

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 6

УДК 541.64:547.345

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ НИТРИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С ВИНИЛТРИАЛКИЛ(АРИЛ)СИЛАНАМИ

*Н. С. Наметкин, С. Г. Дургараьян, И. Н. Кожухова,
В. Г. Филиппова, Э. Г. Новицкий*

Изучена полимеризация акрилонитрила и метакрилонитрила, инициированная «живыми» цепями поливинилtrimетил(фенил)силана с литиевым противоионом в углеводородной среде. Показано, что степень участия исходных полимерных цепей поливинилтриорганосилана в образовании блок-сополимера возрастает с увеличением концентраций инициатора и нитрильного мономера. Эффективность макроинициатора также зависит от его структуры и природы полярного мономера, возрастаая при переходе от «живых» цепей поливинилtrimетилсилана к поливинилфенилдиметилсилану и от метакрилонитрила к акрилонитрилу.

Известно, что полимеризация полярных мономеров, в частности акрилонитрила (АН) и метакрилонитрила (МАН), инициированная металлалкилами в углеводородной среде, характеризуется низкой степенью использования инициатора (1–5% [1–4]) на образование высокомолекулярных соединений, что обусловлено существованием различных побочных реакций между инициатором и мономером [4], а также дезактивацией инициатора в результате реакции олигомеризации [3]. Использование макроинициаторов, т. е. «живых» полимерных цепей, для полимеризации полярных мономеров приводит к образованию блок-сополимеров, однако в состав блок-сополимера входит лишь часть исходного «живого» полимера, что является, по-видимому, следствием низкой эффективности инициирования в результате протекания указанных побочных реакций.

В работе [5] мы сообщали о синтезе блок-сополимеров винилtrimетил(фенил)силана с АН в присутствии *n*-бутиллития. Настоящая работа является продолжением предыдущего исследования и посвящена изучению влияния различных факторов (концентраций мономера и инициатора, природы инициирующего карбаниона и полярного мономера) на процесс образования блок-сополимеров АН и МАН с винилtrimетилсиланом (ВТМС) и винилфенилдиметилсиланом (ВФДМС).

Очистка и сушка АН и винилтриорганосиланов аналогичны приведенным в [5]. Хроматографически чистый циклогексан, взятый в качестве растворителя, сушили над *n*-бутиллитием. МАН марки х. ч. промывали 1%-ным раствором NaOH, затем водой до нейтральной реакции, сушили над хлористым кальцием, фракционировали при пониженном давлении. Очищенный таким образом МАН хранили над гидридом кальция.

Методика синтеза блок-сополимеров описана в работе [5]. Синтез блок-сополимеров ВТМС или ВФДМС с АН и МАН осуществляли в две стадии. Сначала при 22° проводили полимеризацию винилсилана, инициированную бутиллитием. Концентрация инициатора составляла 0,002–0,03 моль/л, концентрация винилтриорганосилана — 2,0 моль/л; в качестве растворителя использовали циклогексан.

Применяемая нами методика очистки реагентов и проведения полимеризации дает возможность получать литийполивинилтриорганосилановые цепи, более 99% которых являются действительно «живыми», что показано на примере синтеза блок-сополимеров винилtrimетил(фенил)силана и изопрена [6]. Отсутствие гомополимера винилтриорганосилана в суммарных продуктах синтеза служит убедительным доказательством того, что все исходные полимерные цепи участвуют в образовании блок-сополимеров.

К полученным «живым» цепям поливинилtrimетил(фенил)силана при комнатной температуре добавляли раствор нитрильного мономера в циклогексане. Реакция между полярным мономером и полимерными анионами винилтриорганосилана начиналась немедленно, о чём свидетельствовало появление окраски и образование осадка блок-сополимера. Конверсию АН и МАН определяли по общему выходу продуктов синтеза блок-сополимеров, так как степень превращения винилсилана была известна

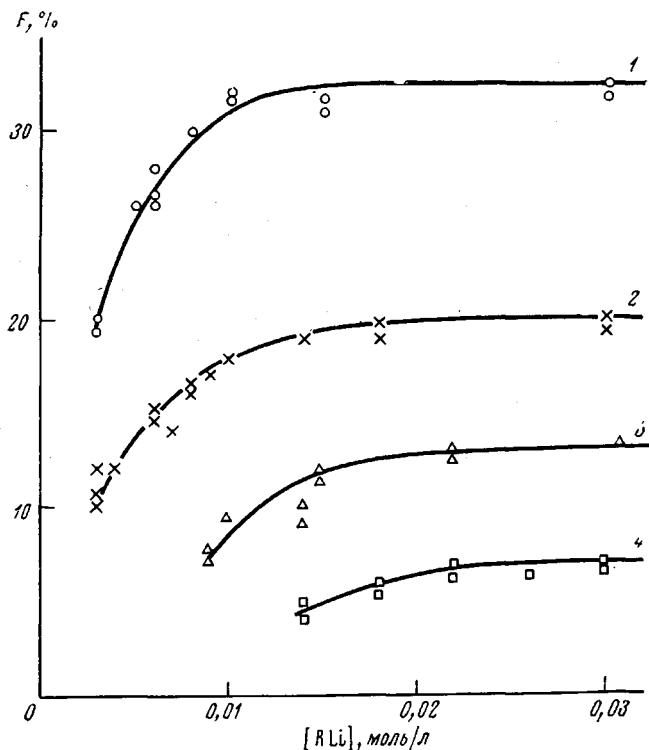


Рис. 1. Зависимость величины F при синтезе блок-сополимеров ВФДМС (1, 3) и ВТМС (2, 4) с АН (1, 2) и МАН (3, 4) от концентрации инициатора при $[АН]=[МАН]=1,8$ моль/л

из отбора пробы непосредственно перед добавлением нитрильного мономера, а также по содержанию кремния и азота в полученном полимере.

Для отделения блок-сополимеров продукты синтеза подвергали экстракции циклогексаном в экстракторе Сокслета. В результате экстракции получали две фракции. Первая фракция, растворимая в циклогексане, представляла собой в основном гомополимер винилтриорганосилана с небольшим содержанием нитрильных звеньев (1–10 вес. %). Нерастворимый в циклогексане остаток, содержащий 50–85 вес. % звеньев полярного мономера, является блок-сополимером [5].

Зная элементный состав суммарных продуктов полимеризации, а также элементный состав и выход блок-сополимера, можно рассчитать условную долю F исходных цепей «живого» поливинилтриорганосилана, участвующих в образовании высокомолекулярного блока полярного мономера, т. е. как принято обозначать в ряде работ [4, 7], эффективность макроинициатора

$$F = \frac{p_2 \cdot X}{P_2},$$

где p_2 и P_2 — содержание винилтриорганосилана в блок-сополимере и в суммарных продуктах полимеризации соответственно, вес. %, X — выход блок-сополимера, % от общего количества, взятого для экстракции полимера.

Эта величина, несомненно, является условной и представляет собой некоторую функцию эффективности инициирования полимеризации полярного мономера, определяемую отношением v_1/v_3 , где v_1 и v_3 — скорости реакций инициирования и дезактивации соответственно [8].

Проведенные эксперименты показали, что при синтезе блок-сополимеров винилтриоргансиланов и нитрильных мономеров в исследованных условиях эффективность макроинициатора составляет 5–30 %. К большей части молекул макроинициатора присоединяется лишь несколько звеньев (5–10) второго мономера, а затем наступает обрыв цепи, т. е. протекает реакция олигомеризации, которая, как показано в [3], ответственна за низкую эффективность инициирования в системе АН – бутиллитий – толуол.

Как оказалось, распределение «живых» цепей поливинилtrimетил(фенил) силана на реакции олигомеризации и полимеризации нитрильных мономеров зависит от ряда факторов: концентраций реагирующих веществ, строения инициирующего карбаниона, а также природы полярного мономера.

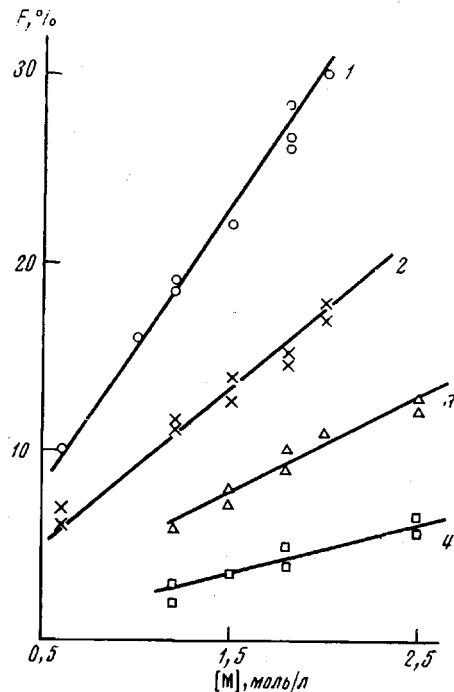
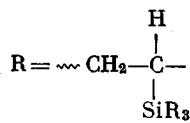


Рис. 2. Зависимость величины F от концентрации полярного мономера при синтезе блок-сополимеров ВФДМС (1, 3) и ВТМС (2, 4) с АН (1, 2) и МАН (3, 4). $[RLi]=0,006$ (1, 2) и $0,014$ моль/л (3, 4).



концентрации «живых» цепей $0,006$ моль/л, т. е. на участке, где наблюдается зависимость величины F от концентрации инициатора, вызывает повышение эффективности инициирования от 7 до 18 % в случае, если инициирование осуществляется «живыми» цепями ПВТМС, и от 10 до 30 %, если инициатором служат «живые» цепи ПВФДМС. Увеличение концентрации МАН также приводит к возрастанию эффективности макроинициатора. Повидимому, увеличение концентрации полярного мономера ($\epsilon_{АН}=38$, $\epsilon_{МАН}=24,5$) повышает диэлектрическую проницаемость среды, что влечет за собой, как показано в работе [9], увеличение константы инициирования, а также отношение $k_i \cdot k_p / k_o$, т. е. возрастание эффективности инициирования. Увеличение эффективной доли инициатора с повышением концентрации мономера при полимеризации АН и МАН носит общий характер [1, 10].

Рассмотрение кривых, представленных на рис. 1 и 2, приводит к выводу

В области низких концентраций ($0,002$ – $0,01$ моль/л) степень использования «живых» цепей поливинилtrimетилсилана на образование блок-сополимеров возрастает с увеличением концентрации инициатора. Как видно из рис. 1, величина F (для данных условий) стремится к некоторому предельному значению, различному для систем поливинилtrimетилсилан (ПВТМС) – АН ($F=20\%$) и поливинилфенилдиметилсилан (ПВФДМС) – АН ($F=32\%$). Предельные значения в случае блок-сополимеров с МАН значительно ниже.

Так, для системы ПВТМС – МАН эта величина составляет 7 %, а для ПВФДМС – МАН приближается к 14 %.

В пределах концентраций $0,015$ – $0,03$ моль/л эффективность макроинициатора практически не зависит от его начальной концентрации.

На рис. 2 представлена зависимость F от концентрации полярного мономера. Изменение концентрации АН от $0,6$ до $2,0$ моль/л при

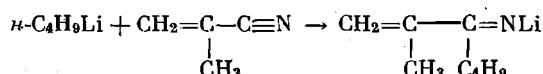
о том, что на конкуренцию реакций олигомеризации и полимеризации полярного мономера немалое влияние оказывает строение концевого звена высокомолекулярного инициатора. Так, при одинаковых концентрациях «живых» цепей и нитрильного мономера эффективность инициирования «живыми» цепями ПВФДМС выше, чем «живыми» цепями ПВТМС. Особенно ярко такое различие проявляется в случае блок-сополимеризации винилтриметил(фенил)силана с МАН. При добавлении МАН к раствору «живого» ПВТМС, полученного при концентрации *n*-бутиллития 0,01 моль/л, немедленно появляется темно-зеленое окрашивание раствора, но гомогенность среды при этом не нарушается. В полученном полимере содержание азота не превышало 2%. Это свидетельствует о том, что к «живым» цепям ПВТМС присоединилось лишь несколько молекул МАН, а затем наступил обрыв цепи в результате реакции внутримолекулярной циклизации.

В аналогичном опыте с ПВФДМС добавление МАН сопровождается образованием темно-коричневого осадка блок-сополимера. В этом случае ~10% «живых» цепей ПВФДМС вызывают рост макромолекул ПМАН.

По-видимому, соотношение реакций олигомеризации и полимеризации зависит от степени ионизации связи $\sim \overset{+}{C}-Li^+$ в инициирующей полимерной цепи. Различие в индуктивных эффектах, оказываемых триметилсилильной и фенилдиметилсилильной группировками, непосредственно связанными с карбанионом, существенно влияет на степень поляризации связи $\sim \overset{+}{C}-Li^+$ в полимерной молекуле, повышая ее в случае концевого звена $\sim CH_2-\overset{+}{C}-$. Вероятно, это приводит к возрастанию скорости инициирования и, следовательно, эффективности макроинициатора, так как $F = \varphi(v_1/v_3)$.

Интересно отметить, что аналогичное явление наблюдается и в случае полимеризации АН в присутствии низкомолекулярных инициаторов. Так, при переходе от *n*-бутиллития к фенилизоопропилкалию степень использования инициатора увеличивается вдвое [4].

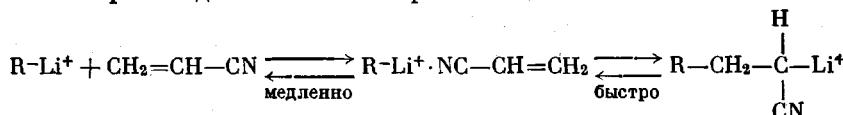
При сравнении результатов блок-сополимеризации винилтриорганосиланов с АН и МАН можно отметить, что эффективная доля высокомолекулярного инициатора в случае полимеризации АН выше, чем для МАН (рис. 1, 2). По-видимому, в случае МАН реакция олигомеризации протекает значительно легче, чем в случае АН. Большая склонность МАН к такой реакции по сравнению с АН, вероятно, обусловлена различием в их строении. Донорная способность метильной группы в молекуле МАН оказывается в понижении активности двойной связи и повышении активности группы $-C\equiv N$. По данным Цуруты [11], исследовавшего взаимодействие *n*-бутиллития с АН и МАН в гексане при 30°, роль нитрильного присоединения



в случае МАН возрастает до 10% по сравнению с 1% у АН. Повышение активности группы $C\equiv N$ облегчает протекание реакции олигомеризации, что особенно ярко проявляется при низких концентрациях инициатора (до 0,01 моль/л), когда блок ПМАН вообще не образуется.

На основании полученных результатов можно предположить, что конкуренция реакций олигомеризации и полимеризации связана с существованием двух видов активных центров, осуществляющих рост цепи с различной скоростью. Ерусалимский [12] на основе изучения кинетики полимеризации АН в присутствии бутиллития предположил, что реакция

протекает через стадию комплексообразования



В результате вхождения мономера в состав комплекса происходит заметное понижение π -электронной плотности связи $C=C$ [13]. Можно предположить, что подобная активация АН (или МАН) способствует быстрому внедрению мономера по связи $\sim C-Li^+$, т. е. увеличивает скорость роста. По-видимому, при исключении подобного комплексообразования скорость присоединения неактивированной молекулы мономера к активному центру мала по сравнению со скоростью внутримолекулярной циклизации, что приводит к образованию олигомеров.

В случае блок-сополимеризации АН или МАН с винилтриорганосиланами, где инициаторами полимеризации полярных мономеров являются высокомолекулярные литийорганические соединения, вероятно, имеет место аналогичное комплексообразование. Косвенным доказательством этого могут служить следующие факты. Статистическая сополимеризация указанных мономеров по анионному механизму не протекает. При добавлении к бутиллитию смеси МАН и ВТМС появляется лишь зеленовато-желтая окраска раствора, что свидетельствует о протекании реакции инициирования, однако образования осадка полимера не наблюдается. В системах ВФДМС — МАН — *n*-BuLi и циклогексан — МАН — *n*-BuLi выход полимера составляет 35—50%. Так как концентрация полярного мономера во всех опытах была одной и той же — 2,5 моль/л (концентрация *n*-бутиллиния 0,01 моль/л), а диэлектрические постоянные ВТМС ($\epsilon=2,03$), ВФДМС ($\epsilon=2,38$) и циклогексана ($\epsilon=2,02$) величины одного порядка, то диэлектрические свойства всех трех систем были одинаковыми. По-видимому, ингибирующее влияние ВТМС на полимеризацию МАН можно объяснить различной способностью данных мономеров к комплексообразованию с инициатором. Из трех взятых соединений ВТМС является наиболее сильным донором электронов ($\epsilon=-0,1$). Повышенная электронная плотность у двойной связи в молекуле ВТМС, вероятно, способствует образованию π -комплекса с инициатором, что заметно уменьшает возможность координации МАН с бутиллитием и имеет своим следствием преобладание реакции олигомеризации.

В молекуле ВФДМС электронная плотность у двойной связи значительно ниже ($\epsilon=0,6$), чем у ВТМС, и лишь немного отличается от соответствующей величины для МАН ($\epsilon=0,8$). Поэтому ВФДМС, который является более слабым донором, чем ВТМС, по-видимому, не препятствует комплексообразованию МАН с противоионом, следствием которого является образование полимерных молекул.

В случае гомополимеризации АН, более активного мономера, чем МАН, влияние среды сказывается в меньшей степени — образование полимера отмечалось во всех трех системах.

В процессе блок-сополимеризации нитрильных мономеров с винилтриорганосиланами вследствие неполной конверсии последних молекулы не-прореагировавшего мономера, вероятно, могут оказывать влияние, аналогичное описанному, на реакцию полимеризации полярного мономера. Поэтому при рассмотрении причин низкой эффективности инициирования следует учитывать различную способность ВТМС и ВФДМС к образова-

нию π -комплекса со связью $\sim C-Li^+$. Однако, по-видимому, определяющее влияние на величину F оказывает все же строение концевого звена в молекуле макроинициатора. Так, при одинаковых концентрациях АН

(2,0 моль/л) и «живых» цепей (0,006 моль/л) ПВТМС и ПВФДМС при 100%-ной конверсии кремнийсодержащих мономеров значения величин эффективностей инициирования равны 18 и 30% соответственно.

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

Поступила в редакцию
6 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Miller*, J. Polymer Sci., 56, 203, 1960.
2. *B.-A. Feit, E. Heller, A. Zilkha*, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1151, 1966.
3. *A. В. Новоселова, Б. Л. Ерусалимский, В. Н. Красулина, Е. В. Защеринский*, Высокомолек. соед., A13, 87, 1971.
4. *Д. Мюллер*, Диссертация, Страсбург, 1967.
5. *Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, И. Н. Кожухова, В. Г. Филиппова*, Высокомолек. соед., A16, 153, 1974.
6. *Е. В. Соловьев*, Диссертация, 1974.
7. *J. C. Galin*, Makromolek. Chem., 124, 118, 1969.
8. *Б. Л. Ерусалимский*, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970, стр. 143.
9. *Е. В. Кочетов, А.Л. Альбертин, Е. М. Масальский, Н. С. Ениколопян*, Высокомолек. соед., A12, 1118, 1970.
10. *И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский*, Высокомолек. соед., A12, 2233, 1970.
11. *N. Kawabata, T. Tsuruta*, Makromolek. Chem., 98, 262, 1966.
12. *Б. Л. Ерусалимский*, Высокомолек. соед., A13, 1293, 1971.
13. *Б. Л. Ерусалимский*, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1970.