

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1974

Том (4) XVI

№ 1

УДК 541.64:547.398

БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА
С ВИНИЛТРИАЛКИЛ(АРИЛ)СИЛАНАМИ

Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, И. Н. Кожухова,
В. Г. Филиппова

Исследована сополимеризация акрилонитрила и винилпроизводных кремния по анионному механизму в присутствии *n*-бутиллития. Показано, что литий-инициированная сополимеризация рассматриваемых мономеров не приводит к образованию статистических сополимеров.

Получены блок-сополимеры винилтриметил(фенил)силанов с акрилонитрилом типа А – В с различными длинами блоков по механизму «живых» цепей. Первую стадию синтеза блок-сополимеров – полимеризацию винилтриметил(фенил)силана на *n*-бутиллитии – проводили в растворе в гептане при 20°; вторую стадию – полимеризацию акрилонитрила на «живых» полимерных анионах винилтриорганосиланов – при 0°.

Известно, что радикальная сополимеризация акрилонитрила (АН) с винилтриалкил(арил)силанами приводит к образованию сополимеров [1, 2], хотя винилтриорганосиланы по радикальному механизму полимеризуются с трудом с образованием лишь низкомолекулярных олигомеров.

Несмотря на то, что полимеризация винилтриалкил(арил)силанов на алкилах лития протекает очень легко с образованием высокомолекулярных продуктов [3], вряд ли можно ожидать образования статистических сополимеров их с АН по анионному механизму вследствие большой разницы в электроотрицательности данных мономеров.

Однако, возможность образования блок-сополимеров при этом, по-видимому, не исключается, так как «живые» цепи поливинилтриметил(фенил)силана (ПВТМ(Ф)С) легко присоединяют стирол и диеновые мономеры [4, 5], менее активные в анионной полимеризации, чем АН.

Учитывая это, представляло интерес проверить высказанные предположения на мономерных парах винилтриметилсилан (ВТМС) – АН и винилфенилдиметилсилан (ВФДМС) – АН, осуществляя их сополимеризацию на *n*-бутиллитии.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка мономеров и растворителей аналогичны описанным ранее [2]. Сополимеризацию ВТМ(Ф)С с АН проводили в эвакуированных (10^{-3} тор) запаянных стеклянных ампулах с двумя отводами, к одному из которых присоединяли бюретку с инициатором, а другой – к вакуумной системе. После вакуумирования ампулы в нее переконденсировали из градуированных мерников предварительно дегазированные мономеры и растворитель, а затем вводили инициатор и ампулы отпаявали. Концентрация *n*-бутиллития во всех опытах составляла 0,01 моль/л, концентрация мономеров 4,0 моль/л, температура 20°.

Синтез блок-сополимеров проводили в вакуумированной до 10^{-3} тор ампуле, разделенной на две части стеклянной тонкой перегородкой. Обе части ампулы были снабжены отводами, с помощью которых верхнюю или нижнюю часть ампулы соединяли с вакуумной линией. В нижней части ампулы проводили гомополимеризацию ВТМ(Ф)С по методике, описанной в работе [3]. Концентрация инициатора составляла 0,005–0,01 моль/л, концентрация мономера 2,0–3,5 моль/л, температура 20°. В верхнюю часть ампулы переконденсировали из градуированных мерников требуемые количества АН и растворителя, предварительно дегазированных и высущенных

над гидридом кальция. Вторую стадию — полимеризацию АН на «живом» ПВТМ(Ф)С проводили при 0°, для чего ампулу помещали в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью и выдерживали в течение 1 часа. Затем, разбив тонкую стеклянную мембранию бойком, добавляли раствор АН в гептане или в толуоле к раствору ПВТМ(Ф)С. Время полимеризации варьировали от 1 до 5 час.

Полученные полимеры осаждали метанолом, подкисленным HCl, отфильтровывали, промывали на фильтре чистым метанолом и сушили до постоянного веса. Состав полученных продуктов определяли по содержанию в них кремния и азота или по общей конверсии мономеров, так как степень превращения ВТМ(Ф)С была известна из контрольного опыта.

Продукты полимеризации экстрагировали горячим циклогексаном в аппарате Сокслета для удаления гомополимера ВТМ(Ф)С. Нерастворимый в циклогексане остаток представлял собой блок-сополимер ВТМ(Ф)С с АН.

Результаты и их обсуждение

Попытка совместной полимеризации АН с ВТМ(Ф)С, как и предполагалось, не привела к желаемым результатам. При любых исходных соотношениях мономеров кремния в полученном полимере обнаружено не было. По-видимому, карбанион АН недостаточно основан, чтобы вызвать полимеризацию ВТМ(Ф)С.

Однако обратное явление — присоединение АН к карбанионам винилтриметил(фенил)силина — имеет место. Так, при добавлении к «живому» ПВТМ(Ф)С АН происходит быстрая полимеризация последнего. Полимеризация АН на непрореагировавшем *n*-бутиллитии была исключена, так как предварительно контрольными опытами убеждались в том, что оцененное хроматографически количество свободного бутана после разложения раствора ПВТМ(Ф)С метанолом не превышало количества свободного бутана, растворенного в бутиллитии до начала полимеризации.

Следовательно в такой паре, как ВТМ(Ф)С (M_1) — АН (M_2), где возможна только реакция между $\sim M_1^-$ и M_2 , но не между $\sim M_2^-$ и M_1 , на алкилах лития может быть получен лишь блок-сополимер, состоящий из двух блоков.

Результаты некоторых опытов по блок-сополимеризации ВТМ(Ф)С с АН представлены в табл. 1 и 2.

Синтез «живого» ПВТМ(Ф)С проводили в растворе в гептане или в циклогексане в присутствии *n*-бутиллития. Длины последовательностей поливинилтриорганосиленов варьировали, изменения соотношение мономер : инициатор. Молекулярный вес блоков ПВТМ(Ф)С, определенный осмометрически, колебался от 23 000 до 72 000. Полимеризацию АН, инициированную полимерными анионами ВТМ(Ф)С, проводили при 0° во избежание побочных реакций в гептане или в толуоле. Полимеризация начиналась не-

Таблица 1
Блок-сополимеризация ВТМС и АН
(Продолжительность полимеризации АН 5 час.)

Условия синтеза блок-сополимеров при полимеризации					Экстракция продуктов блок-сополимеризации					
ВТМС	АН	ВТМС в исходном образце, мол. %	фракция, растворимая в циклогексане	ВТМС в нерастворимом остатке, мол. %						
				[ВТМС]	[BuLi]	конверсия, %	[АН], моль/л	конверсия, %		
мол./л		мол. %								
3,5	0,005	50,0	0,6	67,0	70,0		76,0		96,0	17,0
3,5	0,005	56,0	1,8	25,8	65,6		70,0		96,2	20,0
3,0	0,010	65,0	0,6	92,0	68,0		80,0		90,0	18,5
3,0	0,009	83,0	1,8	52,0	63,0		65,0		92,3	22,0
2,3	0,013	70,0	0,9	100,0	68,0		79,0		87,5	18,0
2,0	0,010	65,0	1,2	92,0	65,0		71,0		88,5	18,5

Таблица 2

Блок-сополимеризация ВФДМС и АН

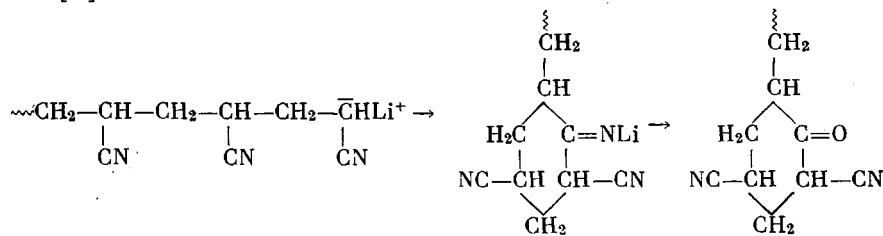
([ВФДМС] = 2,0 моль/л; 22°; растворитель — циклогексан, продолжительность полимеризации АН 1 час)

Условия синтеза блок-сополимеров				Экстракция продуктов блок-сополимеризации			
ВФДМС		АН		ВФДМС в исходном образце, мол. %	фракция, растворимая в циклогексане		ВФДМС в нерастворимом остатке, мол. %
[BuLi], моль/л	конверсия, %	АН, моль/л	конверсия, %		выход, %	ВФДМС, мол. %	
0,005	77,3	1,5	97,0	54,5	61,0	94,0	20,0
0,005	76,0	2,0	75,0	51,5	60,0	81,0	24,8
0,013	94,0	1,5	100,0	48,2	53,0	94,0	24,8
0,012	98,0	2,0	80,0	43,3	50,0	94,0	18,2
0,010	96,0	3,0	60,0	39,0	38,0	90,0	22,5
0,010	65,0	1,8	90,0	41,0	64,0	94,0	12,8

медленно после добавления АН, и реакционная среда быстро становилась гетерогенной, что связано с нерастворимостью образующегося блок-сополимера в реакционной среде. Конверсия АН (25—100%) зависела в основном от двух факторов: концентрации АН и концентрации инициатора, которыми определяется вязкость полимеризационной среды. Степень превращения АН обычно падала с повышением концентрации его в системе и с уменьшением концентрации *n*-бутиллития, т. е. с возрастанием вязкости полимеризационной среды. По-видимому, вторая, гетерогенная стадия процесса — образование блока ПАН — контролируется диффузией. Полимеризация акрилонитрила прекращается в этих условиях до полного исчерпания мономера из-за желатинизации системы.

В результате экстракции продуктов сополимеризации циклогексаном были получены две фракции: гомополимер ВТМ(Ф)С и блок-сополимер. Каждую фракцию анализировали на содержание азота и кремния. Как видно из данных табл. 1, 2, во всех опытах выход полимеров, растворимых в циклогексане, был высоким и колебался в пределах 38—80 вес. %. Это является, вероятно, следствием низкой эффективности инициирования в результате протекания побочных реакций между макромолекулярным анионом и АН [6].

Анализ ПВТМ(Ф)С, осажденного в виде первой фракции, показал, что в нем содержится небольшое количество ПАН (4–19 мол. %). По-видимому, «живые» цепи ПВТМ(Ф)С успевают присоединить лишь несколько молекул АН, а затем наступает обрыв цепи. Изучение гомополимеризации АН показало, что обрыв наступает в результате циклизации, протекающей по схеме [7]



Указанный механизм обрыва подтверждается наличием в ИК-спектре первой фракции полосы поглощения 1720 см^{-1} , соответствующей карбонильной группе.

Вторая фракция, нерастворимая в горячем циклогексане, представляет собой блок-сополимер. Полученные блок-сополимеры нерастворимы ни в одном из углеводородных растворителей, а в ДМФА образуют мутные

растворы. Это является следствием того, что растворители, хорошо растворяющие ПВТМ(Ф)С, являются осадителями для ПАН, и наоборот.

При отсутствии в полимеризационной системе свободного инициатора возможность образования гомополимера АН в процессе блок-сополимеризации по механизму «живых» цепей маловероятна. В работах, в которых использовали методы измерения осмотического давления [8] и турбидиметрического титрования [9] были приведены экспериментальные доказательства отсутствия гомополиакрилонитрила. В нашем случае доказать экспериментально отсутствие гомополимера АН, к сожалению, не удалось, так как проблема выделения ПАН осложнена в данном случае двумя факторами: отсутствием общего растворителя и полидисперсностью по составу полученных блок-сополимеров. Последнее обстоятельство является причиной того, что экстракция блок-сополимеров ДМФА хорошо растворяющим ПАН, но не ПВТМ(Ф)С приводила к получению продуктов, содержащих кремний, т. е. проходило разделение по составу.

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

Поступила в редакцию
26 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Scott, C. P. Frice, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2670, 1959.
2. Н. С. Наметкин, И. Н. Кожухова, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Высокомолек. соед., **A11**, 2523, 1969.
3. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР, **166**, 1118, 1966.
4. Н. С. Наметкин, В. Г. Филиппова, С. Г. Дургарьян, Высокомолек. соед., **A10**, 2216, 1968.
5. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Е. В. Соловьев, В. М. Пирятинский, Англ. пат. 1229066, 1971.
6. N. Kawabata, T. Tsugita, Makromolek. Chem., **98**, 262, 1966.
7. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
8. O. Muller, Диссертация, Страсбург, 1967.
9. P. Claes, G. Smets, Makromolek. Chem., **44-46**, 212, 1961.