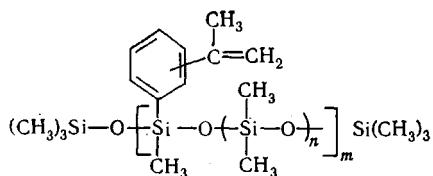


**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИИЗОПРОПЕНИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ
С АКРИЛОНИТРИЛОМ**

M. A. Булатов, Е. А. Хрусталева

В реакциях сополимеризации кремнийзамещенные стиролы [1] и α -метилстиролы [2] проявляют активность, близкую к активности соответствующих незамещенных мономеров. Количественных данных о полимеризации и сополимеризации полистирил- и полиизопропенилфенилсилоксанов в литературе нет. Известно, что полимерная (олигомерная) природа вещества, наличие в молекуле нескольких реакционных центров могут обуславливать существенные различия в реакционной способности макромолекул и низкомолекулярных аналогов [3, 4].

Данная работа посвящена изучению особенностей сополимеризации с акрилонитрилом (АН) поли-(изопропенилфенил)метилсилоксанов (ПФСО) общей формулы



где $n = 0, 1, 2$, $m \approx 10 (n+1)$, а изопропенильная группа находится в *мета*- или *пара*-положении.

Синтез ПФСО описан в работе [5], свойства приведены в табл. 1. Сополимеризацию проводили в атмосфере инертного газа в запаянных ампулах при $60 \pm 0,5^\circ$. Инициатор — 0,01% перекиси бензоила. Сополимер выделяли отмыvkой его от непрореагировавших компонентов ацетоном по методике [6]. Остаточную ненасыщенность в сополимере определяли бромометрически по методике [7].

Константы сополимеризации находили методом пересечения с использованием интегрального уравнения [8]. В расчет принимали опыты, где глубина превращения не превышала 25%. Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом при 60° в присутствии 0,5% перекиси бензоила.

Таблица 1

Свойства линейных α , ω -гексаметилполиизопропенилфенилметилсилоксанов

Силоксан	n	Элементный состав *			M	Бромное число *
		C	H	Si		
α , ω -Гексаметилполи- <i>n</i> -изопропенилфенилметилсилоксан (ПФСО-I)	0	66,52 66,37	7,01 7,21	17,03 17,59	1900	84,8 83,3
α , ω -Гексаметилполи- <i>m</i> -изопропенилфенилметилсилоксан (ПФСО-II)	0	66,10 66,22	7,31 7,25	17,37 17,61	1850	82,3 82,9
α , ω -Гексаметилполи- <i>n</i> -изопропенилфенилметилдиметилсилоксан (ПФСО-III)	1	56,70 56,00	7,48 7,69	23,21 23,00	1440	57,2 56,5
α , ω -Гексаметилполи- <i>m</i> -изопропенилфенилметилтетраметилсилоксан (ПФСО-IV)	2	51,53 51,20	7,25 7,78	26,33 26,98	1590	43,2 44,4

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Сополимеризация ПФСО с АН при всех изученных соотношениях компонентов протекает гомогенно. Почти все сополимеры, выделенные на глубине до 25 %, содержат непрореагировавшие двойные связи. Остаточная ненасыщенность сополимеров убывает с увеличением расстояния между соседними двойными связями в молекуле полисилоксана, а также с увеличением содержания АН в исходной смеси. При избытке АН > 70 мол. % двойные связи полисилоксана расходуются полностью. Таким образом, образующаяся трехмерная сетка сополимера не создает препятствий для реакции макрорадикалов с мономером. Поэтому при определении констант

Таблица 2

Константы сополимеризации триметилсилил- α -метилстиролов и силоксанов с АН (M_2)

M_1	r_1	r_2
α -Метилстирол	$0,40 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$
<i>n</i> -Триметилсилил- α -метилстирол	$0,25 \pm 0,06$	$0,18 \pm 0,03$
<i>m</i> -Триметилсилил- α -метилстирол	$0,20 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,02$
ПФСО-I	$0,69 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,06$
ПФСО-II	$0,89 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,08$
ПФСО-III	$0,49 \pm 0,06$	$0,25 \pm 0,11$
ПФСО-IV	$0,28 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,04$

сополимеризации поправка на «нереакционноспособные» двойные связи, как это делалось в случае фумаровых полиэфиров [6], не вводилась. В табл. 2 приведены константы сополимеризации АН с ПФСО различного строения изомерными триметилсилил- α -метилстиролами (расчитаны по данным [2]), а также незамещенным α -метилстиролом. Константы сополимеризации во всех изученных системах меньше единицы. Это означает, что системы проявляют большую или меньшую склонность к чередованию. Полагают [9—11], что чередование мономеров в сополимерах стирола или α -метилстирола является результатом предварительного образования донорно-акцепторных комплексов между мономерами. Введение триалкилсилильной группы, обладающей слабым электронодонорным характером [12], должно было бы привести к упрочнению донорно-акцепторного комплекса с АН и снижению констант сополимеризации. Однако возможность сопряжения π -электронов ароматического кольца с d -орбитами Si и стерический эффект объемной триалкилсилильной группы, по-видимому, перекрывают ее индуктивное влияние. Вызванное этим снижение устойчивости донорно-акцепторного комплекса проявляется в некотором увеличении констант сополимеризации кремнийзамещенных α -метилстиролов по сравнению с незамещенным α -метилстиролом.

Как видно из табл. 2, введение кремния в молекулу α -метилстирола незначительно влияет на активность двойной связи в сополимеризации с АН. Это согласуется с данными других авторов: константы сополимеризации *n*-триметилстирола со стиролом $r_1 \approx r_2 \approx 1$ [13]. Для изученных ПФСО константа сополимеризации r_1 выше, чем для мономерных α -метилстиролов. Это особенно заметно в случае, когда ненасыщенные группы находятся у каждого атома кремния. С увеличением расстояния между изопропенильными группами по цепи силоксана r_1 быстро убывает. Для ПФСО с $n = 1$, где ненасыщенные группы разделены одним диметилсилоксановым звеном, константа r_1 в 1,5 раза меньше, а при $n = 2$ практически сравнивается с ее значением для мономерных триметилсилил- α -метилстиролов. Эти данные указывают на то, что при сополимеризации ПФСО с АН наряду с чередующейся сополимеризацией, характерной для мономерных α -метилстиролов и АН, значительно повышается

вероятность реакции изопропенилфенильных групп друг с другом. Маловероятно, что распределение электронной плотности на двойной связи в полисилоксанах значительно меняется по сравнению с мономерными кремнийзамещенными α -метилстиролами; причиной повышенной реакционной способности изопропенилфенильных групп в полисилоксане, по-видимому, является их близкое расположение в молекуле. В отличие от системы α -метилстирол — акрилонитрил, представляющей собой гомогенный раствор, в случае ПФСО изопропенилфенильные группы расположены в системе неравномерно, так как оказываются структурированными в некотором

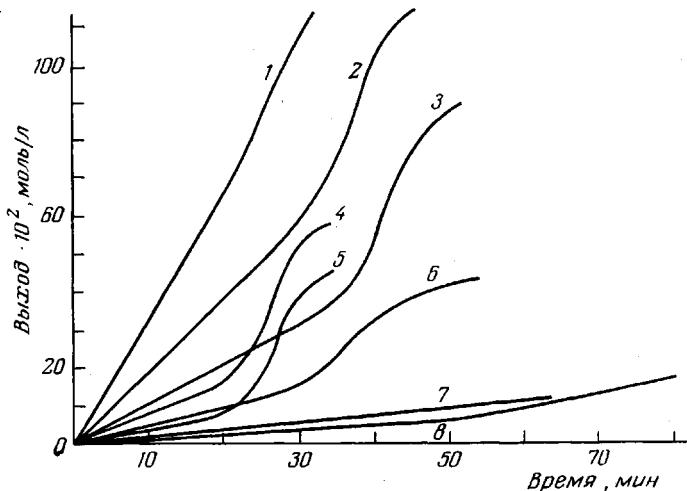


Рис. 1. Кинетика сополимеризации АН с ПФСО-I (1—4); II (5); III (6); IV (7, 8); АН : ПФСО = 0,90 : 0,10 (1); 0,70 : 0,30 (2); 0,49 : 0,51 (3); 0,30 : 0,70 (4, 6, 7); 0,10 : 0,90 (5, 8) (условия приведены в тексте)

объеме, задаваемом полисилоксановой цепью, что обуславливает возможность их внутримолекулярного взаимодействия. Наибольшая вероятность такого взаимодействия реализуется, когда функциональные группы расположены у каждого атома кремния. С увеличением расстояния между ними эта вероятность уменьшается и практически сводится к нулю при $n = 2$.

Увеличение доли внутримолекулярной полимеризации изопропенилфенильных групп находит отражение в повышенной относительной активности ПФСО-I—III. Следует отметить, что ранее при рассмотрении полимеризации полисилоксанов с регулярно расположенными метакрилатными группами уже высказывалось предположение о возможности внутримолекулярного взаимодействия функциональных групп [14].

На рис. 1 приведены кинетические кривые сополимеризации ПФСО с АН. Почти во всех случаях наблюдается характерный для трехмерной полимеризации гель-эффект, проявляющийся тем раньше и сильней, чем выше содержание ПФСО в системе и меньше расстояние между ненасыщенными группами в цепи полисилоксана, т. е. чем чаще сетка образующегося сополимера. Однако для обсуждения реакционной способности особенный интерес представляет рассмотрение начальных стадий процесса, не искаженных гель-эффектом. На рис. 2 показано влияние строения ПФСО и состава реакционной смеси на начальную скорость сополимеризации с АН. Скорость сополимеризации ПФСО-IV мало отличается от скоростей сополимеризации мономерных α -метилстиролов, однако с уменьшением расстояния между изопропенилфенильными группами (ПФСО-II, I) скорости сополимеризации быстро возрастают. Таким образом, при близком расположении функциональных групп наблюдает-

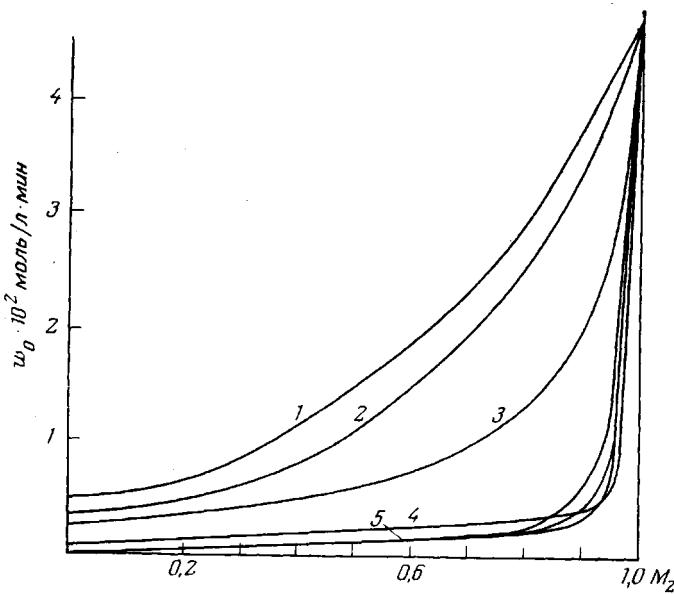


Рис. 2. Влияние состава реакционной смеси на начальную скорость сополимеризации АН (M_2) с ПФСО-II (1); I (2); III (3); IV (4); α -метилстиролом, *m*- и *n*-триметилсилил- α -метилстиролами (5)

ся не только возрастание константы r_1 , но увеличивается реакционная способность изопропенилфенильной группы. На это же, по-видимому, указывает способность ПФСО к радикальной гомополимеризации, отсутствующая у мономерных соединений, а также неустойчивость олигомерных соединений при выделении из раствора [5]. Возможно, в данном случае наблюдается кооперативный эффект «лабильной заготовки» [15].

Институт химии Уральского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию
11 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Greber, E. Reese, Makromolek. Chem., 55, 96, 1967.
2. Е. А. Хрусталева, М. А. Булатов, С. С. Спасский, И. А. Гайлюнас, Сб. Элементоорганические мономеры и олигомеры, Свердловск, 1968, вып. 15, стр. 23.
3. Н. А. Платов, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 250.
4. М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., A14, 600, 1972.
5. Е. А. Хрусталева, М. А. Булатов, Высокомолек. соед., A17, 122, 1975.
6. С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. общ. химии, 30, 250, 1960.
7. Е. А. Хрусталева, М. А. Булатов, РЖХим., 1974, 2C329.
8. F. K. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
9. П. С. Шанторович, Л. Н. Сосновская, Т. П. Потапова, Докл. АН СССР, 191, 100, 1970.
10. M. W. Lindway, M. H. Quinn, H. J. Harwood, Polymer Preprints, 13, 1035, 1972.
11. B. K. Potnaik, N. G. Gaylord, Polymer Preprints, 14, 7, 1973.
12. А. Д. Петров, В. Л. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 136.
13. Ch. W. Lewis, D. W. Lewis, J. Polymer Sci., 36, 325, 1958.
14. М. А. Булатов, Диссертация, 1963.
15. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A12, 2312, 1970.