

вращения для всех кривых наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости, предсказываемой для безобрывного процесса анионной полимеризации, протекающей по типу живых цепей ⁽³⁾. 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 молекулярно-веса-вого 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 $[\eta] = K\bar{M}^a$,

было проведено фракционирование образцов ПВТМС №№ 1—8 (23°) и №№ 1, 3, 4 (60°) методом градиентного элюирования из колонки ⁽⁴⁾. 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

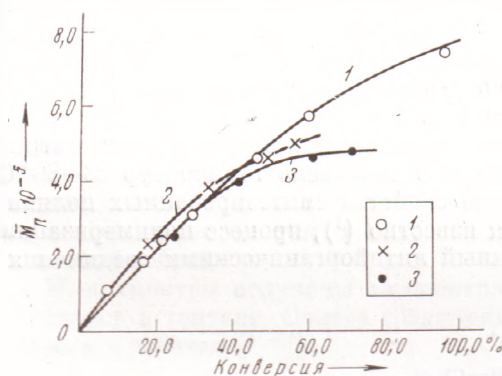


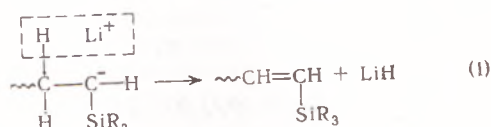
Рис. 1. Зависимость среднечислового молекулярного веса ПВТМС от степени превращения при полимеризации ВТМС в массе мономера под действием *n*-бутиллития. Полимеризация проводилась при 23 (1), 50 (2), 80°С (3)

температуры полимеризации. Известно, что такие аномальные зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса являются следствием разветвленности макромолекул ⁽⁵⁻⁷⁾. 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 ⁽⁸⁾ вязкого течения ($E_{вт}$) также подтверждают существование разветвленных макромолекул в образцах ПВТМС, полученных при больших степенях превращения и повышенных температурах. Так $E_{вт}$ составляла для образца № 3 23°—10,6 ккал/моль, а для образца полимера № 4 80°—13,8 ккал/моль (см. рис. 2). Значения $E_{вт}$ 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 ⁽⁹⁾ 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-

нических соединений (¹⁰, ¹¹), 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).

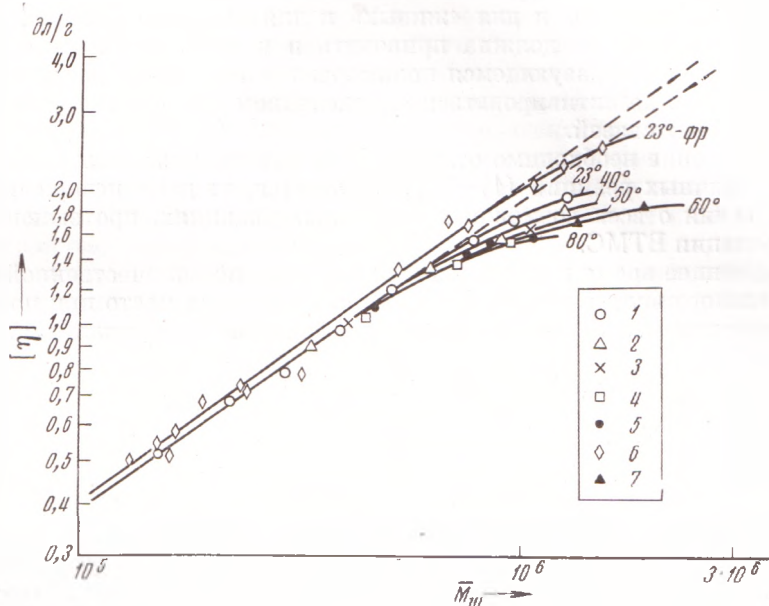
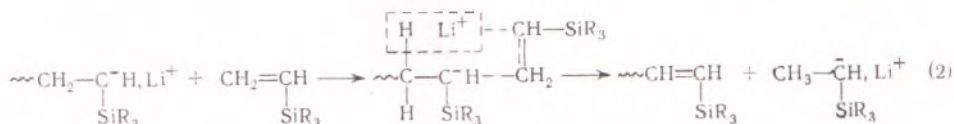


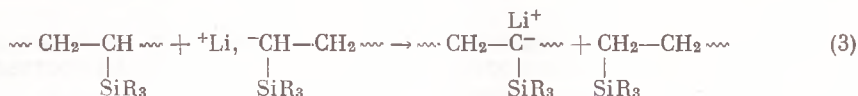
Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости в циклогексане от молекулярного веса для нефракционированных образцов ПВТМС разной степени превращения, полученных при 23 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4), 80° (5), и фракций ПВТМС, синтезированного при 23 (6) и 60° С (7). Пунктирные линии — экстраполяция этой 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 винилтриметилсилана 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 (³, ¹²). 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 (¹⁰, ¹³). 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 и к повышенному количеству двойных связей в образующемся полимере, так как новые растущие центры могут вновь дезактивироваться 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 винилтриметилсилана в массе под действием *n*-бутиллития.

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

Поступило
8 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., т. А9, 2067 (1969).
- ² Ф. Ф. Ходжеванов, О. Б. Семенов и др., ДАН, т. 186, № 6, 1336 (1969).
- ³ С. Е. Бреслер, А. А. Коротков и др., ЖТФ, т. 28, 114 (1958).
- ⁴ V. Desreux, Rec. trav. chim., Pays-Bas, v. 68, 789 (1949).
- ⁵ C. Thurmond, B. Zimm, J. Polymer Sci., v. 8, 477 (1952).
- ⁶ J. Manson, L. Cragg, J. Polymer Sci., v. 33, 193 (1958).
- ⁷ G. Meyerhoff, M. Cantow, J. Polymer Sci., v. 34, 503 (1959).
- ⁸ А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, М., 1968, стр. 254.
- ⁹ В. В. Пибалк, Т. И. Позняк и др., Каучук и резина, № 8, 51 (1972).
- ¹⁰ K. Ziegler, H. G. Gellert, Ann., v. 567, 195 (1950).
- ¹¹ G. Spach, M. Levy, M. Szwarc, J. Chem. Soc., v. 1962, 355.
- ¹² M. Szwarc, Carbanions Living Polymers and Electron transfer Processes, Interscience Publ., 1968, p. 637.
- ¹³ J. M. Mallan, R. L. Bebb, Chem. Rev., v. 69, № 5, 693 (1969).