ная конверсия мономера. При этом молекулярные веса полученных полимеров не превышают нескольких десятков тысяч.

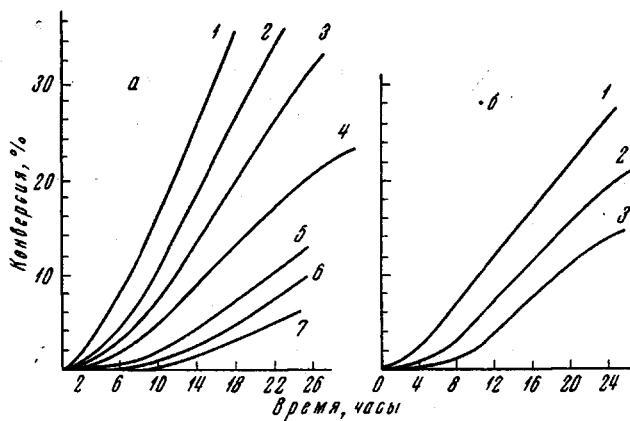


Рис. 1. Кинетика полимеризации винилтриметилгермана под влиянием *n*-бутиллития в гептане при 35°:

а: концентрация мономера 2 моль/л, концентрация *n*-бутиллития (моль/л): 1 — 0,05; 2 — 0,035; 3 — 0,02; 4 — 0,01; 5 — 0,007; 6 — 0,005; 7 — 0,003; б: концентрация *n*-бутиллития 0,01 моль/л, исходная концентрация мономера: 1 — 3,4; 2 — 2,0; 3 — 1,0 моль/л

Кинетические кривые, характерные для полимеризации винилтриметилгермана, приведены на рис. 1. Полимеризация винилтриметилгермана проходит в гомогенных условиях с небольшой скоростью и сопровождается появлением слабо-желтой окраски. Кинетические кривые обладают ясно выраженным индукционным периодом. Интересно отметить, что индуци-

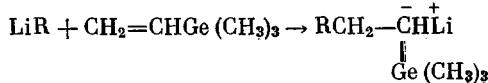
Полимеризация винилтриметилгермана в растворе в гептане, инициированная литийалкилами

Концентрация, моль/л		Темпера- тура, °С	Продолжи- тельность полимериза- ции, часы	Выход полими- ра, %	[η], дл/г
<i>n</i> -бутил- литий	мономера				
0,050	2,0	35	26	54,0	0,11
0,035	2,0	35	22	34,0	0,08
0,020	2,0	35	26	32,8	0,10
0,010	2,0	35	24	29,0	—
0,010	2,0	35	1200	54,5	0,13
0,007	2,0	35	24	12,0	—
0,005	2,0	35	26	9,5	0,06
0,003	2,0	35	24	6,0	—
0,010	1,0	35	25	14,4	0,08
0,010	3,4	35	1150	57,0	0,11
мол. вес 38700 (эбулиоскопически)					
0,010	2,0	40	24	27,0	0,09
0,010	2,0	45	700	52,5	0,14
0,010 *	2,0	35	500	39,0	0,09
0,105	2,0	35	1200	90,0 мол. вес 2750 (криоскопически)	

* Вторичный бутиллитий.

онный период практически не наблюдается в присутствии вторичного бутиллития (рис. 2). Это указывает на то, что скорость взаимодействия винилтритметилгермана с вторичным бутиллитием (реакция инициирования) намного больше, чем с *n*-бутиллитием.

Взаимодействие бутиллития с винилтритметилгерманом по схеме



является, вероятно, инициированием реакции полимеризации. На возможность такого рода взаимодействия винилгерманов с литийорганическими соединениями указывали Сейферт и Винер, изучавшие присоединение фениллития к трифенилвинилгерману [6].

Зависимость скорости полимеризации винилтритметилгермана от концентрации мономера и инициатора изучали на стационарном участке кинетических кривых, соответствующих 5—15 %-ной конверсии мономера. На рис. 3, а приведена зависимость скорости полимеризации винилтритметилгермана от концентрации мономера при исходной концентрации инициатора 0,01 моль/л. Согласно этой зависимости, скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера в первой степени.

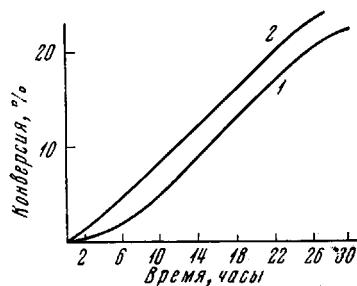


Рис. 2. Кинетика полимеризации винилтритметилгермана, инициированной *n*-бутиллитием (1) и вторичным бутиллитием (2) в гептане при 35°. Исходная концентрация мономера 2 моль/л, концентрация инициатора 0,01 моль/л

винилтритметилгермана пропорциональна концентрации инициатора в степени $1/2$ (рис. 3, б).

На основании полученных экспериментальных данных скорость полимеризации винилтритметилгермана после некоторого начального периода описывается уравнением

$$w = k[M][n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}]^{1/2}$$

Отклонение от прямой пропорциональности зависимости скорости полимеризации — концентрация исходного инициатора наблюдается и при полимеризации углеводородных мономеров в присутствии литийалкилов в углеводородной среде [6—8]. Эта аномальная зависимость объясняется, вероятно, специфической особенностью литийорганических соединений образовывать ассоциаты различного строения, рост полимерных цепей на которых протекает с существенно меньшими скоростями, чем на неассоциированных активных центрах [8]. Половинный порядок реакции по инициатору свидетельствует о том, что степень ассоциации поливинилтритметилгермилевых цепей, содержащих литий, так же как и в случае винилтритметилсилоана, равна двум.

Экспериментально определенные константы скорости полимеризации винилтритметилгермана, приведенные ниже, являются сложными величинами, включающими константы равновесия ассоциации и диссоциации литийорганических соединений:

Температура, °С	35	40	45
$k, \text{л}^{1/2}\text{моль}^{-1/2}\text{мин}^{-1}$	0,00175	0,00228	0,00339

Из температурной зависимости наблюдаемых констант скорости полимеризации была вычислена энергия активации, оказавшаяся для полимеризации винилтриметилгермана в системе *n*-бутиллитий — гептан равной 14,4 ккал/моль. Эта величина, по-видимому, равна $E_p + Q / 2$ (E_p — энергия активации реакции роста цепи, Q — тепловой эффект реакции ассоциации живущих концов).

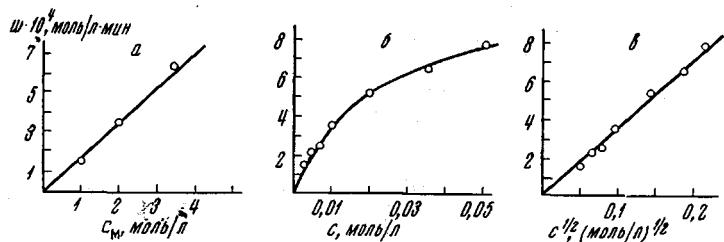


Рис. 3. Зависимость скорости реакции полимеризации винилтриметилгермана при 35° от концентрации мономера (a) и *n*-бутиллития (б, в):

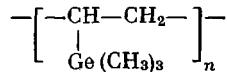
a — концентрация *n*-бутиллития 0,01 моль/л; б, в — исходная концентрация мономера 2 моль/л

При сравнении полученных величин констант скорости полимеризации винилтриметилгермана с аналогичными константами для винилтриметилсиана видно, что полимеризация последнего идет в 25 раз быстрее, чем полимеризация винилтриметилгермана.

Следует отметить, что при полимеризации винилтриметилгермана не удается достигнуть 100 %-ного превращения мономера в полимер. Например, при концентрации инициатора 0,01 моль/л и концентрации мономера 2,0 моль/л за 1200 час. достигается лишь 54,5 %-ный выход полимера (таблица).

По-видимому, реакция роста цепи осложняется дезактивацией активных центров. Реакцией дезактивации может быть реакция отщепления гидрид-иона с конца растущей цепи. Протекание такой реакции было отмечено Шварцем с сотр. [9], а также Медведевым и Гантмахер [10], которые показали, что в полярных и неполярных средах происходит превращение «живых» цепей полистирола в неактивную форму. Эта реакция, очевидно, имеет место и в случае полимеризации винилтриметилгермана на литий-алкилах, так как в полимере были обнаружены двойные связи типа $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ [11]. Изучение ИК-спектров показало наличие полосы поглощения 998 см⁻¹, характерной для неплоских деформационных колебаний С—Н при кратной С=С-связи. Кроме того, присутствие двойных связей в полимерной цепи было подтверждено бромированием образцов поливинилтриметилгермана. Следует отметить, что наличие двойных связей в полимере винилтриметилгермана (концентрация мономера 2 моль/л, концентрация инициатора 0,02 моль/л, время полимеризации 1000 час.) бромное число оказалось равным 2,53, что соответствует 0,41 % двойных связей в полимере (расчетное содержание кратных связей на дезактивированный литийполивинилтриметилгерман 0,44 %).

Полимеризация винилтриметилгермана протекает по кратной связи винильной группы с образованием полимера следующего строения:



Такая структура полученного полимера согласуется с данными элементарного анализа и ИК-спектроскопии. Наличие связи Ge—C подтверждается присутствием в спектре полос поглощения 820 и 1235 см⁻¹; ИК-спектры также содержат полосы, относящиеся к CH₃-группам (2920 и 2980 см⁻¹).

Аналогичное строение поливинилтриэтилгермана было показано в работе [12].

Поливинилtrimетилгерман представляет собой белое порошкообразное вещество, хорошо растворимое в целом ряде органических растворителей (гептан, циклогексан, бензол, хлороформ и др.). По данным рентгеноструктурного анализа, полимер является аморфным.

Температура стеклования поливинилtrimетилгермана с мол. весом ~ 40 000, определенная по термомеханической кривой, составила 190°.

Термическую стабильность поливинилtrimетилгермана оценивали методом совмещенного дифференциального-термического анализа и термогравиметрии. Результаты термического испытания полимера показали, что его деструкция на воздухе начинается при 230°.

Нами было установлено, что при этой температуре поливинилtrimетилгерман в вакууме начинает распадаться с образованием мономера. Незначительный экзо-эффект, фиксируемый на кривой ДТА полимера в области 260°, является, по-видимому, результатом наложения эффекта деполимеризации и окислительных процессов в полимере.

Выводы

1. Изучена полимеризация винилtrimетилгермана в присутствии литий-алкилов. Найдена зависимость скорости полимеризации винилtrimетилгермана от концентрации мономера и инициатора.

2. Показано, что реакция роста цепи поливинилtrimетилгермана осложнена изомеризацией активных центров.

3. Изучены растворимость, термическая стабильность и термомеханические свойства поливинилtrimетилгермана.

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

Поступила в редакцию
12 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Л. И. Тихонова, Н. В. Ушаков, М. В. Позднякова, Докл. АН СССР, 181, 1138, 1968.
2. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., А11, 2067, 1969.
3. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Л. И. Тихонова, Докл. АН СССР, 172, 615, 1967.
4. В. Г. Филиппова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1727.
5. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Ж. общ. химии, 29, 392, 1953.
6. D. Seyfert, M. A. Weinig, J. Amer. Chem. Soc., 84, 351, 1962.
7. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1082, 1960.
8. F. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1345, 1959.
9. G. Sparach, M. Levy, M. Szwarc, J. Chem. Soc., 1962, 361.
10. Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б11, 556, 1969.
11. Л. И. Тихонова, Диссертация, 1969.
12. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, С. Л. Давыдова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1890, 1966.

POLYMERIZATION OF VINYLTRIMETHYLGEMANIUM INITIATED BY LITHIUM ALKYLATES

N. S. Nametkin, S. G. Durgaryan, L. I. Tikhonova, V. G. Philippova

Summary

Vinyltrimethylgermanium was polymerized in the presence of *n*-Lithium Butylate. The reaction was carried out in heptane in a temperature range between 35–45°, the concentration of lithium butylate was between 0,003–0,05 mole/l; the concentration of the monomer was between 1–3,4 mole/l. A dependence of the rate of vinyltrimethylgermanium polymerization on the monomer and initiator concentration was found. It was shown that chain propagation of polyvinyltrimethylgermanium was accompanied by the isomerization of propagating centers. Several properties of polyvinyltrimethylgermanium (solubility, thermostability, thermomechanical properties and others) were studied.