

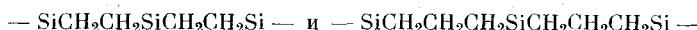
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ И РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛГИДРИДСИЛАНОВ

*И. Н. Ляшенко, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак,
А. В. Топчев, А. С. Фельдман, Т. И. Чернышева*

В последние годы большое значение приобретают полимеры, содержащие в основной цепи кремнийуглеродные звенья. Полимеризация алкенилсиланов с различными непредельными радикалами в присутствии катализаторов, а также под давлением изучалась Петровым и Коршаком с сотрудниками [1]. На основании большого экспериментального материала ими показано, что полимеризация алкенилсиланов, содержащих один винильный, аллильный или металлильный радикал, проходит трудно. Представляет интерес полимеризация непредельных кремнийорганических соединений, содержащих непредельный радикал и атом водорода у одного и того же атома кремния, т. е. соединений общей формулы $\text{RCH}=\text{CHSiR}_2\text{H}$. Впервые полимеры на основе таких соединений были получены фотохимической полимеризацией винилсилана [2]. Авторам удалось выделить как жидкые, так и твердые продукты. Вагнер [3] проводил полимеризацию винилдихлорсилана при 200° и атмосферном давлении в присутствии платинированного угля. Образующиеся жидкые полимеры не содержали связь Si—H; длина цепи зависела от времени нагревания.

Кари изучил полимеризацию винилсилана [4] и аллилдиметилсилана [5] при 200° в присутствии платинированного угля. Образующиеся жидкые полимеры не содержали связь Si—H; длина цепи зависела от времени нагревания.

На основании ИК-спектров им установлены, соответственно, следующие структуры полученных полимеров:



Мироновым и Петровым описана полимеризация аллил-, металлил- и аллилоксигидридсиланов на платинированном угле [6].

В дальнейшем, Коршак и Петров с сотрудниками [7] установили, что полимеры на основе алкилаллилсиланов имеют различную структуру, в зависимости от инициатора полимеризации. Так, полимеры, полученные в присутствии перекисных катализаторов, содержат связь Si—H, а полученные в присутствии платиновых катализаторов ее не содержат.

В настоящей работе проведена полимеризация диэтилаллилсилана, этилфенилаллилсилана, этилдиаллилсилана и триаллилсилана катализитическими и радиационными методами.

В качестве инициаторов применяли перекись бензоила, в качестве катализатора—платинированный уголь, облучение проводили γ - и β -лучами. Кроме того, исследовали радиационную сополимеризацию указанных алкенилсиланов с акрилонитрилом и стиролом.

Исходные мономеры получали магнийорганическим синтезом и по своим свойствам они соответствовали литературным данным (табл. 1).

ИК-спектры этилдиаллилсилана и этилфенилаллилсилана приведены на рис. 1, а и б.

Таблица 1

Свойства аллилсиланов

| Мономеры | Т. кип., °C (мм) | n_D^{20} | d_4^{20} | M_{RD} | | Выход, % |
|-------------------------|---------------------|------------|------------|----------|-----------|----------|
| | | | | найдено | вычислено | |
| $(C_2H_4)_2C_3H_5SiH$ | 126—127 | 1,4302 | 0,7536 | 43,96 | 43,99 | 56,4 |
| $C_2H_4C_3H_5C_6H_5SiH$ | 76—78(3) | 1,5424 | 0,8935 | 59,21 | 59,24 | 50,3 |
| $(C_2H_5)_2C_3H_5SiH$ | 132—135(2) | 1,5762 | 0,9954 | 74,49 | 74,52 | 62,0 |
| $C_2H_5(C_6H_5)_2SiH$ | 142—149 | 1,4503 | 0,7784 | 48,53 | 48,36 | 85,0 |
| $(C_2H_5)_3SiH$ | 42—44(2) | 1,4682 | 0,80142 | 52,96 | 52,82 | 65,6 |

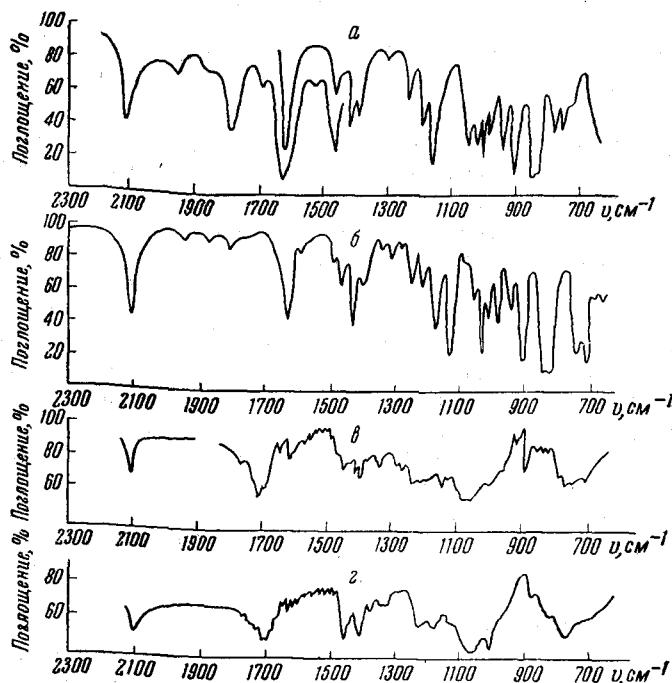


Рис. 1. ИК-спектры:
 α — $C_2H_5HSi(CH_2CH = CH_2)_2$; β — $(C_2H_5)_2C_3H_5HSi(CH_2CH = CH_2)_2$; γ — полимера, полученного β -облучением $C_2H_5HSi(CH_2CH = CH_2)_2$; δ — полимера, полученного γ -облучением $C_2H_5HSi(CH_2CH = CH_2)_2$.

В присутствии перекиси бензоила и платинированных катализаторов проводили полимеризацию диэтилаллилсилана, этилфенилаллилсилана, этилдиаллилсилана и триаллилсилана. Полимеризацию в присутствии перекиси бензоила проводили при атмосферном давлении. Триаллилсилан заполимеризовался в белое, порошкообразное вещество при нагревании в течение 30 мин. Этилдиаллилсилан заполимеризовался в присутствии перекиси бензоила в хрупкое белое вещество при нагревании до 150—200° в течение 10 час., тогда как диэтилаллилсилан заполимеризовать в этих условиях не удалось. Этилфенилаллилсилан полимеризуется в присутствии перекиси бензоила с образованием вязкой жидкости.

Полимеризацию на платиновых катализаторах проводили при атмосферном давлении, при 200—250°, с использованием в качестве катализатора платинированного угля. Полиэтилдиаллилсилан и политриаллилсилан, полученные при 10-часовом нагревании в присутствии платинированного угля, представляли собой хрупкое белое порошкообразное вещество, нерастворимое в большинстве органических растворителей. Диэталлилсилан и этилфенилаллилсилан полимеризуются с образованием очень вязких жидкостей.

Полимеризация алкенилсиланов и при повышенной температуре проходит только под действием инициаторов; облученные же мономеры полимеризуются при нагревании до 100° без инициатора, таким образом, радиация как бы выполняет те же функции, что и инициатор; это дает нам основание предположить аналогичность механизма радиационной полимеризации алкенилсиланов и полимеризации в присутствии инициаторов. Основные закономерности полимеризации в присутствии инициаторов, по-видимому, сохраняются и для радиационной. Так, например, на ход полимеризации оказывают одинаковое влияние заместители в алкенилсиланах. Как в случае инициированной, так и радиационной полимеризации продукты полимеризации исследованных нами гидридосиланов имеют различную консистенцию — от масел до твердых веществ, в зависимости от характера радикалов у атома кремния. В присутствии инициатора (перекиси бензоила) в одних и тех же условиях в течение 10 час. диэтилаллилсилан не заполимеризовался, этилфенилаллилсилан полимеризуется в вязкий жидкый полимер, а этилдиаллилсилан заполимеризовался в кристаллический продукт; триаллилсилан заполимеризовался с образованием кристаллического продукта в течение 30 мин.

Триаллилсиланы полимеризуются в нерастворимые полимеры трехмерной структуры.

Таким образом, во-первых, склонность к полимеризации возрастает с увеличением числа аллильных групп в алкенилсиланах, и, во-вторых, моноаллилсиланы проявляют различную активность в реакциях полимеризации в зависимости от природы других радикалов, связанных с атомом кремния; глубина полимеризации увеличивается с вводом фенильной группы.

Результаты настоящего исследования показали, что как при полимеризации в присутствии инициаторов, так и радиационной наиболее трудно полимеризуются моноаллилсиланы с алкильными радикалами у кремния.

Из табл. 2 видно, что полимерные продукты γ - и β -облучения моноаллилсиланов представляют собой вязкие жидкости с молекулярным весом ~ 1000 — 1500 .

Радиационные полимеры диаллилэтилсилана и триаллилсилана представляют собой белые порошки, нерастворимые в большинстве органических растворителей.

Рассмотрение ИК-спектров полиаллилсиланов, полученных γ - и β -облучением, показывает, что в них почти не остается двойных связей, т. е. очевидно, полимеризация происходит путем разрыва двойной связи в аллильной группе. Так, в спектре полиэтилдиаллилсилана (продукта β -облучения) полоса двойной связи ($\sim 1620 \text{ см}^{-1}$) имеет слабую интенсивность (рис. 1, в), а в спектре полимера, полученного облучением, ее нет совсем (рис. 1, г).

Спектры электронного парамагнитного резонанса, снятые для мономеров, облученных при -196° , состоят из двух компонент. В случае этилдиаллилсилана (рис. 2, а) второй компонент выражен достаточно отчетливо.

При вводе фенильной группы (этилфенилаллилсилан) второй компонент уменьшается (рис. 2, б) и при вводе второй фенильной группы (дифенилаллилсилан) — исчезает совсем (рис. 2, в). Спектр ЭПР диметилдиаллилсилана (не имеющего атома водорода у атома кремния) состоит из трех линий тонкой структуры (рис. 2, г).

Наличие свободных радикалов, обнаруженных с помощью спектра ЭПР в облученном при -196° мономере, не является, конечно, однозначным доказательством радикального механизма полимеризации этих мономеров под действием γ - и β -излучения. Однако надо принять во внимание, что ИК-спектры полимеров, полученных радиационно, аналогичны ИК-спектрам полимеров, полученным в присутствии перекиси бензоила, где

Таблица 2

Полимеры аллилсиланов

| Мономер | Условия полимеризации | | | Выход по- лимера, вес. % от мономера | Внешний вид полимера | Мол. вес. | Содержание Si, % | |
|---------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------------|---|---|-----------|------------------|-----------|
| | Температура, °C | Продолжите- льность, часы | Инициатор или катали- затор | | | | найдено | вычислено |
| Диэтилаллилсилан | 120 | 10 | Перекись бензоила | 0 | — | — | — | — |
| Диэтилаллилсилан | 200 | 10 | Pt/C | 81 | 1. Бесцветное вещество т. кип. 220—227°/мм | 260 | 21,63 21,94 | 21,87 |
| То же | 120 | — | β-Излучение | 19 | 2. Густая вязкая жидкость Густая бесцветная жидкость Желтоватое масло | 1070 | 21,53 21,84 | 21,87 |
| Этилфенилаллилсилан | 120 | 10 | Перекись бензоила | 5 | Вязкая масса | 1100 | 15,76 15,84 | 15,90 |
| То же | 250 | 10 | Pt/C | 84 | Вязкое желтоватое масло | 1170 | 15,68 15,71 | 15,90 |
| » » | 100 | — | γ-Излучение, 5·10 ⁶ р | 74 | Бесцветное, густое вещество | 1710 | 15,78 15,79 | 15,90 |
| » » | 120 | — | β-Излучение | 80 | Бесцветное твердое нераство- римое вещество | 1610 | 19,09 19,85 | 20,00 |
| Этилдиаллилсилан | 120 | 10 | Перекись бензоила | 91 | Твердое нерастворимое веще- ство | — | 19,93 19,85 | 20,00 |
| То же | 250 | 10 | — | 100 | То же | — | 19,79 20,01 | 20,00 |
| » » | 100 | — | γ-Излучение | 100 | Прозрачное эластичное веще- ство | — | 20,02 19,98 | 20,00 |
| » » | 100 | — | β-Излучение | 100 | Нерастворимое хрупкое веще- ство | — | 20,09 19,98 | 20,00 |
| Триаллилсилан | 200 | 10 | Перекись бензоила | 100 | То же | — | 18,41 19,35 | 18,42 |
| То же | 250 | 0,5 | Pt/C | 100 | — | — | 18,17 18,21 | 18,42 |

полимеризация идет заведомо по радикальному механизму. Кроме того, полимеризация рассматриваемых мономеров не идет при низкой температуре (ниже 100°). Совокупность всех этих данных делает очень убедительным вывод о радикальном механизме радиационной полимеризации рассматриваемых мономеров.

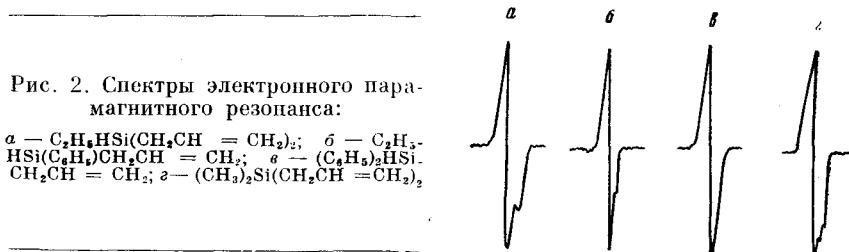
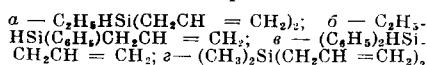


Рис. 2. Спектры электронного парамагнитного резонанса:



Нами была также проведена сополимеризация диэтилаллилсилана этилдиаллилсилана и этилфенилаллилсилана с акрилонитрилом при различных соотношениях исходных компонентов и двух дозах (5 и $10 \times 10^6 p$) под действием γ -облучения. Во всех случаях получены твердые нерастворимые продукты, не плавящиеся до 300° (выше 300° происходит обугливание), причем мощность дозы не оказывает существенного влияния на свойства сополимера. Состав продуктов сополимеризации акрилонитрила с диаллилэтилсиланом зависит от состава исходной смеси (табл. 3).

Таблица 3

Сополимеры аллилсиланов с акрилонитрилом

| Мономер, сополимеризуемый с акрилонитрилом | Объемное соотношение кремнийорганического мономера к акрилонитрилу | Доза, $10^6 p$ | Содержание кремнийорганического компонента в сополимере, вес. % |
|--|--|----------------|---|
| Диэтилаллилсилан | 1 : 1 | 5 | 9,32 |
| То же | 2 : 1 | 5 | 17,50 |
| » » | 5 : 1 | 5 | 25,91 |
| » » | 1 : 1 | 10 | 9,33 |
| » » | 5 : 1 | 10 | 17,03 |
| » » | 10 : 1 | 10 | 22,56 |
| Этилфенилаллилсилан | 1 : 1 | 5 | 14,48 |
| Дифенилаллилсилан | 1 : 1 | 5 | 16,7 |
| Этилдиаллилсилан | 1 : 1 | 5 | 19,11 |
| Триаллилсилан | 1 : 1 | 5 | 23,14 |

Сравнение ИК-спектров сополимеров акрилонитрила с этилдиаллил и этилфенилаллилсиланами показывает существенную разницу в их строении (рис. 3, а и б). В то время как в спектре сополимера акрилонитрила с диаллилсиланом полоса двойной связи примерно вдвое менее интенсивна, чем в исходном мономере, в спектре моноаллильного сополимера эта полоса отсутствует. Очевидно, в сополимеризации диаллилсилана с акрилонитрилом участвуют не все аллильные группы. В случае моноаллилсиланов двойная связь аллильной группы полностью расходуется при сополимеризации.

Радиационная сополимеризация алкенилсиланов со стиролом изучена на примере диаллилэтилсилана, этилфенилаллилсилана и дифенилаллилсилана при различных соотношениях со стиролом при одной и той же дозе $75 \cdot 10^6 p$ (при мощности дозы $0,6 \cdot 10^6 p/\text{час.}$).

В случае диаллилэтилсилана содержание кремнийорганики в сополимере растет с увеличением исходной концентрации мономера (табл. 4). Для моноаллилсиланов состав сополимеров не зависит от состава исход-

Таблица 4

Сополимеризация аллилсиланов со стиролом

| Мономер, сополимеризуемый со стиролом | Объемное соотношение кремнийорганический мономер: стирол | Выход полимера, вес. % от суммы мономеров | Т. пз., °C | Внешний вид полимера | Мол. вес | Содержание кремнийорганики в сополимере, вес. % |
|---------------------------------------|--|---|------------|-------------------------|----------|---|
| Этилфенилаллилсилан | 1 : 1 | 71 | — | Вязкий, каучукоподобный | 1549 | 13,8 |
| То же | 1 : 2 | 100 | 195 | Твердый | 1037 | 9,56 |
| » » | 1 : 5 | 100 | — | Стекло | 1098 | 10,35 |
| Дифенилаллилсилан | 1 : 1 | 68 | — | Вязкий, эластичный | 1150 | 14,21 |
| То же | 2 : 1 | 65 | 85 | Твердый | 1084 | 13,22 |
| » » | 5 : 1 | 32 | — | Стекло | 24,80 | |
| Этилдиаллилсилан | 1 : 1 | 57 | — | Вязкий | 719 | 17,7 |
| То же | 3 : 1 | 48 | — | Вязкий, каучукоподобный | 813 | 19,8 |
| » » | 5 : 1 | 51 | — | То же | 816 | 19,8 |
| » » | 10 : 1 | 19 | — | » » | 1654 | 35,5 |
| Триаллилсилан | 1 : 1 | 100 | 245 | Твердый | 1154 | 6,03 |

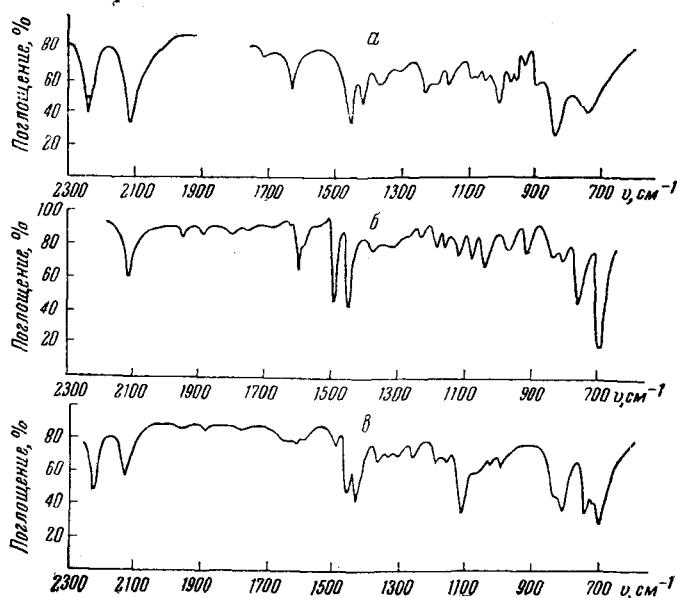


Рис. 3. ИК-спектры сополимеров:

a — акрилонитрила с $C_2H_5HSi(CH_2CH = CH_2)_2$; б — акрилонитрила с $C_2H_5C_6H_5HSi(CH_2CH = CH_2)$

ной смеси (при различных исходных соотношениях доля кремнийорганического компонента в сополимере колеблется в пределах 11—17%).

Интересно отметить, что если доля кремнийорганической составляющей в сополимерах более 10%, то они представляют собой вещества вязкие и эластичные; в тех случаях, когда эта доля не превышает 10%, сополимеры оказываются твердыми веществами.

Продукт сополимеризации стирола с триаллилсиланом при исходном соотношении 1 : 1 представляет собой твердое вещество, плавящееся при 245°.

Для сополимера стирола с этилфенилаллилсиланом снят ИК-спектр (рис. 3, в). Необходимо отметить то существенное обстоятельство, что во всех исследованных полимерах сохраняется связь Si—H (полоса 2100 см⁻¹).

Экспериментальная часть

Д и а л л и л э т и л с и л а н . К 48 г (2 г-атома) магния в абсолютном серном эфире добавляли смесь 121 г (1 моля) бромистого аллила и 64,5 г (0,5 молей) этилдихлорсилана. В результате фракционирования получено 120 г диаллилэтилсилана с т. кип. 142—149°/756 мм; выход 85% от теоретического.

Остальные аллилсиланы получены аналогичным образом, свойства их приведены в табл. 1.

П о л и м е р и з а ц и я . а) Исследование полимеризации аллилалкил(фенил)-силанов в присутствии перекиси бензоила проводили при атмосферном давлении в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, холодильником и термометром. В колбу загружали аллилалкил(фенил)силан и перекись бензоила (на 1 моль аллилалкил(фенил)силана 0,1 моля перекиси бензоила) и нагревали при температуре кипения исходного аллилсилана в течение 10 час.

По окончании нагревания содержимое колбы охлаждали и не вступивший в реакцию мономер отгоняли в вакууме. Молекулярный вес определяли криоскопическим методом с применением бензола в качестве растворителя. Результаты исследования приведены в табл. 2.

б) Исследование полимеризации аллилалкил(фенил)силанов в присутствии платинированного угля проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, холодильником и термометром. На 1 моль аллилсилана брали 1 г 15%-ного платинированного угля. В колбу загружали аллилсилан и платинированный уголь и нагревали в течение 10 час. При полимеризации диаллилсилана температура после 2 час. нагревания быстро поднималась до 250°. В случае полимеризации триаллилсилана после 30 мин. нагревания в колбе образовывался твердый хрупкий продукт и нагревание прекращали. Дальнейшую обработку проводили как и в случае полимеров, полученных в присутствии перекиси бензоила. Результаты исследования приведены в табл. 2.

в) Для радиационной полимеризации очищенный мономер загружали в ампулы из молибденового стекла (объемом 10 и 20 мл) и эвакуировали обычным способом (остаточное давление 2—3 · 10⁻³ мм, температура — 196°). Ампулы предварительно промывали хромовой смесью и дистиллированной водой и сушили при 120°. В качестве источников облучения использовали Со⁶⁰ мощностью 20 000 г-экв радия и ускоритель электронов 800 кэВ. Мощность дозы для γ-облучения составляла 0,63 · 10⁶ р/час, температура облучения ~100° для гомополимеризации и 20° для сополимеризации. От полученных полимеров и сополимеров не отходил в реакцию мономер отгоняли в вакууме. В сополимерах определяли содержание кремния.

ИК-спектры мономеров и полимеров были сняты на спектрометре ИКС-14 с призмами из NaCl (в области 2000—70 см⁻¹) и из LiF (в области 2000—2300 см⁻¹). Жидкие мономеры исследовали без растворителей при толщине слоя 0,014 мм. Для снятия спектров твердых порошкообразных полимеров последние прессовали в виде таблеток с КBr под давлением 40 т. Концентрация вещества в таблетках была 11 мг на 2 г соли.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) определяли на установке, собранной по схеме, описанной в работе [8]. Для наблюдения спектров ЭПР мономеры облучали в ампулах из молибденового стекла (диаметр 4 мм) при 196° и —78° интегральной дозой 15 · 10⁶ р/час. Измерения спектров ЭПР производили при —196°.

В настоящее время нами проводится работа по получению привитых сополимеров на основе стирола и аллилсиланов. ИК-спектры были сняты М. П. Тетериной, за что выражаем ей глубокую признательность.

Выходы

1. Изучена катализическая и радиационная полимеризация аллилгидридсиланов, а также сополимеризация с акрилонитрилом и стиролом.

2. Показано, что полимеры, полученные при помощи перекиси бензоила при 200° структурно аналогичны полимерам, полученным облучением при 100°.

3. Полученные данные дают основание предположить, что радиационная полимеризация изученных аллилгидридсиланов идет по радикальному механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 979.
2. D. G. White, E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 3897, 1954.
3. G. H. Wagner, C. O. Strother, англ. пат., 670617, 1952; Chem. Abstrs., **46**, 8894, 1952.
4. Y. M. Curry, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1686, 1956.
5. Y. M. Curry, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1219, 1958.
6. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 383.
7. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, В. С. Тамбовцева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1116.
8. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, Приборы и техника эксперимента, № 4 92, 1959.

CATALYTIC AND RADIATION POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ALLYLHYDROSILANES

*I. N. Lyashenko, N. S. Nametkin, L. S. Polak, A. V. Topchiev,
A. S. Feldman, T. I. Chernyshera*

Summary

The catalytic and radiation polymerization of allylsilanes containing the Si — H bond have been investigated. Benzoyl peroxide and platinized carbon were used as catalysts; irradiation was carried out with γ and β rays. Monoallylsilanes polymerize to viscous liquids. The products of the polymerization of diallylsilanes are powders. The principal relations of catalytic polymerization have been shown to hold also for radiation polymerization. The radiation copolymerization of various allylsilane derivatives containing Si — H bonds with acrylonitrile and styrene has also been studied. It has been shown that a small percentage of organosilicon compounds in copolymerization with styrene change the physical properties of polystyrene. An examination of the infrared spectra showed that the Si — H bond remained in all the resultant polymers and copolymers, the least amounts being preserved in the homopolymers. In the latter the double bond is also consumed. The ER spectra of the polymers and copolymers have been investigated.