ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VI 1964 № 11

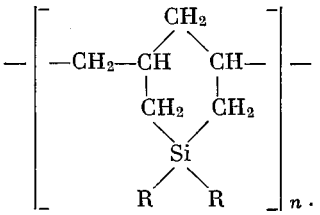
УДК 542.952.6

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛСИЛАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева

При полимеризации мономеров, содержащих две или больше несопряженных двойных связей, обычно образуются сшитые полимеры. В 1951 г. Батлер [1] показал, что при полимеризации галоидных солей диаллиламина получаются линейные полимеры, содержащие пиперидиновые группировки в основной цепи. Позднее линейные полимеры были получены из ряда несопряженных диенов, в том числе из диаллилсиланов, причем в качестве инициаторов использовали органические перекиси и системы Циглера [2].

Диаллилсиланы в присутствии систем Циглера образуют растворимые полимеры различного молекулярного веса — от масел до порошков, в зависимости от природы заместителей у атома кремния, соотношения катализатора и т. п. [3—6]. При полимеризации в присутствии перекиси третичного бутила под давлением 5500 *ат* диметил- и метилфенилдиаллилсиланы давали трехмеры [7]. Попытка полимеризации в присутствии перекиси бензоила в растворе в бензоле оказалась безуспешной [4]. Батлеру и Штакману удалось, однако, получить твердые растворимые полимеры полимеризацией диметил- и дифенилдиаллилсиланов в присутствии перекиси третичного бутила [6]. Полимеры, полученные в присутствии органических перекисей, так же как полимеры, полученные в присутствии катализатора Циглера, имели низкую остаточную ненасыщенность. Для растворимых полимеров предлагается структура, состоящая в основном из чередующихся шестичленных кремнийорганических циклов, связанных метиленовыми мостиками:



Возможность радиационной полимеризации аллилгидридсиланов, содержащих от одной до трех аллильных групп, была показана в 1961 г. [8]. Растворимые полимеры были получены только в случае моноаллильных производных; диаллил- и триаллилсиланы при полимеризации в массе образовывали сшитые полимеры.

В настоящей работе нами исследовалась возможность использования γ-излучения для проведения полимеризации по внутримолекулярному — межмолекулярному механизму на примере диаллилсиланов. С этой целью

были синтезированы диаллилсиланы общей формулы:

$$CH_2=CHCH_2SiCH_2CH=CH_2 \quad (R, R_1)$$

1) $R=R_1=CH_3$;
2) $R=R_1=C_2H_5$;
3) $R=CH_3$, $R_1=C_6H_5$

и диаллилгидридсиланы:

$$CH_2=CHCH_2SiCH_2CH=CH_2 \quad (R, H)$$

1) $R=CH_3$;
2) $R=C_2H_5$;
3) $R=C_6H_5$

действием аллилмагнийбромида на соответствующие дихлорсиланы:

$$RR_1SiCl_2+CH_2=CHCH_2MgBr \rightarrow RR_1Si(CH_2CH=CH_2)_2$$

Полученные мономеры имели физико-химические показатели, соответствующие приведенным в литературе.

Радиационная полимеризация диаллилсиланов
($I = 1{,}5\cdot10^6$ *рентген/час*, 30°, 20%-ный раствор в бензоле)

Мономер	Доза, 10^{-8} *рентген*	Выход полимера, вес.%	Температура перехода в жидкое состояние, °С	Характеристическая вязкость [η]	Элементарный состав, %					
					найдено			вычислено		
					C	H	Si	C	H	Si
$(CH_3)_2Si(CH_2CH=CH_2)_2$	4,5	56,7	50—65	0,06	68,59	10,99	19,41	68,48	11,5	20,02
$(C_2H_5)_2Si(CH_2CH=CH_2)_2$	4,5	92,0	50—65	0,08	71,73	11,80	16,17	71,34	11,98	16,68
$CH_3(C_6H_5)Si(CH_2CH=CH_2)_2$	4,5	75,2	60—65	0,05	77,23	9,09	13,20	77,15	8,97	13,88
$CH_3SiH(CH_2—CH=CH_2)_2$	3,75	69,0	70—95	0,2	66,48	11,06	22,45	66,58	11,18	22,24
$C_2H_5SiH(CH_2—CH=CH_2)_2$	3,75	74,0	58—80	0,18	68,60	11,15	20,22	68,48	11,5	20,02
$C_6H_5SiH(CH_2—CH=CH_2)_2$	3,75	70,0	100—110	0,18	76,35	8,85	14,60	76,52	8,56	14,92

Полимеризацию проводили облучением раствора мономера в бензоле в стеклянных ампулах в отсутствие кислорода. Для облучения использовали источник Co^{60}. Мощность дозы составляла $1{,}5\cdot10^6$ *рентген/час*, температура 30°. Данные о полимеризации помещены в таблице.

Диаллилсиланы и диаллилгидридсиланы при дозе $3{,}75—4{,}5\cdot10^8$ *рентген* образовали легкорастворимые, плавящиеся порошки с выходом 50—90% в зависимости от радикала у атома кремния. Наибольший выход полимера был получен в случае этильных производных, что согласуется с данными о положительном влиянии этильных радикалов на полимеризацию [9]. Во всех случаях нерастворимая часть в полимере полностью отсутствовала. Элементарный состав полимеров соответствовал составу мономеров.

ИК-спектры метилдиаллилсилана, полиметилдиаллилсилана и полидиметилдиаллилсилана приведены на рис. 1. Как видно из приведенных спектров, интенсивность полосы 6,1 μ (1640 $см^{-1}$), принадлежащей валентным колебаниям C=C-связи, соответствует незначительной остаточной ненасыщенности в полимерах. В случае полиметилдиаллилсилана количественная оценка остаточной ненасыщенности была проведена сравнением оптической плотности полосы двойной связи 6,1 μ (1640 $см^{-1}$) с оптической плотностью полосы 7,98 μ (1258 $см^{-1}$), принадлежащей группировке $\equiv Si—CH_3$. Как оказалось, содержание остаточных двойных связей в полимере не превышает 10%. В ИК-спектрах полимеров диаллилгидридсиланов не содержится полос 11,11 μ (900 $см^{-1}$) и 8,77—8,81 μ (1140—1135 $см^{-1}$), характерных для группировок $\equiv Si—(CH_2)_3—Si\equiv$, и наблюдается очень сильное поглощение в области 4,65—4,70 μ (2150—2128 $см^{-1}$), обусловленное валентными колебаниями $\equiv Si—H$-связи.

Образование растворимых полимеров из диаллилсиланов можно объяснить либо протеканием реакции по механизму циклополимеризации (I), либо полимеризацией по одной двойной связи мономера (II). В случае

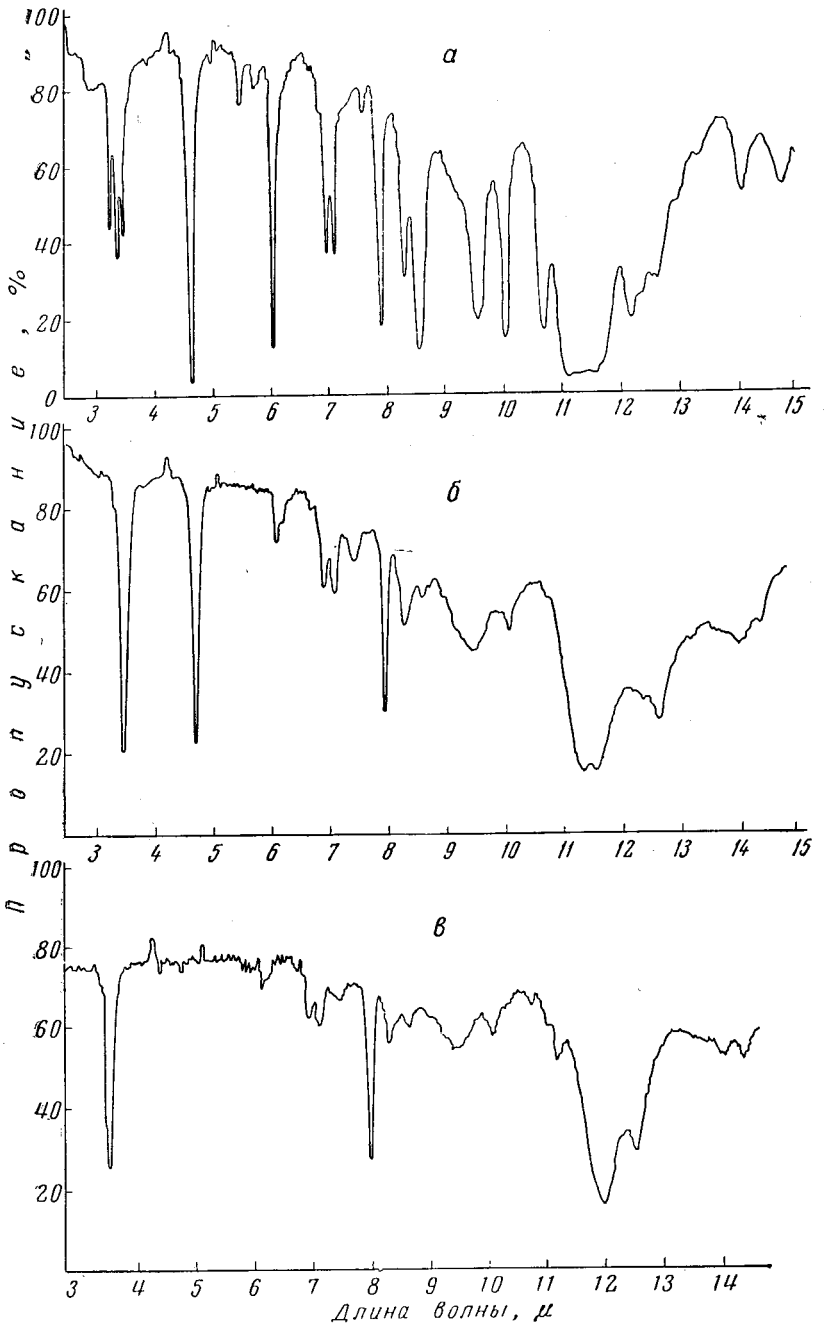
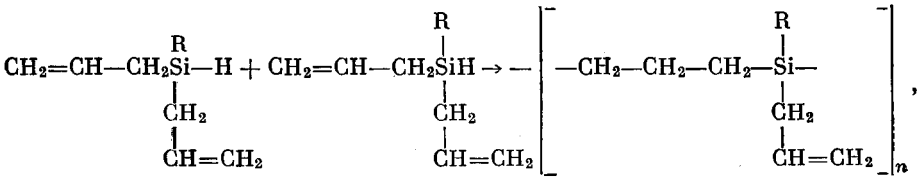


Рис. 1. ИК-спектры:

а — метилдиаллилсилана, *б* — полиметилдиаллилсилана, *в* — полидиметилдиаллилсилана

диаллилгидридсиланов можно было бы ожидать образования полимера по механизму полиприсоединения (III):



как это имеет место в случае винилгидридсиланов [10]. Однако в случае полимеризации по схеме II и III в полимере должно сохраняться 50% остаточных двойных связей: кроме того, в случае полиприсоединения (III)

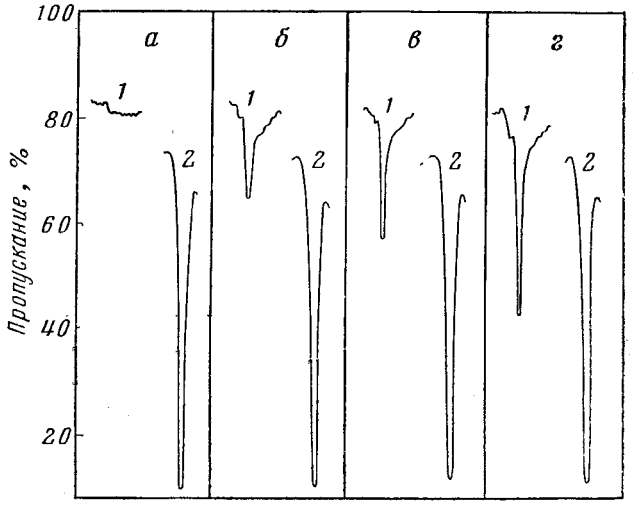


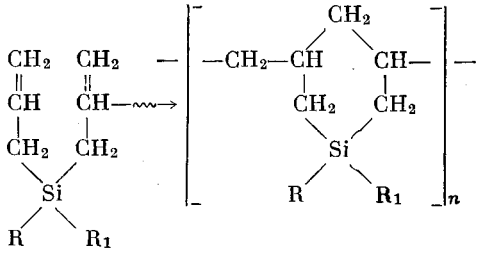
Рис. 2. ИК-спектры смесей различных концентраций метилдиаллилсилана (*1*) и метилдипропилсилана (*2*) в области валентных колебаний двойной связи.

Концентрация метилдиаллилсилана (%): *а* — 0, *б* — 4,5, *в* — 8,5, *г* — 16,0

ИК-спектр полимера должен содержать полосу, характерную для группировки $\equiv Si-(CH_2)_3-Si\equiv$, и не содержать полосы 4,65—4,70 μ (2150—2128 *см*$^{-1}$), характерной для $\equiv Si-H$-связи.

Как уже отмечалось, в ИК-спектрах полимеров диаллилгидридсиланов наблюдается очень интенсивная полоса поглощения $\equiv Si-H$-связи, низкая остаточная ненасыщенность и отсутствие полос, принадлежащих двум атомам кремния, связанным посредством триметиленового мостика.

Таким образом, образование растворимых полимеров из диаллилсиланов при радиационной полимеризации, очевидно, происходит по внутримолекулярному — межмолекулярному механизму, причем основным элементарным звеном в полимере является шестичленный кремнийорганический цикл:



В случае диаллилгидридсиланов реакция в основном протекает по аналогичной схеме. Полиприсоединение, по-видимому, не играет существенной роли в процессе.

Экспериментальная часть

Полимеризация. В ампулу помещали 2 *г* мономера и 8 *г* бензола, перегнанного над натрием, и эвакуировали при —196° до остаточного давления 10^{-3} *мм*. Облучение проводили на источнике Co^{60}.

Мощность дозы — $1{,}5 \cdot 10^6$ *рентген/час*, температура 30°, доза $3{,}75—4{,}5 \cdot 10^8$ *рентген*. По окончании облучения раствор полимера разбавляли двухкратным количеством бензола и твердый полимер осаждали в десятикратный объем метанола. Твердый полимер промывали чистым метанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Температуру плавления определяли в капилляре. Полимеры растворимы в бензоле, хлороформе, CCl_4, эфире и т. п.

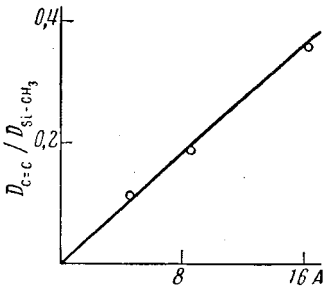


Рис. 3. Зависимость $D_{C=C} / D_{Si-CH_3}$ от концентрации двойных связей.

A — содержание $CH_3SiH(CH_2CH=CH_2)_2$ в смеси, %

ИК-спектры полимеров были сняты на спектрофотометре ИКС-14 с призмой из NaCl в области 3—15 μ. Количественное определение остаточной ненасыщенности в полиметилдиаллилсилане проводили по полосе 6,1 μ. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу 7,98 μ, принадлежащую группировке $\equiv Si—CH_3$, интенсивность которой остается постоянной в мономере и полимере. Для построения калибровочного графика зависимости отношения оптических плотностей полос 6,1 и 7,98 μ от концентрации двойных связей, были сняты ИК-спектры в области этих полос для смесей различных концентраций метилдиаллилсилана и его гидрированного аналога метилдипропилсилана при одинаковой толщине слоя (рис. 2). Как и следовало ожидать, интенсивность полосы 7,98 μ остается постоянной во всех случаях, в то время как интенсивность полосы 6,1 μ растет с увеличением концентрации метилдиаллилсилана. По отношениям оптических плотностей полосы двойной связи и полосы $\equiv Si—CH_3$ при различных концентрациях метилдиаллилсилана в смеси был построен график (рис. 3). Отношение $D_{C=C} / D_{Si-CH_3}$ в полиметилдиаллилсилане (рис. 1, *в*) составляет 0,165, что соответствует остаточной ненасыщенности 7—8%.

Характеристическую вязкость определяли в растворе в бензоле при 25°.

Выводы

Получены растворимые твердые полимеры из ряда диаллилсиланов и диаллилгидридсиланов под действием γ-излучения.

Институт нефтехимического синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
20 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. G. B. Butler, F. L. Ingley, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 895, 1951.
2. C. S. Marvel, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 130.
3. В. Я. Богомольный, Высокомолек. соед., **1**, 1469, 1959.
4. Г. С. Колесников, С. Д. Давыдова, Т. И. Ермолаева, Высокомолек. соед., **1**, 1493, 1959.
5. C. S. Marvel, R. G. Woolford, J. Organ. Chem., **25**, 1641, 1960.
6. G. B. Butler, R. W. Stacman, J. Organ. Chem., **25**, 1643, 1960.
7. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. В. Коршак, В. Ф. Миронов, Г. Н. Никишин, Докл. АН СССР, **99**, 785, 1954.
8. И. Н. Ляшенко, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, А. С. Фельдман, Т. И. Чернышева, Высокомолек. соед., **3**, 833, 1961.
9. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Г. Н. Никишин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 979.
10. C. Eborn, H. Niederprüm, J. Chem. Soc., 1963, 797.

POLYMERIZATION OF DIALLYLSILANES UNDER THE ACTION OF γ-RAYS

L. E. Guselnikov, N. S. Nametkin, L. S. Polak, T. I. Chernysheva

Summary

The γ-ray-induced polymerization of a number of diallylsilanes according to the intramolecular-intermolecular mechanism has been investigated. It has been shown that under the influence of γ-radiation diallylsilanes polymerize with the formation of solid polymers with m. p. from 50 to 110°, depending on the monomer structure.