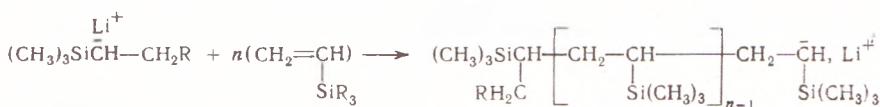


Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, О. Б. СЕМЕНОВ,  
С. Г. ДУРГАРЬЯН, В. Г. ФИЛИШПОВА, Н. М. РУКИН

## О МЕХАНИЗМЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

Исследования литийиницированной полимеризации винилтриоргансилианов общего строения  $R_3SiCH=CH_2$  (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) обусловили необходимость более детального изучения механизма этого процесса. В первую очередь, представляют интерес особенности реакций анионной полимеризации винилтриоргансилианов, связанных со строением и реакционной способностью рассматриваемого типа мономеров.

В связи с этим в настоящей работе изучалась полимеризация винилтриметилсилана (ВТМС) в массе мономера в интервале температур 23–80° С и гидродинамические и реологические свойства синтезированных поливинилтриметилсиланов (ПВТМС). Как известно (<sup>1</sup>), процесс полимеризации винилтриметилсилана, инициированный литийорганическими соединениями, протекает по общей схеме:



Условия синтеза и характеристики синтезированных образцов ПВТМС приведены в табл. 1 (средневесовые молекулярные веса определялись методом светорассеяния при помощи фотогониодиффузометра «Sofica», а среднечисловые на электронном мембранным осмометре фирмы «Knauer»).

На рис. 1 приведена зависимость среднечислового молекулярного веса от степени превращения мономера в полимер. С увеличением степени пре-

Таблица 1

№ обр.	T-ра, °С	Выход полимера, %	$[\eta]$ , дЛ/г	$\overline{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	№ обр.	$[\eta]_{\text{вз}}$ , °С	Выход полимера, %	$[\eta]$ , дЛ/г	$\overline{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1	23	7,0	0,51	1,07	1,07	1,41	1	50	18,4	1,01	4,00	2,34	1,71
2	23	12,0	0,67	2,18	1,44	1,51	2	50	34,6	1,37	7,06	3,78	1,86
3	23	16,7	0,78	2,93	1,91	1,53	3	50	50,0	1,56	9,08	4,59	1,98
4	23	21,8	0,98	3,88	2,47	1,57	4	50	55,8	1,65	10,24	4,94	2,07
5	23	29,3	1,21	5,01	3,14	1,60	1	60	23,7	1,05	4,40	2,52	1,75
6	23	47,2	1,57	7,66	4,58	1,67	2	60	41,7	1,40	7,05	4,14	1,70
7	23	60,3	1,72	9,41	5,72	1,65	3	60	61,4	1,56	9,15	4,59	1,99
8	23	96,2	1,93	12,53	7,34	1,71	4	60	71,5	1,60	10,18	4,76	2,13
1	40	15,6	0,89	3,34	—	—	1	80	27,3	1,08	4,57	—	—
2	40	26,2	1,36	6,18	—	—	2	80	43,6	1,43	7,34	—	—
3	40	37,0	1,58	8,80	—	—	3	80	55,7	1,54	8,43	—	—
4	40	49,7	1,85	12,32	—	—	4	80	87,0	1,60	10,27	—	—

Примечание. Концентрация инициатора (*n*-бутиллития) для всех опытов составляла  $1,6 \cdot 10^{-3}$  мол/л.

вращения для всех кривых наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости, предсказываемой для безобрывного процесса анионной полимеризации, протекающей по типу живых цепей<sup>(3)</sup>. Этот факт можно истолковать как свидетельство существования реакций ограничения роста цепей при полимеризации винилтриметилсилана. С этим предположением согласуется рост отклонений  $\bar{M}_n$  с увеличением температуры и времени полимеризации. При этом следует ожидать уширения молекулярновесового распределения получаемых ПВТМС. Приведенные в табл. 1 величины отношения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , характеризующего полидисперсность полимеров, подтверждают это предположение.

С целью получения зависимости  $\lg[\eta] - \lg \bar{M}_w$ , а также определения параметров  $K$  и  $a$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка  $[\eta] = KM^a$ ,

было проведено фракционирование образцов ПВТМС №№ 1—8 ( $23^\circ$ ) и №№ 1, 3, 4 ( $60^\circ$ ) методом градиентного элюирования из колонки<sup>(4)</sup>. В качестве растворителя использовали смесь 85 об. % бензола + 15 об. % циклогексана, а в качестве осадителя — изопропиловый спирт. На рис. 2 приведена зависимость характеристической вязкости в циклогексане от молекулярного веса, построенная в логарифмических координатах. Как можно видеть, наблюдается отклонение этой зависимости от линейной при относительно больших молекулярных весах и для фракций и для нефракционированных полимеров. Причем отклонение от линейности растет с увеличением продолжительности и температуры полимеризации. Известно, что такие аномальные зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса являются следствием разветвленности макромолекул<sup>(5—7)</sup>. Таким образом, следует ожидать, что в исследуемых ПВТМС, по крайней мере в высокомолекулярных образцах, присутствуют как разветвленные, так и линейные макромолекулы. Параметры  $K$  и  $a$ , определенные из зависимости  $\lg[\eta] - \lg \bar{M}_w$ , построенной для фракций, оказались равными  $1,11 \cdot 10^{-4}$  и 0,71 соответственно.

Результаты измерения энергии активации<sup>(8)</sup> вязкого течения ( $E_{\text{вт}}$ ) также подтверждают существование разветвленных макромолекул в образцах ПВТМС, полученных при больших степенях превращения и повышенных температурах. Так  $E_{\text{вт}}$  составляла для образца № 3  $23^\circ$ —10,6 ккал/моль, а для образца полимера № 4  $80^\circ$ —13,8 ккал/моль (см. рис. 2). Значения  $E_{\text{вт}}$  определялись по углу наклона температурной зависимости вязкости 30% полимерных растворов в декалине.

Совокупность данных, полученных в настоящей работе, и, в первую очередь, зависимость средневесовой молекулярный вес — характеристическая вязкость, среднечисловой молекулярный вес — конверсия, приводит к выводу о существовании реакций ограничения роста и передачи цепи при полимеризации ВТМС в массе под действием  $n$ -бутиллития. Озонирование<sup>(9)</sup> ПВТМС показало, что в исследуемых полимерах присутствуют двойные связи. Принимая во внимание последний факт, можно, по-видимому, реакции ограничения роста цепи при литийиницированной полимеризации ВТМС представить следующей схемой, по аналогии с реакциями распада, показанными и для мономерных и для полимерных литийорга-

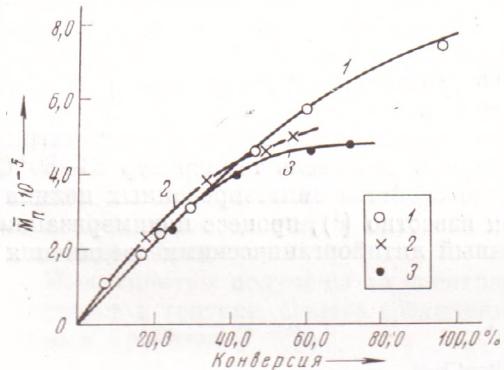
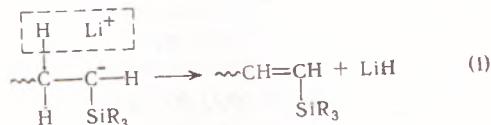


Рис. 1. Зависимость среднечислового молекулярного веса ПВТМС от степени превращения при полимеризации ВТМС в массе мономера под действием  $n$ -бутиллития. Полимеризация проводилась при  $23^\circ$  (1),  $50^\circ$  (2),  $80^\circ$  (3)

нических соединений (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>), т. е. в отрыве гидрид-иона с образованием гидрида лития и концевой двойной связи в макромолекуле.



Однако необходимо заметить, что в действительности число двойных связей, приходящихся на одну молекулу взятого BuLi, существенно превышает теоретически рассчитанное количество двойных связей по схеме (1).

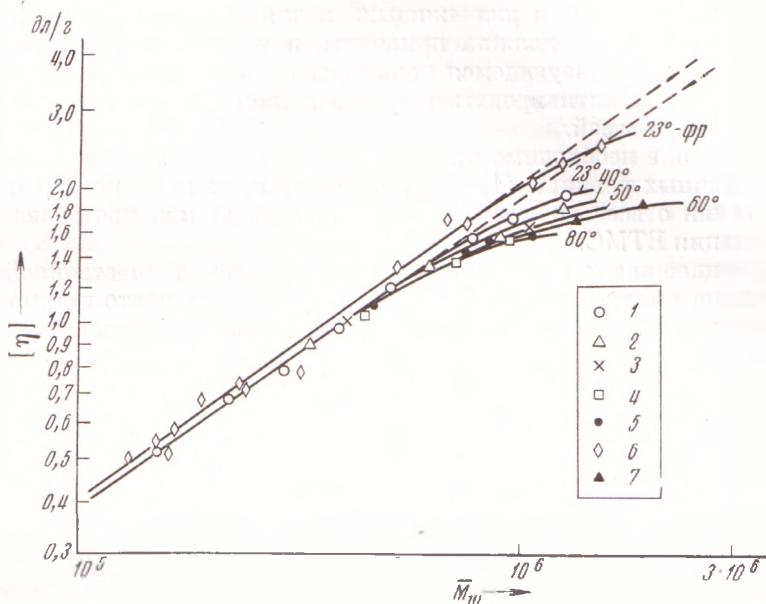
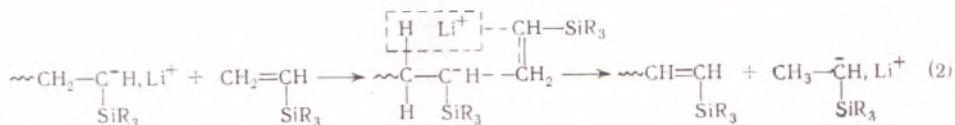


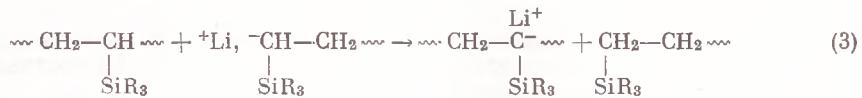
Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости в циклогексане от молекулярного веса для нефракционированных образцов ПВТМС разной степени превращения, полученных при 23 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4), 80° (5), и фракций ПВТМС, синтезированного при 23 (6) и 60° С (7). Пунктирные линии – экстраполяция этой зависимости для линейных макромолекул на высокие молекулярные веса

Повышенное содержание двойных связей в полимере указывает, по-видимому, на то, что гидрид лития, возможно, участвует в реакции взаимодействия с ВТМС, представляющей собой передачу цепи на мономер по схеме (2). Это положение, на наш взгляд, подтверждается следующими экспериментальными данными. При полимеризации винилtrimетилсилана при температурах порядка 100° наблюдается практически количественный выход полимера, но при этом его характеристическая вязкость находится на уровне 0,3 дл/г при расчетной величине 2 дл/г. Это может быть следствием реакции передачи цепи на мономер, возможность которой в общем виде для анионной полимеризации диеновых мономеров отмечалась в работах (<sup>3</sup>, <sup>12</sup>). Для случая полимеризации ВТМС, по-видимому, эту реакцию можно представить следующим образом:



т. е. предварительная координация молекулы ВТМС по поляризованной С—Li-связи, возможно, облегчает отрыв гидрид-иона с одновременным присоединением его по двойной связи мономера.

К разветвлениям могут приводить общеизвестные реакции металлирования металлоорганическими соединениями, особенно эффективными в донорных средах<sup>(10, 13)</sup>. Для случая литийиницированной полимеризации ВТМС в массе мономера (слабый донор) эти реакции могут иметь вид:



и далее внедрение мономера по С—Li-связи с образованием разветвлений. Реакции (3) возможны и для «живых» и для «мертвых» цепей, причем, очевидно, эта реакция должна приводить к повышенному количеству двойных связей в образующемся полимере, так как новые растущие центры могут вновьdezактивироваться с выделением гидрида лития и образованием двойных связей.

В заключение необходимо отметить, что приведенные выше возможные схемы вторичных реакций (1)–(3), разумеется, не дают исчерпывающего представления о всех возможных вторичных реакциях, протекающих при полимеризации ВТМС.

В настоящее время проводится исследование по количественной оценке относительного вклада вторичных реакций, имеющих место при полимеризации винилtrimетилсила на в массе под действием *n*-бутиллития.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
8 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> *H. C. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский*, Высокомолек. соед., т. A9, 2067 (1969).
- <sup>2</sup> *Ф. Ф. Ходжеванов, О. Б. Семенов и др.*, ДАН, т. 186, № 6, 1336 (1969).
- <sup>3</sup> *C. E. Бреслер, A. A. Коротков и др.*, ЖТФ, т. 28, 114 (1958).
- <sup>4</sup> *V. Desreux, Rec. trav. chim., Pays-Bas*, v. 68, 789 (1949).
- <sup>5</sup> *C. Thurmond, B. Zimm, J. Polymer Sci.*, v. 8, 477 (1952).
- <sup>6</sup> *J. Manson, L. Cragg, J. Polymer Sci.*, v. 33, 193 (1958).
- <sup>7</sup> *G. Meyerhoff, M. Cantow, J. Polymer Sci.*, v. 34, 503 (1959).
- <sup>8</sup> *A. A. Тагер*, Физико-химия полимеров, М., 1968, стр. 254.
- <sup>9</sup> *В. В. Пебалк, Т. И. Позняк и др.*, Каучук и резина, № 8, 51 (1972).
- <sup>10</sup> *K. Ziegler, H. G. Gellert*, Ann., v. 567, 195 (1950).
- <sup>11</sup> *G. Spach, M. Levy, M. Szwarc, J. Chem. Soc.*, v. 1962, 355.
- <sup>12</sup> *M. Szwarc, Carbanions Living Polymers and Electron transfer Processes*, Interscience Publ., 1968, p. 637.
- <sup>13</sup> *J. M. Mallan, R. L. Bebb, Chem. Rev.*, v. 69, № 5, 693 (1969).