

УДК 541.64:547.1'128

**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛСИЛАНОВ С ДВУМЯ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ У АТОМА КРЕМНИЯ**

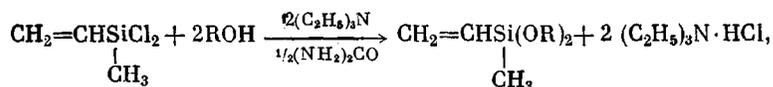
*К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Н. А. Емелькина,  
З. В. Печоркина, Л. А. Лейтес*

Исследована реакция радикальной полимеризации метилвинилдиалкокси (арилокси, ацетокси)силанов в присутствии перекиси ди-трет-бутила и показано, что с увеличением электроноакцепторных свойств органооксизаместителей у атома кремния скорость полимеризации увеличивается. Рассчитаны константы скорости полимеризации исследованных винилсиланов и дана краткая характеристика полученных полимеров.

В литературе имеется ограниченное число публикаций, посвященных полимеризации винилсиланов с двумя функциональными группами у атома кремния.

Полимеризация винилдихлор- и винилдиэтоксиланов была проведена под давлением 6000 атм в присутствии перекисных катализаторов [1]; исследована также полимеризация метилвинилдихлор- и метилвинилдиметоксисиланов [2, 3].

Представляло интерес исследовать полимеризацию винилалкилдиорганоксисиланов и установить влияние природы органооксигрупп на реакционную способность указанного класса соединений. Для этой цели реакцией этерификации метилвинилхлорсилана с алифатическими спиртами нормального строения и фенолом были получены винилалкилдиалкокси (ди-фенокси)силаны по схеме



где R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Метилвинилдиацетоксисилан получен при взаимодействии метилвинилдихлорсилана с ацетатом калия по методике [4]. Все выделенные соединения были идентифицированы по данным элементного анализа, молекулярной рефракции, бромным числом и молекулярным массам. В ИК-спектрах полученных метилвинилдиалкокси (арилокси)силанов найдены полосы 840–860; 1240–1260 (Si—CH<sub>3</sub>), 1080–1100, 1180 (Si—O—C), 1270, 1410, 1600, 3050 (CH<sub>2</sub>=CHSi), 1470, 2930, 2860 (CH<sub>2</sub>), 2880 (CH<sub>3</sub>) и 965–990 см<sup>-1</sup> (C—H). Свойства синтезированных соединений представлены в табл. 1. Перед полимеризацией чистоту метилвинилдиалкокси (арилокси, ацетокси)силанов контролировали методом ГЖХ. Полимеризацию метилвинилдиалкоксисиланов проводили без растворителя при 150° с 0,5 и 1,5% перекиси ди-трет. бутила (ПТБ).

Из рис. 1 видно, что скорость реакции сильно зависит от величины алкоксильной группы и она увеличивается с увеличением последней. Константы скорости полимеризации метилвинилсиланов с R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> и *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> равны (соответственно) *k*·10<sup>2</sup> мин<sup>-1</sup>: 0,87; 0,93; 1,0; 1,78. Это, вероятно, связано с индукционным влиянием алкоксигрупп.

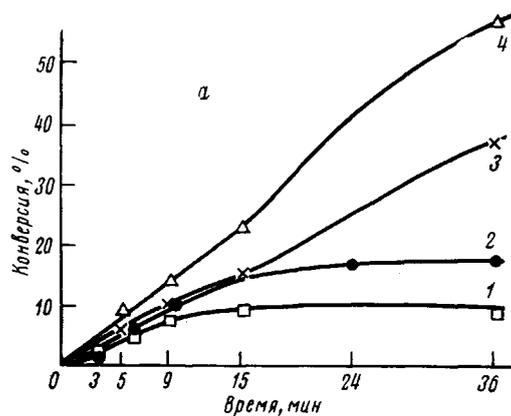
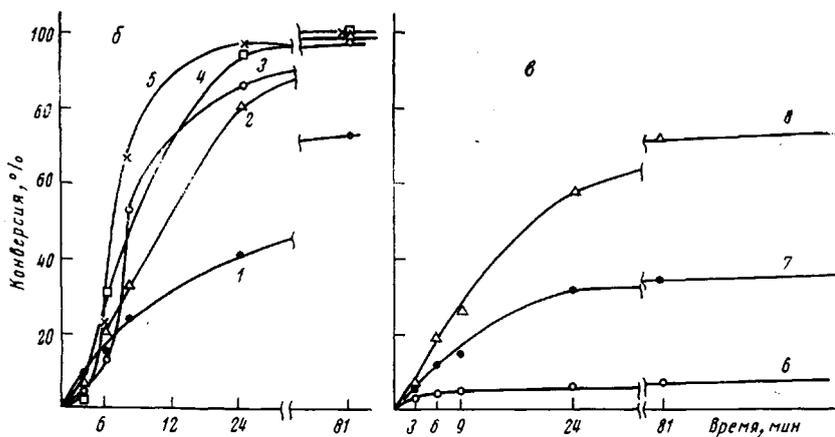


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации метилвинилсиланов  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OR})_2$  ПТВ при  $150^\circ$  с 0,5 (а) и 1,5% ПТВ (б, в).

R: 1 —  $\text{CH}_3$ ; 2 —  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; 3 —  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ; 4 —  $n\text{-OC}_4\text{H}_9$ ; 5 —  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ; 6 —  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 7 —  $\text{Cl}$ ; 8 —  $\text{OSOCH}_3$



Реакция полимеризации формально имеет первый порядок по мономеру. Как показали экспериментальные данные, в ряду метилвинилдиалкоксиланов, начиная с метилвинилдиметоксисилана и кончая метилвинилдиамлоксисиланом, константы скорости полимеризации возрастают от  $2,63 \cdot 10^{-2}$  до  $5,99 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ .

Исследование полимеризации метилвинилдицетоксисилана, метилвинилдифеноксисилана и метилвинилдихлорсилана (рис. 1, в) показало, что

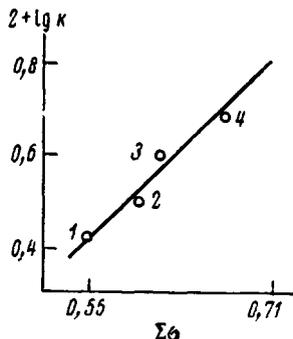


Рис. 2. Корреляция констант скоростей полимеризации метилвинилдиалкоксиланов с индукционными константами. Номера точек соответствуют номерам линий на рис. 1, а.

полимеризация указанных соединений подчиняется закономерностям реакции первого порядка, и константы скорости их полимеризации при  $150^\circ$  равны (соответственно)  $k \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$ : 2,99; 0,27; 1,7. В двух последних случаях константы скорости полимеризации значительно ниже, чем у метилвинилдиметоксисилана.

Таблица 1



R	R'	Т. кип., °C/тор	Выход, %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR **	Бромное число **	М. вес по бромному числу **	Элементный состав, %**		
									C	H	Si
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> *	CH <sub>3</sub> *	49–50/7	81,4	1,4090	0,8534	$\frac{54,55}{54,52}$	$\frac{86,2}{84,9}$	$\frac{186}{188}$	$\frac{57,99}{57,44}$	$\frac{10,91}{10,68}$	$\frac{14,89}{15,55}$
						$\frac{63,27}{63,82}$	$\frac{72,0}{73,8}$	$\frac{222}{216}$	$\frac{61,43}{61,11}$	$\frac{11,16}{11,11}$	$\frac{13,00}{12,96}$
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> *	CH <sub>3</sub> *	77–78/8	76,0	1,4171	0,8615	$\frac{73,01}{73,12}$	$\frac{68,2}{65,6}$	$\frac{234}{244}$	$\frac{64,20}{63,93}$	$\frac{11,62}{11,47}$	$\frac{11,03}{11,47}$
						$\frac{75,22}{75,99}$	$\frac{54,8}{62,5}$	$\frac{291}{256}$	$\frac{69,87}{70,40}$	$\frac{6,20}{6,25}$	$\frac{10,22}{9,15}$
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> *	CH <sub>3</sub> *	105–106/8	94,8	1,4227	0,8617	$\frac{91,72}{91,67}$	—	—	$\frac{68,43}{68,00}$	$\frac{11,66}{12,00}$	$\frac{9,33}{9,34}$
						$\frac{91,72}{91,67}$	—	—	$\frac{68,43}{68,00}$	$\frac{11,66}{12,00}$	$\frac{9,33}{9,34}$

\* Данные соединения получены в работе [6] по другой методике.  
 \*\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

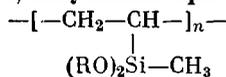
По скорости полимеризации винилсиланы можно расположить в следующий ряд (даны значения R):  $n\text{-C}_5\text{H}_{11} > n\text{-C}_4\text{H}_9 > n\text{-C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{OSiCH}_3 > \text{Cl} > \text{C}_6\text{H}_5$ .

Некоторые свойства полимеров даны в табл. 2.

Представляло интерес рассмотреть, подчиняются ли константы скорости полимеризации исследованных винилсиланов корреляции с индукционными константами  $\sigma_i$  по уравнению  $\lg k = \sum \sigma_i \rho_i$  (индукционные константы взяты из работы [5]). Логарифмы констант скорости полимеризации метилвинилсиланов с алкоксизаменителями имеют прямолинейную

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров, полученных при 150° в присутствии 1,5% ПТБ



R	Конверсия, %	$k \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$\bar{M}_n$	n	T <sub>c</sub> , °C	Элементный состав, %					
						найдено			вычислено		
						C	H	Si	C	H	Si
CH <sub>3</sub>	72,51	2,63	720	5	-55	45,11	9,11	21,08	46,29	9,2	20,77
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	99,26	3,14	1200	7	-93	52,27	10,10	17,46	53,07	10,07	17,19
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	97,02	4,02	2120	11	-92	57,34	10,30	14,80	57,92	10,70	14,69
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	99,73	4,92	1320	6	-92	61,07	10,36	13,33	61,43	11,15	12,79
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	96,80	5,99	1900	8	-92	63,76	11,55	11,58	64,18	11,51	11,35
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,89	0,27	—	—	—	69,87	6,59	11,01	70,48	6,34	10,82
Cl	33,93	1,70	—	—	—	25,23	4,09	20,18	25,52	4,25	19,85
OSiCH <sub>3</sub>	71,60	2,99	585	3	-50	45,10	6,62	14,50	45,28	6,50	14,68

зависимость от  $\sum \sigma_i$  с  $\rho_i = +4,52$  и коэффициентом корреляции  $r = 0,95$ . Из рис. 2 видно, что с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей у кремния скорость полимеризации возрастает. При этом мы не учитывали стерический эффект алкоксизаменителей, который накладывается на индукционный и несколько занижает его. Винилсиланы с R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OSiCH<sub>3</sub> и Cl не укладываются на эту прямую, что свидетельствует о более сложном течении процесса.

Ранее в работе [3], где была исследована полимеризация алкил(арил)-диметоксисиланов, авторы установили, что максимальную скорость полимеризации имеет n-амилвинилдиметоксисилан. Нами был синтезирован впервые n-амилвинилди(n-амилокси)силан (табл. 1) и исследована его полимеризация при 150° в присутствии 0,5 и 1,5% ПТБ (рис. 3, а): константы скорости полимеризации равны  $7,73 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup> (0,5% ПТБ) и  $9,99 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup> (1,5%).

Как видно, n-амилвинилди(n-амилокси)силан является самым реакционноспособным мономером при радикальной полимеризации из серии дифункциональных винилалкиларилсиланов.

При наличии функциональных групп в винилсиланах появляется возможность реакции передачи цепи на мономер [3].

Чтобы оценить вклад реакции передачи цепи на мономер в ходе реакции полимеризации метилвинилдиметоксисилана, измеряли спектры комбинационного рассеяния раствора метилвинилдиметоксисилана. По соотношению интенсивностей полос валентного колебания  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  винильных групп в образце после полимеризации и в нулевой точке, измеренному методом внутреннего эталона, рассчитывали количество прореагировавших винильных групп. Затем эти же образцы освобождали в вакууме от оставшегося мономера и циклогексана и рассчитывали весовую степень превращения (рис. 3, б). Как видно из рис. 3, б, кривые 1 и 2 близки, что свиде-

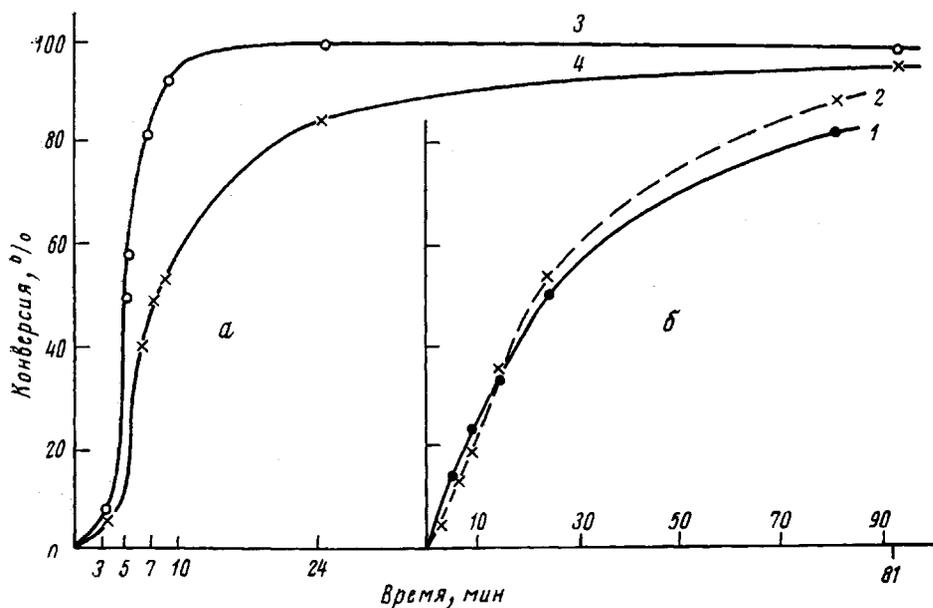


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации при  $150^\circ$  *n*-амилвинилди-*n*-амилоксисилана (а) и метилвинилдиметоксисилана (б) в присутствии 1,5 (1—3) и 0,5% ПТВ (4): 1 — степень превращения рассчитана по убыванию винильных групп в спектре КР; 2 — по выходу полимера

тельствует о небольшом вкладе реакции передачи цепи на мономер в общий процесс полимеризации, однако при высоких степенях конверсии реакция усложняется за счет передачи цепи на алкоксильные группы.

Полулогарифмическая анаморфоза кривой 1, б (рис. 3), представленная на рис. 4, показывает, что реакция полимеризации метилвинилдиметоксисилана имеет первый порядок по мономеру.

**Метилвинилди-(*n*-пропокс)силан.** 50 г метилвинилдихлорсилана в 100 мл безводного бензола добавляли по каплям к смеси 47,3 г абсолютного *n*-пропанола, 71,6 г триэтиламина и 10,6 г мочевины в 100 мл безводного бензола. Реакционную массу нагревали с перемешиванием 7 час. при  $75-78^\circ$ . Осадок отфильтровали, после отгонки растворителя из остатка фракционированием выделили 54,2 г (81,4%) метилвинилди-(*n*-пропокс)силана.

Аналогично получили метилвинилди-(*n*-бутокс)- (выход 76%) и метилвинилди-(*n*-амилокс)силан (выход 94%).

**Метилвинилди-(фенокс)силан.** 50 г метилвинилдихлорсилана в 100 мл безводного бензола добавляли по каплям к смеси 73,2 г фенола, 71,6 г триэтиламина, 10,6 г мочевины и 150 мл безводного бензола. Реакционную массу нагревали 8 час. при  $84^\circ$ . Осадок отфильтровали, растворитель отогнали. Из остатка после перегонки получили 78,6 г (86,8%) метилвинилди-(фенокс)силана.

***n*-Амилвинилди-(*n*-амилокс)силан.** К смеси 18 г *n*-амилового спирта, 2,8 г мочевины, 18,9 г триэтиламина в 100 мл безводного бензола добавляли 18,4 г *n*-амилвинилдихлорсилана [3] в 20 мл безводного бензола. Перемешивание с нагреванием продолжали 8 час.; из остатка фракционированием выделили 15,6 г (55,6%) *n*-амилвинилди-(*n*-амилокс)силана.

Метилвинилдиэтоксисилан получен с выходом 77,5%, т. кип.  $85-90/17$  тор,  $n_D^{20}$  1,4521,  $d_4^{20}$  1,058.

Метилвинилдиэтоксисилан получен с выходом 81%, т. кип.  $133-134^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,3991,  $d_4^{20}$  0,8612.

Метилвинилдиметоксисилан — т. кип.  $103-104^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,3950,  $d_4^{20}$  0,8870.

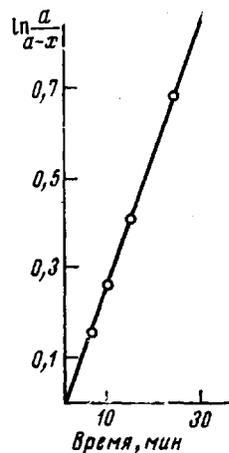


Рис. 4. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой 1, б рис. 3

Чистоту силанов контролировали хроматографически на хроматографе типа ДХ-4 (20% СКТФТ-50 на целите-545 (45–50 меш); скорость газа-носителя 50 мл/мин).

Полимеризацию винилсиланов проводили в вакууме ампульным методом при 150° в присутствии 0,5 и 1,5% перекиси ди-трет.бутила по методике [2].

Среднечисленную молекулярную массу  $\bar{M}_n$  определяли на Dampfdruck Osmometer фирмы «Кнауер» в хлороформе при 37° (чувствительность прибора 32).

Спектры комбинационного рассеяния были получены на приборе Coderg РН-0 с возбуждением He-Ne лазером мощностью ~20 мвт. Интенсивность линии 1600 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентному колебанию  $\nu_{C=C}$  винильных групп, измеряли методом внутреннего эталона, для чего к исходному винилсилану был добавлен циклогексан (мольное соотношение 5 : 0,6 соответственно).

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 XI 1976.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Сахарова, Диссертация, 1962.
2. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Н. А. Емелькина, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2295.
3. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Н. А. Емелькина, Т. П. Крамаренко, Высокомолек. соед., А17, 2325, 1975.
4. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Докл. АН СССР, 122, 393, 1958.
5. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ун-та, 1966.
6. Ю. И. Андронов, Диссертация, 1970.