

УДК 541.64:547(315.2+345)

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИНИЦИРОВАННОЙ *n*-БУТИЛЛИТИЕМ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛТРИМЕТИЛ(ФЕНИЛ)СИЛАНОВ  
С БУТАДИЕНОМ**

*Пирятинский В. М., Наметкин Н. С.,  
Дургарьян С. Г.*

Изучена кинетика анионной сополимеризации винилтритметилсилана и винилдиметилфенилсилана с бутадиеном, инициированная *n*-бутиллитием в углеводородной среде, и показано, что скорость сополимеризации возрастает при переходе от винилтритметилсилана к винилдиметилфенилсилану. Скорость сополимеризации пары винилтритметилсилан – бутадиен возрастает с увеличением содержания бутадиена, а пары винилдиметилфенилсилан – бутадиен – с увеличением содержания винилдиметилфенилсилана. Синтезированы сополимеры различного состава и молекулярной массы. Показана зависимость температуры стеклования и механических свойств от характера распределения и содержания звеньев винилсиланов в макромолекулярных цепях их сополимеров с бутадиеном.

Винилтриоргансиланы являются активными мономерами в процессе анионной полимеризации [1, 2]. Статистическая и блок-сополимеризация этих соединений с бутадиеном и изопреном привели к созданию новой группы сополимеров [3, 4], в частности термоэластопластов, характеризующихся улучшенными свойствами по сравнению с известными бутадиен(изопрен)стирольными блок-сополимерами.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей сополимеризации винилтритметилсилана (ВТМС) и винилдиметилфенилсилана (ВДМФС) с бутадиеном, получению высокомолекулярных соединений и изучению свойств сополимеров.

Методика сополимеризации ВТМС и ВДМФС с бутадиеном, а также получение и очистка реагентов описаны ранее [5, 6]. Кинетические исследования были проведены дилатометрическим методом в растворе циклогексана при температуре 15–60°, суммарной концентрации мономеров  $[M_1 + M_2] = 2,5$  моль/л и концентрации инициатора  $[n\text{-BuLi}] = 0,01$  моль/л.

Кинетические кривые, отражающие зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси для пар ВТМС – бутадиен и ВДМФС – бутадиен, приведены на рис. 1. Для сравнительной оценки полученных результатов экспериментальные данные значений скоростей процесса приведены к нулевой степени превращения. На основании полученных экстраполяций данных построены зависимости приведенной скорости сополимеризации (при нулевой конверсии) от содержания винилсилана в исходной мономерной смеси (рис. 2). В обоих случаях начальная скорость полимеризации повышается при увеличении содержания в мономерной смеси более реакционноспособного мономера. Бутадиен активнее ВТМС и в гомополимеризации (рис. 1, а, кривые 4 и 5), и по относительной активности в сополимеризации  $r_1(\text{бутадиен}) = 23,00$ ;  $r_2(\text{ВТМС}) = 0,02$  [5]. В свою очередь, ВДМФС активнее бутадиена как в

гомополимеризации (рис. 1, б, кривые 4 и 5), так и в сополимеризации:  $r_1$ (бутадиен)=0,62;  $r_2$ (ВДМФС)=1,07 [6].

Известно, что по своей активности в реакции литийиницированной гомополимеризации бутадиен, изопрен и стирол располагаются в следующий ряд: стирол>изопрен>бутадиен [7, 8]. Из сравнения кинетических кривых сополимеризации ВТМС с рассматриваемыми углеводородными мономерами (мольное соотношение ВТМС: углеводородный мономер=

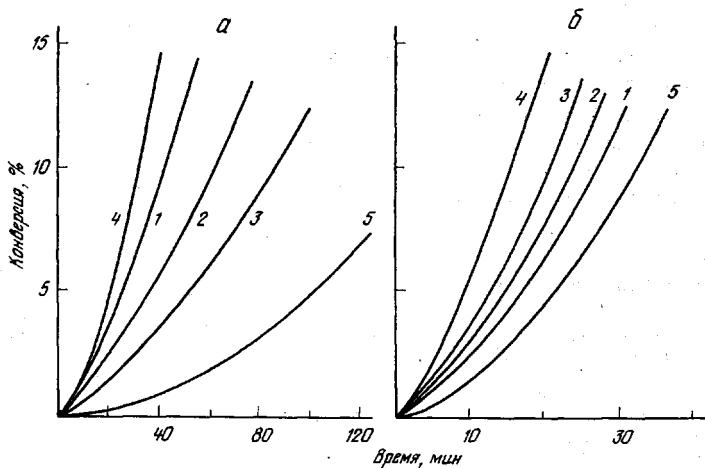


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации ВТМС (а) и ВДМФС (б) с бутадиеном

Мольное соотношение винилсилан:бутадиен: 1 — 25:75, 2 — 50:50, 3 — 75:25, 4 — 0:100, 5 — 100:0

Рис. 2. Влияние состава мономерной смеси на приведенную скорость сополимеризации ВТМС (1) и ВДМФС (2) с бутадиеном при 25° в циклогексане.  $M_2$  — содержание винилсилана в исходной смеси

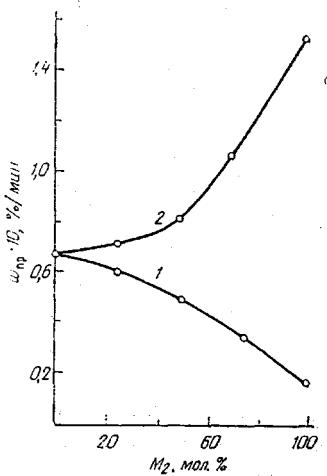


Рис. 2

=50:50; суммарная концентрация мономеров  $[M_1+M_2]=2,5$  моль/л;  $[n\text{-BuLi}]=0,01$  моль/л) видно, что эта последовательность сохранилась [4, 9]. По активности в сополимеризации вышеуказанные пары сомономеров располагаются в ряд: стирол+ВТМС>изопрен+ВТМС>бутадиен+ВТМС. Из рассмотрения соответствующих значений констант сополимеризации данных углеводородных мономеров с ВТМС [4, 5, 10] следует, что все они в реакциях сополимеризации значительно активнее, чем ВТМС. Поэтому во всех трех случаях сначала в основном полимеризуется углеводородной сомономер, а после его исчерпания начинает полимеризоваться ВТМС. Таким образом, начальные участки кинетических кривых характеризуют гомополимеризацию стирола, изопрена и бутадиена в среде ВТМС и циклогексана и, естественно, по активности эти мономеры располагаются в порядке, свойственном для их гомополимеризации.

В отличие от ВТМС ВДМФС образует со стиролом, изопреном и бутадиеном статистические сополимеры и, как уже отмечено [4, 9], при сополимеризации по анионной схеме является более активным мономером. В сравнимых условиях, аналогичных приведенным для ВТМС, показано, что по скоростям сополимеризации изучаемые пары сомономеров располагаются в ряд: стирол+ВДМФС>бутадиен+ВДМФС>изопрен+ВДМФС. В этом ряду обращает на себя внимание тот факт, что менее активный в гомополимеризации бутадиен сополимеризуется с ВДМФС с большей скоростью, чем изопрен.

Известно, что скорость присоединения бутадиена к литийалкилам выше, чем у изопрена [8] вследствие стерических затруднений, связанных с наличием группы  $\text{CH}_3$  в молекуле изопрена. В реакциях сополимеризации указанных диенов с ВДМФС стерический фактор, возможно, обуславливает меньшую скорость присоединения молекул изопрена к карбаниону ВДМФС по сравнению со скоростью присоединения к нему бутадиена.

Интересно, что существенное отличие в реакционных способностях рассматриваемых кремнийолефинов также проявляется при проведении процесса сополимеризации при повышенных температурах ( $15\text{--}60^\circ$ ). При

**Высокомолекулярные сополимеры ВТМС и ВДМФС с бутадиеном**  
( $[n\text{-BuLi}] = (2\text{--}5) \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $25^\circ$ , загрузка 20 г, в массе)

Содержание винил-силиана в исходной смеси, мол. доли	Время, часы	Выход, %	Содержание Si в сополимере, %	Содержание винил-силиана в сополимере, мол. доли	$M \cdot 10^6$ (седиментация)
<b>Сополимеризация ВТМС с бутадиеном</b>					
0,06	120	68,3	0,73	0,014	—
0,15	120	64,0	2,4	0,049	1,30
0,35	120	62,1	6,4	0,138	0,90
0,52	120	55,1	12,8	0,314	0,97
0,75	120	47,8	16,7	0,444	—
0,83	180	42,9	18,0	0,496	2,16
0,91	180	45,5	25,0	0,801	2,40
1,00	120	44,2	28,0	1,000	1,50
<b>Сополимеризация ВДМФС с бутадиеном</b>					
0,10	14	71,1	4,59	0,108	1,00
0,25	14	66,4	9,35	0,281	1,84
0,50	13	68,3	13,35	0,514	2,05
0,75	14	74,4	15,65	0,759	3,11

Этом в случае пары ВТМС — бутадиен процесс при  $60^\circ$  протекает в контролируемых условиях, тогда как для пары ВДМФС — бутадиен при температурах выше  $40^\circ$  реакция сополимеризации является неуправляемой при суммарной концентрации мономеров 2,5 моль/л и  $[n\text{-BuLi}] = 0,01$  моль/л.

Рассчитанные по начальным стационарным участкам кинетических кривых значения энергии активации оказались равными для пар ВТМС — бутадиен и ВДМФС — бутадиен 17,2 и 14,9 ккал/моль соответственно. Фактически они являются брутто-величинами, отражающими акты иницирования и роста, а также ассоциации и диссоциации имеющихся в системе литийорганических соединений.

Найденные значения показывают, что в случае сополимеризации бутадиена с более активным в гомополимеризации ВДМФС ожидаемое понижение энергии активации (относительно  $E_a$  сополимеризации с ВТМС) подтверждается экспериментальными данными.

Полученные данные об активности ВТМС и ВДМФС в сополимеризации с бутадиеном позволили синтезировать на их основе высокомолекулярные сополимеры. Результаты некоторых опытов приведены в таблице.

В зависимости от содержания бутадиена сополимеры представляли собой белые порошкообразные либо каучукоподобные вещества. Синтезированные сополимеры растворялись в ароматических, циклоалифатических и хлорированных углеводородах.

Термомеханические исследования сополимеров ВТМС с бутадиеном (рис. 3, а) различного состава показали, что сополимеры характеризуются

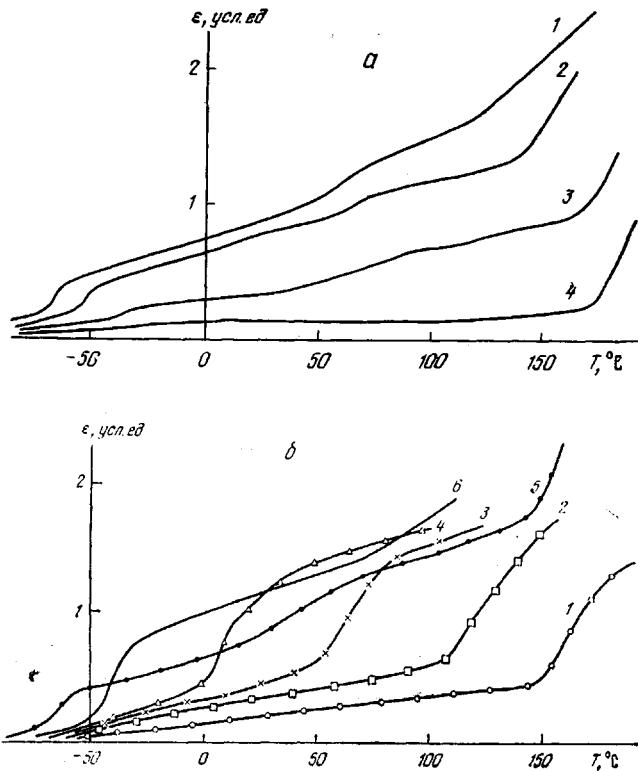


Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров ВТМС (а) и ВДМФС (б) с бутадиеном

Содержание звеньев винилсиланов в сополимерах, вес.%: а: 1 — 15, 2 — 50, 3 — 80, 4 — 100; б: 1 — 100, 2 — 75, 3 — 50, 4 — 30, 5 — 0, 6 — 10

двумя температурами стекловидности, которые с увеличением содержания ВТМС в сополимере, как это видно из приведенных ниже данных, смещаются в сторону более высоких температур.

Содержание звеньев ВТМС в сополимере, мол. %	15	50	80	100
$T_c$ (нижняя), °C	-75	-55	-30	-
$T_c$ (верхняя), °C	130	140	160	180

Эти результаты хорошо согласуются с данными по процессу сополимеризации этих мономеров. Действительно, так как  $r_1$ (бутадиен)  $\gg 1$ , а  $r_2$ (ВТМС)  $\ll 1$ , то при сополимеризации образуется сополимер состава А—(А→В)—В, где А — блок, состоящий из длинных последовательностей бутадиена и небольшого количества звеньев ВТМС; (А→В) — статистический сополимер ВТМС и бутадиена и В — блок, состоящий из длинных последовательностей ВТМС и единичных звеньев бутадиена. Повышение мольной доли ВТМС в сополимере приводит к увеличению его содержания во всех блоках и соответственно повышает их  $T_c$ . Таким образом,

блок А характеризуется нижней  $T_c$ , а блок В — верхней. Подобная зависимость известна для сополимеров бутадиена со стиролом аналогичного строения [11].

Известно, что  $T_c$  статистического сополимера можно оценить из формулы [12]

$$\frac{1}{T_c} = \frac{\omega_1}{T_c^1} + \frac{\omega_2}{T_c^2},$$

где  $T_c$  — температура стеклования статистического сополимера,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — весовые доли сомономеров в сополимере;  $T_c^1$  и  $T_c^2$  — температуры стеклования соответствующих гомополимеров.

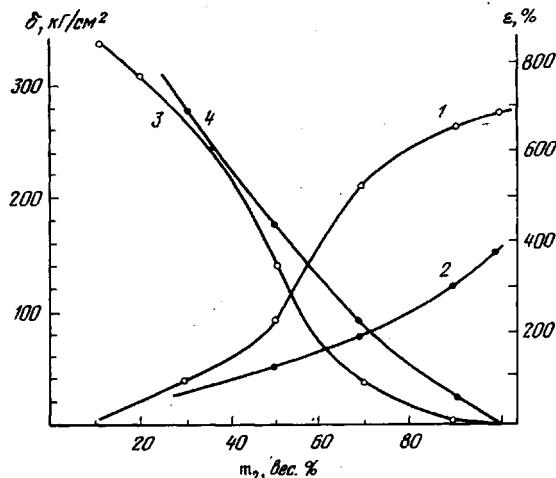


Рис. 4. Зависимость прочности на разрыв (1, 2) и относительного удлинения (3, 4) сополимеров винилсиланов с бутадиеном от содержания звеньев винилсилана  $m_2$  в сополимере: 1, 3 — BTMC, 2, 4 — BDMFC

Ниже сопоставлены  $T_c$ , вычисленные и полученные для сополимеров BDMFC с бутадиеном (рис. 3, б).

Содержание звеньев BDMFC в сополимере, мол. %	10	30	50	75
$T_c$ (вычислено), °C	-49,2	-2,7	55,8	104,7
$T_c$ (найдено), °C	-45,0	0	50,0	105,0

Сопоставление данных показывает хорошее их совпадение. Изучение сополимеризации BDMFC с бутадиеном показало, что образующиеся сополимеры являются статистическими (наличие одной  $T_c$ ), причем с увеличением содержания введенных в полибутадиен звеньев BDMFC температура стеклования повышается. Это создает возможность синтеза сополимеров с заданной  $T_c$ .

Прочностные характеристики неориентированных пленок, полученных методом «полива» из растворов синтезированных сополимеров BTMC и BDMFC с бутадиеном в циклогексане, приведены на рис. 4. Видно, что зависимость изменения свойств статистических сополимеров BDMFC с бутадиеном от содержания BDMFC (кривые 2 и 4) носит аддитивный характер, в то время как сополимеры BTMC с бутадиеном характеризуются более сложной зависимостью (кривые 1 и 3), связанный с наличием в макромолекулах блоков BTMC и бутадиена, а также статистического участка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., A11, 2067, 1969.
2. N. S. Nametkin, S. G. Durgarian, E. V. Soloviev, V. M. Piryatinsky, Франц. пат. 2054181; Пат. Бельгии 752963; Пат. Италии 923320; Chem. Abstrs, 77, 60234, 1972.
3. Н. С. Наметкин, В. П. Беляков, С. Г. Дургарьян, В. Ф. Густов, Э. Г. Ношицкий, Е. В. Соловьев, В. М. Пирятинский, И. Е. Черняков, И. Г. Зверев, О. Г. Талакин, Д. А. Иващенко, Авт. свид. 454811, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 45.
4. N. S. Nametkin, S. G. Durgarian, E. V. Soloviev, V. M. Piryatinsky, Пат. США 3637899; Франц. пат. 2041501, Англ. пат. 1229066; Chem. Abstrs, 72, 73249, 1970.
5. В. М. Пирятинский, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, С. П. Брусянцева, Докл. АН СССР, 236, 627, 1977.
6. В. М. Пирятинский, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР, 238, 1358, 1978.
7. H. Hsieh, J. Polymer Sci., A3, 151, 1965.
8. H. Hsieh, J. Polymer Sci., A3, 163, 1965.
9. Н. С. Наметкин, В. Г. Филиппова, С. Г. Дургарьян, Высокомолек. соед., A10, 2216, 1968.
10. В. Г. Филиппова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1727.
11. А. А. Тагер, И. А. Юрина, Ж. прикл. химии, 28, 12, 1955.
12. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 196.

---

## THE REGULARITIES OF THE VINYLTRIMETHYL(PHENYL)SILANES-BUTADIENE COPOLYMERIZATION INITIATED BY *n*-BUTYLLITHIUM

*Piryatinsky V. M., Nametkin N. S., Durgarian S. G.*

### Summary

The kinetics of the anionic copolymerization of vinyltrimethylsilane and vinyldimethylphenylsilane with butadiene initiated by *n*-butyllithium in a hydrocarbon medium is studied and it is shown that polymerization rate increases when passing from vinyltrimethylsilane to vinyldimethylphenylsilane. The polymerization rate of the pair: vinyldimethylphenylsilane-butadiene increases along with the increase in the content of vinyldimethylphenylsilane, and that of the pair: vinyltrimethylsilane-butadiene – with the increase of the butadiene content. Copolymers of different composition and molecular mass have been synthesized. The dependence of glass temperature and mechanical properties on the character of the distribution and content of vinylsilane units in macromolecular chains of their copolymers with butadiene is shown.

---