

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛТРИМЕТИЛ(ФЕНИЛ)-  
СИЛАНОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ**

***Н. С. Наметкин, И. Н. Кожухова, В. Г. Филиппова,  
С. Г. Дургарьян***

Известно, что винилсиланы общей формулы  $R_3Si - CH = CH_2$ , где  $R$  — алкильные или фенильные заместители, характеризуются высокой активностью в процессах полимеризации в присутствии металлического лития и литийорганических соединений [1]. Достаточно высока активность указанных кремнийолефинов и в реакции сополимеризации, осуществляемой в присутствии литийалкилов, что было показано на примере со стиролом [2, 3]. Однако в радикальной сополимеризации винилсиланы менее активны, чем углеводородные мономеры [4, 5].

Представляло интерес выяснить активность кратной связи в алкенилсиланах, находящейся не в  $\alpha$ -, а в  $\beta$ -положении по отношению к атому кремния. С этой целью была проведена радикальная сополимеризация аллилпроизводных кремния — аллилтриметилсилана (АТМС) и аллилдиметилфенилсилана (АДМФС) с акрилонитрилом (АН).

**Экспериментальная часть**

АТМС и АДМФС были получены магнийорганическим синтезом из соответствующих аллилхлорсиланов [6].

АН очищали по методике Бемфорда и Дженкинса [7] и хранили над гидридом кальция.

Н, Н-Диметилформамид (ДМФА) очищали азеотропной перегонкой с бензолом. Чистоту мономеров и растворителя контролировали хроматографически.

Сополимеризацию проводили в вакууме ( $10^{-3}$  мм) в массе или в растворе в ДМФА при  $70^\circ$  в присутствии перекиси бензоила. Концентрация инициатора в опытах составляла  $0,01-0,02$  моль/л, а суммарная концентрация мономеров —  $5$  моль/л. Сополимеры аллилсиланов с АН представляют собой порошкообразные вещества желтого цвета, причем окраска их усиливается с увеличением содержания звеньев аллилсилана. Сополимеры, полученные в блоке, были плохо растворимы в бензоле, декалине, ДМФА и других растворителях. О составе сополимеров судили по содержанию в них кремния.

Таблица 1

**Сополимеризация аллилсиланов с АН до небольших глубин превращения  
( $c_{\text{иниц}} = 0,02$  моль/л,  $70^\circ$ )**

В массе, $c_{\text{моном}} = 10$ моль/л				В растворе в ДМФА, $c_{\text{моном}} = 5$ моль/л			
мол. доля аллилсилана в смеси мономеров	выход сополимера, %	содержание Si в сополимере, %	мол. доля аллилсилана в сополимере	мол. доля аллилсилана в смеси мономеров	выход сополимера, %	содержание Si в сополимере, %	мол. доля аллилсилана в сополимере
<b>АТМС + АН</b>							
0,500	9,1	7,0	0,153	0,400	9,5	6,1	0,131
0,600	6,0	8,6	0,200	0,500	7,3	8,7	0,201
0,700	9,5	10,2	0,247	0,600	5,7	9,9	0,236
0,800	7,7	12,1	0,310	0,700	5,4	12,7	0,335
				0,800	1,5	14,3	0,390
<b>АДМФС + АН</b>							
0,500	8,15	7,25	0,199	0,400	9,3	7,7	0,218
0,600	5,4	8,20	0,238	0,500	8,4	8,6	0,260
0,700	7,2	10,9	0,410	0,600	6,1	9,6	0,330
0,800	8,5	12,35	0,510	0,700	4,5	11,7	0,453
				0,800	2,0	12,5	0,520

## Результаты опытов

Сополимеризацию аллилсиланов с АН проводили при содержании алкиненсиленов в исходной смеси мономеров от 25 до 90 вес. %. При этом были получены сополимеры, содержащие от 7 до 49 вес. % кремнийорганических звеньев. Продолжительность полимеризации во всех случаях составляла 6 час. При сополимеризации аллилсиланов с АН наблюдаются те же закономерности, что и при сополимеризации винилсиланов. Так,

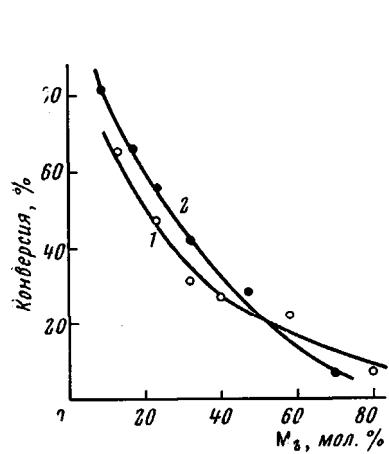


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров от содержания аллилсиланов в мономерной смеси:

1 — АТМС + АН, 2 — АДМФС + АН.  $M_2$  — содержание аллилсилана в исходной смеси мономеров

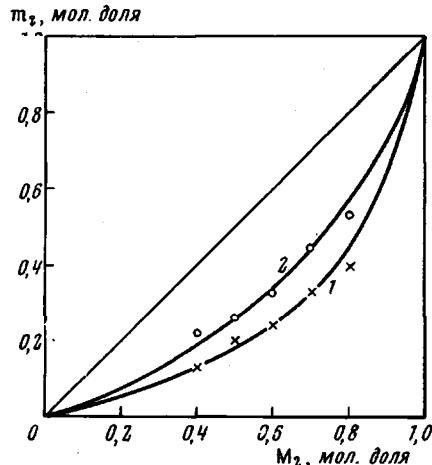


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава реакционной смеси при максимальной конверсии:

1 — АТМС + АН, 2 — АДМФС + АН.  $M_2$  — содержание аллилсилана в исходной смеси мономеров,  $m_2$  — содержание аллилсилана в сополимере

с увеличением содержания аллилсиланов в мономерной смеси выход сополимеров уменьшается (рис. 1). Большое влияние на состав образующихся сополимеров оказывают условия сополимеризации. Полимеризация в блоке приводит к сополимерам, обедненным звеньями аллилсиланов (табл. 1) вследствие плохой растворимости продуктов сополимеризации. Кроме того, сополимеры аллилсиланов с АН, полученные в блоке, нерастворимы в ДМФА. По-видимому, причина этого заключается в реакциях передачи цепи. Аллильные кремнийорганические соединения наряду с двойной связью — акцептором свободных электронов — содержат реакционно-способную группу —  $\text{CH}_2$  — с подвижными «аллильными» атомами водорода. Поэтому наряду с реакцией полимеризации существенное значение приобретает реакция отрыва атома водорода от аллильной группы. Было показано, что вероятность присоединения метильного радикала к аллильной двойной связи только в четыре раза больше вероятности отрыва водорода от метиленовой группы у двойной связи [8]. Возникновение активного центра на полимерной молекуле ведет к образованию сшивок между цепями и нерастворимости сополимеров.

Таблица 2

Константы сополимеризации аллилсиланов с АН

Аллилсилан ( $M_2$ )	$r_1$	$r_2$	$Q_2$	$e_2$
АТМС	3,98	0,10	0,036	0,27
АДМФС	2,24	0,20	0,070	0,30

в ДМФА. По-видимому, причина этого заключается в реакциях передачи цепи. Аллильные кремнийорганические соединения наряду с двойной связью — акцептором свободных электронов — содержат реакционно-способную группу —  $\text{CH}_2$  — с подвижными «аллильными» атомами водорода. Поэтому наряду с реакцией полимеризации существенное значение приобретает реакция отрыва атома водорода от аллильной группы. Было показано, что вероятность присоединения метильного радикала к аллильной двойной связи только в четыре раза больше вероятности отрыва водорода от метиленовой группы у двойной связи [8]. Возникновение активного центра на полимерной молекуле ведет к образованию сшивок между цепями и нерастворимости сополимеров.

Для оценки реакционноспособности аллилсиланов были определены константы сополимеризации. С этой целью сополимеризацию проводили до малой конверсии. Результаты некоторых опытов приведены в табл. 1.

Для расчета констант сополимеризации были использованы результаты опытов, проведенных в растворе в ДМФА. Константы сополимеризации, рассчитанные по методу Файнмана и Росса, представлены в табл. 2.

Замена метильной группы на фенильную повышает активность аллилсиланов более чем в два раза. По-видимому, это связано с изменением индукционного эффекта тризамещенной силильной группы в результате введения электроно-акцепторного заместителя. Низкие значения  $Q_2$  свидетельствуют о незначительной стабилизации аллилсиланового радикала.

Используя полученные константы сополимеризации, были построены кривые зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси (рис. 2).

### Выводы

1. Изучена сополимеризация аллилтриметилсилина и аллилдиметилфенилсилина с акрилонитрилом в присутствии перекиси бензоила.

2. Определены константы сополимеризации  $r_1$  (акрилонитрил) = 3,98;  $r_2$  (аллилтриметилсилан) = 0,10;  $r'_1$  (акрилонитрил) = 2,24;  $r'_2$  (аллилфенилдиметилсилан) = 0,20.

3. Показано влияние строения исследуемых аллилсиланов на относительную активность их в сополимеризации с акрилонитрилом.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
4 II 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., 7, 185, 1965.
2. В. Г. Филиппова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1127.
3. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Докл. АН СССР, 177, 853, 1967.
4. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова. Докл. АН СССР, 172, 1090, 1967.
5. G. E. Scott, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670, 1959.
6. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 635.
7. C. Bamford, A. Jenkins, Proc. Roy. Soc., A216, 515, 1953.
8. С. И. Бейлин, Н. А. Покатило, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., 7, 1085, 1965.

УДК 678.544:547.262:66.063.2

## ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ И ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА СКОРОСТЬ ДИФФУЗИИ ЭМАНАЦИИ В ТРИАЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Д. Нитцольд, К. Б. Зaborенко, Х. Т. Курбанов,  
П. В. Козлов

При исследовании структурных переходов триацетата целлюлозы (ТАЦ) эманационным методом [1] было замечено, что в процессе пропускания сухого воздуха над образцом, хранившимся до этого в комнатной атмосфере, его эманирующая способность уменьшается. Поскольку ТАЦ способен взаимодействовать с водой [2], возникло предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен десорбцией поглощенной воды. Настоящая работа предпринята с целью оценки влияния сорбции воды и этилового спирта на скорость диффузии эманации в ТАЦ.