

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, С. Г. ДУРГАРЬЯН,
И. Н. КОЖУХОВА, В. Г. ФИЛИПОВА

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ВИНИЛТРИМЕТИЛ-(ФЕНИЛ)-СИЛАНА В РЕАКЦИЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С МЕТАКРИЛОНИТРИЛОМ

Известно, что винилтриорганосиланы общей формулы $R_3SiCH=CH_2$, где R — алкил или арил, вступают в реакцию радикальной сополимеризации со стиролом, метилметакрилатом ⁽¹⁾, акрилонитрилом ⁽²⁾, несмотря на их низкую активность в реакциях полимеризации в присутствии перекисных инициаторов. В то же время их отличает высокая реакционная способность в литийиницированной сополимеризации, например с такими мономерами, как стирол ⁽³⁾, изопрен ⁽⁴⁾.

В настоящей работе изучалась относительная активность винилтриметил-(фенил)-силана в реакциях сополимеризации с метакрилонитрилом под действием перекиси бензоила и бутиллития.

Очистка и осушка винилтриметилсилана (ВТМС), винилфенилдиметилсилана (ВФДМС) и диметилформамида (ДФФ) описана в работе ⁽²⁾. Метакрилонитрил (МАН) марки х.ч. промывали 10% раствором NaOH, отмывали водой до нейтральной реакции, сушили над хлористым кальцием, фракционировали при пониженном давлении. Очищенный метакрилонитрил хранили над гидридом кальция. Методики проведения радикальной и анионной сополимеризаций аналогичны приведенным в работах ^(2, 5). Сополимеры винилтриметил-(фенил)-силана с МАН представляют собой порошкообразные вещества белого цвета, хорошо растворимые в ДМФ. Состав сополимеров определяли по содержанию в них кремния. Так как в выбранных нами условиях (см. табл. 1) винилтриорганосиланы не полимеризуются, наличие кремния в образующихся полимерах служит доказательством истинного характера процесса сополимеризации.

Результаты некоторых опытов по сополимеризации ВТМС и ВФДМС с МАН, инициированной перекисью бензоила, приведены в табл. 1. Как можно видеть из представленных данных, при любых исходных соотношениях мономеров содержание винилтриорганосиланов в сополимерах оставалось низким (2,5—14,8 мол. %). Константы сополимеризации, рассчитанные по методу Файнмана и Росса, для пары ВТМС — МАН составляют 0,035 и 10,2 соответственно, для системы МАН — ВФДМС $r_2=0,15$ и $r_1=12,03$. Приведенные значения констант свидетельствуют о том, что макрорадикал, оканчивающийся звеном МАН, гораздо быстрее реагирует со своим, более активным мономером, чем с винилтриметил-(фенил)-силаном. В свою очередь растущий полимерный радикал со звеном ВТМС или ВФДМС на конце также предпочтительнее взаимодействует с МАН.

При рассмотрении исследуемых алкенилсиланов обращает на себя внимание тот факт, что замена метильной группы, непосредственно связанной с атомом кремния, в молекуле ВТМС на фенильную приводит почти к четырехкратному возрастанию активности этого мономера при сополимеризации с МАН.

Сравнивая полученные результаты с данными по радикальной сополимеризации винилтриметил-(фенил)-силана с акрилонитрилом (АН) ⁽²⁾, менее активным в радикальных процессах мономером, чем МАН, можно отметить, что реакционная способность кремнийолефинов в реакции сополи-

меризации с АН несколько выше, чем с МАН. Так, значения относительных активностей для ВТМС при сополимеризации с МАН составляют 0,035 и 10,2, а с АН величины r равны 0,08 и 3,85. По-видимому, подобное различие в константах сополимеризации определяется меньшей активностью радикала МАН по сравнению с радикалом АН. Вероятно, по этой

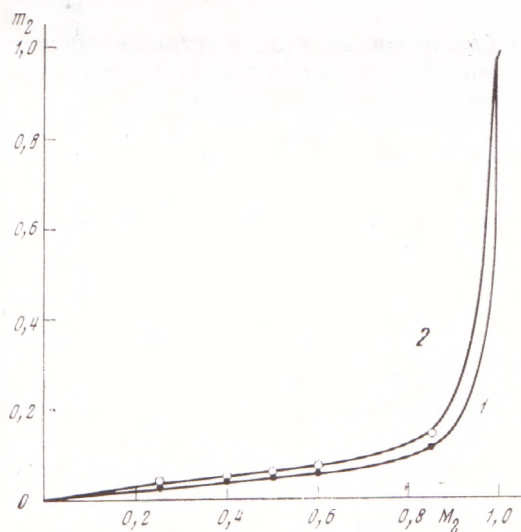
Т а б л и ц а 1

Мольная доля винилтриорганосилана в исх. смеси	Продолж. сополимеризации, час.	Выход сополимеров, %	Содерж. кремния в сополимере, %	Мольная доля винилтриорганосилана в сополимере
ВТМС — МАН				
0,250	3,0	2,5	1,2	0,028
0,400	4,0	3,5	1,68	0,040
0,500	4,0	2,2	1,89	0,045
0,600	7,0	3,3	2,18	0,054
0,850	15,0	2,0	4,35	0,110
ВФДМС — МАН				
0,250	1,0	2,0	1,0	0,025
0,400	2,5	2,5	1,8	0,046
0,500	8,0	5,0	2,1	0,054
0,600	17,0	5,0	2,76	0,073
0,850	19,0	3,0	6,05	0,148

Растворитель — диметилформамид; температура 70° С; $C_{\text{И}} = 0,01$ мол./л.; $C_{\text{М}} = 5,3$ мол./л.

же причине общая скорость сополимеризации винилтриметил-(фенил)-силана с МАН значительно ниже, чем с АН. Например, при исходном соотношении мономеров ВТМС : МАН (АН) = 25 : 75 мол. % выход сополимеров в системе ВТМС — МАН за 3 часа составил 2,5%, а при сополимеризации ВТМС и АН конверсия за это же время достигла 15%.

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава реакционной смеси при малой конверсии. 1 — ВТМС+МАН; 2 — ВФДМС+МАН; M_2 — мольная доля ВТМС (ВФДМС) в исходной смеси; m_2 — мольная доля ВТМС (ВФДМС) в сополимере



На основании рассчитанных величин относительных активностей построены кривые состава сополимеров, приведенные на рис. 1. Характер кривых свидетельствует о низкой активности винилтриорганосиланов при сополимеризации с МАН.

При анионной сополимеризации рассматриваемых алкенилсиланов с МАН, инициированной бутиллитием в растворе в циклогексане, в образующихся полимерах кремния обнаружено не было. При всех исследованных соотношениях мономеров (суммарная концентрация мономеров 5,0 мол/л, концентрация *n*-бутиллития 0,02 мол/л) получали лишь гомополимер МАН. По-видимому, карбанион МАН, как и карбанион АН (⁵), недостаточно основен, чтобы вызывать полимеризацию винилтриметил-(фенил)-силана. Однако обратное явление, т. е. полимеризация МАН, инициированная «живыми» цепями поливинилтриорганосилана, имеет место. Так, при добавлении МАН к раствору «живого» поливинилтриметил-(фенил)-силана немедленно появляется зеленая окраска, свойственная аниону МАН, и нарушается гомогенность системы вследствие образования нерастворимого в циклогексане блок-сополимера винилтриметил-(фенил)-силана и метакрилонитрила.

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

Поступило
6 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, ДАН, т. 177, 853 (1967).
- ² Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян и др., Высокомолек. соед., т. 11, 2523 (1969).
- ³ Н. С. Наметкин, В. Г. Филиппова, С. Г. Дургарьян, Высокомолек. соед., т. 10, 2216 (1968).
- ⁴ Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян и др., Деп. ВИНТИ, № 6474-73, 1973.
- ⁵ Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян и др., Высокомолек. соед., т. А16, 1, 153 (1974).