ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIX *1977* *№ 5*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СВЯЗИ $\rangle$Si—H В ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАХ

Андрианов К. А., Кудишина В. А., Минаков В. Т., Швец Н. И., Ягунов К. А.

При исследовании влияния карбонилов металлов [1] на процесс отверждения полиорганосилоксанов, содержащих винильные и гидридные группы у атома кремния, высказано предположение, что образование трехмерного нерастворимого кремнийорганического полимера может идти за счет как гидросилилирования, так и дегидроконденсации с участием гидроксильных групп, имеющихся в полимере. На возможность этого указывалось и ранее [2].

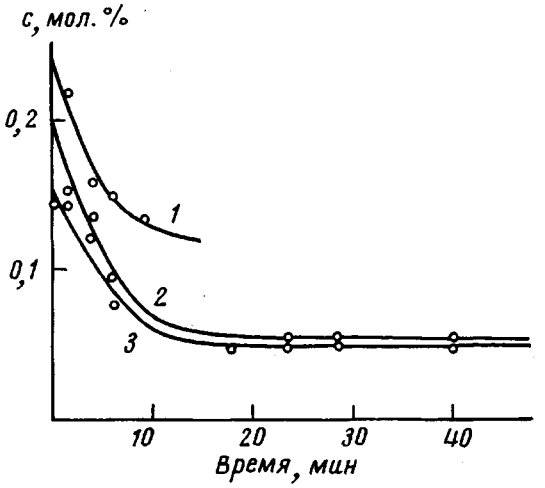

Рис. 1. Изменение концентрации функциональных групп в процессе нагревания при 100° в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ смеси I+II: *1* – группы $\rangle$Si—H, *2* – OH-группы, *3* – винильные группы

В настоящей работе сделана попытка оценить вклад гидросилилирования и дегидроконденсации в образование трехмерных нерастворимых кремнийорганических полимеров из полиметилфенилвинил- (I) и полиметилфенилгидросилоксанов (II), получаемых согидролизом в кислой среде соответствующих алкиларилхлорсиланов, взятых в эквимольном соотношении

$$HO\{[CH_3(C_6H_5)SiO][CH_3(CH_2{=}CH)SiO][C_6H_5SiO_{1,5}]\}_nH \quad (I)$$

$$HO\{[CH_3(C_6H_5)SiO][H(CH_3)SiO][C_6H_5SiO_{1,5}]\}_nH \quad (II),\ n=1-3$$

Взаимодействие I и II осуществляли в присутствии соединений родия и платины [3, 4].

При нагревании смеси олигомеров I и II, взятых в эквивалентных соотношениях по содержанию гидридных и винильных групп при 100° в при-

Таблица 1

Состав полиорганогидросилоксанов

Полиорганосилоксан	Элементный состав, % *			Функциональный состав, мол. %		
	Si	C	H	≡Si—H	—CH=CH₂	—OH
I блокированный	25,39 / 26,13	52,66 / 53,71	5,95 / 5,02	–	0,36 / 0,30	–
II	21,75 / 22,18	54,57 / 51,71	5,75 / 5,09	0,081 / 0,071	–	0,30
II блокированный	26,46 / 27,51	52,12 / 52,44	6,29 / 6,94	0,25 / 0,24	–	–

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Таблица 2

Кинетические параметры реакций связи ≡Si–H в полиорганосилоксанах

Реакционная смесь	Катализатор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$					Катализатор $[Rh(C_4H_7N_2O_2)_2(C_8H_5)_3P]_2$	
	k ($мин^{-1}$) при T, °C				$E_a^{каж}$, ккал/моль	k ($мин^{-1}$) при T, °C	
	70	90	115	130		115	130
II	0,800	9,662	20,866	–	18,5±1	4,649	–
Смесь блокированных олигомеров I+II	–	0,456	2,347	6,245	19,0±1	1,935	–
II блокированный	–	–	0,224	3,220	–	–	0,560

сутствии платинохлористоводородной кислоты содержание всех функциональных групп (≡Si—H, —OH и CH_2=CH—) уменьшается (рис. 1) в течение первых 10 мин., после чего идет гелеобразование.

Для сравнения скоростей реакций гидросилилирования и дегидроконденсации были приготовлены две серии реакционных смесей: первая — олигомер II, вторая — смесь олигомеров I и II, в которых гидроксильные группы заменены на триметилсилоксигруппы (табл. 1). Соотношение концентраций функциональных групп в реакционных смесях было постоянным — [≡SiH]/[—OH] (в первой серии) = [≡Si—H]/[CH_2=CH—] (во второй серии) = 0,08/0,30 мол.%.

Реакцию проводили в блоке в присутствии 10^{-4} моля $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ на моль ≡SiH-групп (0,1 н. раствор в изопропиловом спирте) или в присутствии 10^{-3} моля на моль групп ≡Si—H диметилглиоксиматного комплекса родия с трифенилфосфином (0,1 н. раствор в бензоле) при 70, 90, 115 и 130°. За ходом реакций следили по изменению оптической плотности полосы поглощения связи ≡Si—H (2180 $см^{-1}$) на ИК-спектрах раствора реакционной смеси в CCl_4. Полученные кинетические кривые приведены на рис. 2, *а*.

Вследствие значительного избытка гидроксильных групп в первой серии и винильных — во второй, реакции имели формально общий первый порядок (рис. 2, *б*). Константы скорости реакций, рассчитанные по уравнению первого порядка, и значения кажущейся энергии активации, опре-

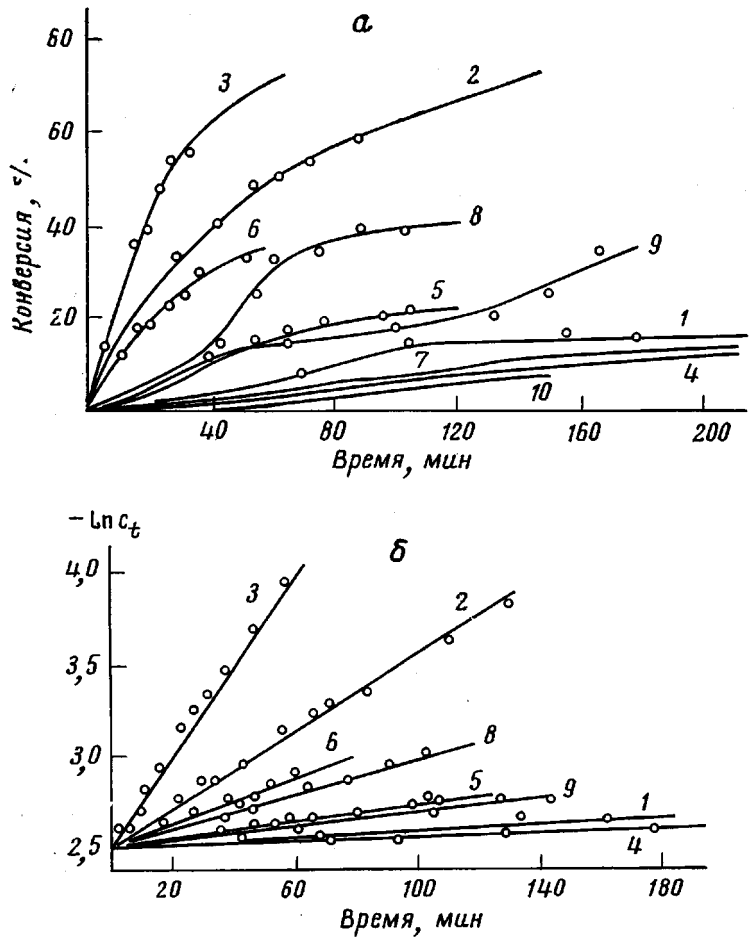

Рис. 2. Изменение во времени конверсии (*а*) и логарифма концентрации (*б*) гидридных групп при осуществлении процесса в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (*1–7*) и $[Rh(C_4H_7N_2O_2)_2 \cdot (C_6H_5)_3P]_2$ (*8–10*):

1–3, 8 — олигомер II; *4–6, 9* — смесь блокированных олигомеров I и II; *7, 10* — блокированный II. Температура: *1* — 70; *2, 4* — 90; *3, 5, 8, 9* — 115; *6, 7, 10* — 130°

деленные графически для реакций в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ [5] (рис. 3), приведены в табл. 2. Коэффициент корреляции при расчете k и $E_a^{каж}$ равен 0,98–0,99 и 0,98 соответственно.

Порядок полученных $E_a^{каж}$ свидетельствует о том, что реакция протекает в кинетической области. Различие между значениями кажущейся энергии активации для отдельных серий составляет 3% и не превышает погрешности эксперимента. На основании приведенных результатов можно заключить, что гидросилилирование и дегидроконденсация в присутствии платинохлористоводородной кислоты идут через образование идентичных промежуточных каталитически активных соединений, получающихся при расщеплении катализатором связи $\equiv$Si—H [6].

Определенный вклад в понижение скорости гидросилилирования, несомненно, вносят блокирующие триметилсилоксигруппы. Введение их, например, к атому кремния, соединенному с винильной группой, уменьшает скорость гидросилилирования последней примерно на порядок [7]. С другой стороны, известно, что заместители у атома кремния, соседнего с реакционным центром или удаленного еще более (а именно это и имеет

место в данном случае), не оказывают существенного влияния на скорость гидросилилирования [8].

Таким образом, даже при учете влияния триметилсилоксигрупп скорость дегидроконденсации в присутствии платинохлористоводородной кислоты должна быть примерно равной или несколько выше скорости гидросилилирования.

Для оценки вклада в образование нерастворимого полимера реакции диспропорционирования, катализатором которой является платинохлористоводородная кислота [9], полиорганосилоксан II с концевыми триметилсилоксигруппами нагревали в присутствии $H_2PCl_6 \cdot 6H_2O$. Концентрация гидридных групп при этом уменьшалась (рис. 2, *а*, кривая 7), однако скорость реакции была примерно на два порядка ниже скорости дегидроконденсации (табл. 2).

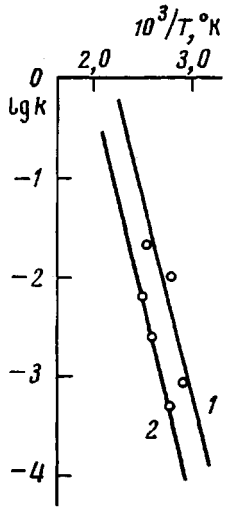

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры для олигомера II (*1*) и смеси блокированных олигомеров I и II (*2*)

Очевидно, в условиях одновременного протекания гидросилилирования, дегидроконденсации и диспропорционирования при структурировании полиорганогидросилоксанов доля последней реакции будет очень незначительна.

Гидролитическая конденсация в условиях отверждения при температуре до 100° в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, вероятно, не идет. На это указывало изменение содержания гидроксильных групп в процессе дегидроконденсации, конверсия которых равна конверсии гидридных групп.

Димерный *бис*-(диметилглиоксиматный) комплекс родия известен как активный катализатор гидросилилирования [3]. Нами установлено, что он, так же как некоторые другие комплексы одновалентного родия [10], является катализатором реакции дегидроконденсации и, аналогично платинохлористоводородной кислоте, реакции диспропорционирования полиорганосилоксанов (рис. 2). Однако избирательность его выше (табл. 2): если скорость гидросилилирования сравнима со скоростью этой реакции в присутствии платинохлористоводородной кислоты, то скорости дегидроконденсации и диспропорционирования значительно ниже.

Таким образом, полученные результаты дают основание считать, что образование трехмерного нерастворимого полимера при совместном отверждении полиорганогидросилоксанов, содержащих также гидроксильные группы у атома кремния, в присутствии платинохлористоводородной кислоты идет за счет гидросилилирования и дегидроконденсации, причем вклад второй реакции может быть более существенным, чем первой. В присутствии димерного *бис*-(диметилглиоксиматного) комплекса родия с трифенилфосфином образование полимера происходит преимущественно за счет гидросилилирования.

Поступила в редакцию
11 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *К. А. Андрианов, В. А. Кудишина, Н. И. Швец, В. Т. Минаков, Г. И. Магомедов, В. Г. Сыркин, А. С. Френкель*, Высокомолек. соед., *А17*, 872, 1975.
2. Пат. США 2967170, 1961.
3. *В. Б. Панов, М. Л. Хидекель, С. А. Щепинов*, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2397.
4. *J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes*, J. Amer. Chem. Soc., *79*, 974, 1957.
5. *Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре*, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974, стр. 48.
6. *A. J. Chalk, J. F. Harrod*, J. Amer. Chem. Soc., *87*, 16, 1965.

7. *К. А. Андрианов, И. Соучек, Л. М. Хананашвили, Л. Амбруш,* Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 606.
8. *К. А. Андрианов, Л. А. Гаврикова, Е. Ф. Родионова,* Высокомолек. соед., *А13*, 937, 1971.
9. *К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Л. А. Лейтес, Б. Д. Лаврухин, А. М. Евдокимов,* Высокомолек. соед., *Б16*, 330, 1974.
10. *Ivao Ojima, Mitsoru Nihonyagi,* Chem. Lett., 1973, 501.

УДК 541.64:542.952

СТРУКТУРА, ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И АКТИВНОСТЬ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Чернобай А. В.

По активности винильные мономеры делятся на две группы — быстро реагирующие с макрорадикалами мономеры, в которых двойная связь сопряжена с кратными или ароматическими связями заместителей, и медленно реагирующие остальные мономеры [1].

Развивая эти представления, нам кажется целесообразным классифицировать мономеры в зависимости от характера сопряжения π-электронов винильной группы с заместителем. При этом мономеры делятся на три группы: первая группа с π—σ-сопряжением; вторая группа — с π—*p*- и π—*p*—π-сопряжением и третья группа с π—π-сопряжением.

Классификация мономеров по признаку родства электронного состояния реакционного центра имеет несомненные преимущества перед другими типами классификаций. В этом случае химическое строение ряда мономеров меняется постепенно без кардинального изменения реакционного центра, а следовательно, и структуры переходного состояния.

Сравнение активностей мономеров внутри таких рядов является вполне правомерным. Сравнение же мономеров из разных рядов, отличных и по химическому строению, и по электронному состоянию реакционного центра, может привести к ошибочным заключениям.

Поэтому в настоящей работе основное внимание уделено внутригрупповому сравнению активностей мономеров в реакциях полимеризации и сополимеризации.

В таблице даны наиболее характерные представители всех трех групп мономеров, их активности к стирольному макрорадикалу, общие активности в полимеризации и активности в росте полимерных цепей. Там же приведены константы передачи цепи через бензол мономеров различных групп.

Для составления таблицы константы сополимеризации, роста полимерных цепей и передачи цепи через бензол использованы данные работ [1, 6], а общие константы полимеризации получены экспериментально.

Рассматривая данные таблицы, можно прийти к заключению, что увеличение факторов сопряжения q и полярности ε по Швану и Прайсу [2] повышает внутригрупповую активность мономеров к стирольному макрорадикалу.

Что касается влияния фактора q, то это естественно, так как повышение степени сопряжения в молекуле мономера (увеличение q) сильно стабилизирует вновь образующийся радикал. Повышение же активности с ростом ε связано с полярным взаимодействием легко поляризующегося макрорадикала с β-углеродным атомом молекулы мономера, электроотрицательность которого возрастает.