

а также для использования их в качестве конструкционных материалов с повышенной огнестойкостью и гидролитической стойкостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шустов Г. Б., Бориева Т. С., Микитаев А. К. В кн.: Тез. докл. VIII Междунар. микросимп. по поликонденсации. Алма-Ата: Наука, 1981, с. 69.
2. Микитаев А. К., Коршак В. В., Шустов Г. Б. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2558.
3. Розенберг В. Р., Моцарев Г. В., Черток А. Л., Мурашева О. А., Короткая Н. С., Ермолаев В. Е., Усов А. Н. А. с. 706395 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 48, с. 85.
4. Широкова Л. Б., Сторожук И. П., Воищев В. С., Белоглазов В. А., Еремин В. С., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1974.
5. Коршак В. В., Виноградова С. В., Сторожук И. П., Валецкий П. М., Соколов Л. Б., Микитаев А. К., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Широкова Л. Б., Небосенков Л. Ф., Журавлев Н. Д. А. с. 622823 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1978, № 33, с. 94.
6. Гедгафова Ф. В., Емишева И. Х., Шустов Г. Б. В кн.: Поликонденсационные блок-сополимеры. Нальчик: Изд-во Кабардино-Балкарск. ун-та, 1982, с. 39.
7. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, с. 145.

Институт высокомолекулярных соединений  
при Кабардино-Балкарском государственном  
университете

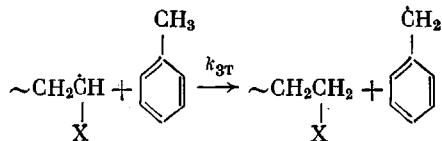
Поступила в редакцию  
3.VII.1984

УДК 541.64 : 542.952 : 547.245

#### АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГИДРИДОВ КРЕМНИЯ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ МЕТОДОМ БЭМФОРДА

*Свешникова Т. Г., Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д.*

Для оценки реакционной способности мономеров в реакциях роста до настоящего времени широко применяется схема  $Q-e$ . Этот подход использовался и для количественной характеристики реакционной способности субстрата в реакциях передачи цепи [1]. Однако в последнем случае более приемлемой считается схема Бэмфорда [2, 3]. В ней в качестве стандартной используется реакция передачи цепи на толуол



Константы передачи цепи на толуол ( $k_{3T}$ ) и другие субстраты ( $k_n$ ) связаны уравнением

$$\lg(k_n/k_{3T}) = \alpha\sigma + \beta, \quad (1)$$

где  $\alpha$  и  $\sigma$  параметры, характеризующие полярные свойства субстрата и радикала роста. Если полярные эффекты отсутствуют (например, при передаче цепи на углеводороды), то  $\alpha=0$  и уравнение (1) трансформируется в уравнение  $\lg(k_n/k_{3T}) = \beta$ . Отсюда следует, что параметр  $\beta$  характеризует идеальную реакционную способность передатчика.

Цель данной работы — количественная оценка методом Бэмфорда вклада полярных эффектов в реакциях передачи цепи на трехзамещенные гидриды кремния, отличающиеся природой заместителей в  $\text{R}_3\text{SiH}$  при полимеризации виниловых мономеров.

Константы передачи цепи ( $C_n = k_n/k_p$ ) на трехзамещенные гидриды кремния, определенные ранее [4], и величины  $k_n$ , рассчитанные с использованием табличных значений  $k_p$  [5], приведены в табл. 1.

Для нахождения параметров  $\alpha$  и  $\beta$  трехзамещенных гидридов кремния для каждой серии передатчик — мономеры строили график в координатах уравнения Бэмфорда, преобразованного к прямой ( $\lg k_n - \ln k_t$ ) —  $-\sigma$  (рис. 1). Расчет параметров  $\alpha$  и  $\beta$  проводили методом наименьших квадратов (табл. 2). Значения  $\sigma$  взяты из работы [6].

Высокие по абсолютной величине значения параметра  $\alpha$ , приведенные в табл. 2, отражают наличие полярных эффектов в реакциях передачи

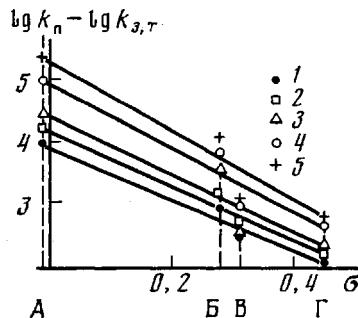


Рис. 1

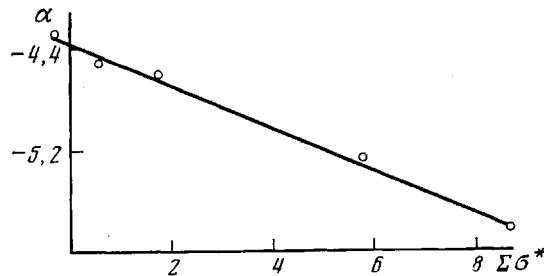


Рис. 2

Рис. 1. Относительная реакционная способность гидридов кремния как функция полярности радикалов. 1 —  $(C_2H_5)_3SiH$ , 2 —  $(CH_3)_2C_6H_5SiH$ , 3 —  $(C_6H_5)_3SiH$ , 4 —  $CH_3Cl_2SiH$ , 5 —  $Cl_3SiH$ . А — стирол, Б — метилметакрилат, В — винилацетат, Г — метилакрилат

Рис. 2. Взаимосвязь величин параметра  $\alpha$  и суммарного значения констант Тафта заместителей в  $R_3SiH$

цепи на гидриды кремния. Поскольку для всех изученных соединений найдены отрицательные значения параметра  $\alpha$ , то в соответствии с представлениями схемы Бэмфорда [7] это должно свидетельствовать о переносе заряда в переходном состоянии реакции передачи цепи от растущего полимерного радикала к передатчику. Оказалось, что величина  $\alpha$  закономерно связана с суммарным значением констант Тафта  $\Sigma\sigma^*$  заместителей в  $R_3SiH$ , характеризующих их акцепторные свойства зависимостью

$$\alpha = 0,17\Sigma\sigma^* + \text{const}$$

Найденные значения констант  $\alpha$  и  $\beta$  силанов могут быть использованы для предсказания их реакционной способности в реакциях передачи

Таблица 1

Значения  $C_n$  и  $k_n$  на трехзамещенные силаны при полимеризации виниловых мономеров ([ДАК]=5 моль/м<sup>3</sup>, 333 К)

| Мономер         | $(C_2H_5)_3SiH$ |       | $(CH_3)_2C_6H_5SiH$ |       | $(C_6H_5)_3SiH$ |       | $CH_3Cl_2SiH$ |       | $Cl_3SiH$ |       |
|-----------------|-----------------|-------|---------------------|-------|-----------------|-------|---------------|-------|-----------|-------|
|                 | $C_n$           | $k_n$ | $C_n$               | $k_n$ | $C_n$           | $k_n$ | $C_n$         | $k_n$ | $C_n$     | $k_n$ |
| Стирол          | 0,12            | 45,1  | 0,22                | 82,7  | 0,37            | 139,3 | 0,98          | 368   | 1,4       | 526,4 |
| Винилацетат     | 0,12            | 1140  | 0,22                | 2090  | 0,27            | 2565  | 0,58          | 5510  | 0,88      | 8360  |
| Метилметакрилат | 0,02            | 14,7  | 0,03                | 22,02 | 0,12            | 88,1  | 0,31          | 227   | 0,50      | 367   |
| Метилакрилат    | 0,03            | 62,7  | 0,04                | 83,6  | 0,08            | 167,2 | 0,12          | 251   | 0,16      | 334   |

цепи при полимеризации других мономеров. В этом случае исходное уравнение схемы записывается в виде

$$\lg k_{\pi} - \beta = \lg k_3 + \alpha \sigma$$

Базовая прямая строится в координатах  $(\lg k_{\pi} - \beta) - \alpha$  по величине углового коэффициента  $\sigma$ , постоянного для каждого из мономеров и по координатам точки, определяемым величинами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lg k_{\pi}$  какого-либо известного передатчика, в нашем случае СВг<sub>4</sub>. Далее с помощью базовой прямой определяем значения  $k_{\pi}$  силанов по известным величинам  $\alpha$  и  $\beta$ . Из табл. 3 видно, что отклонение между экспериментально полученными и рассчитанными значениями не превышает 10%.

Таблица 2

**Значения параметров  $\alpha$  и  $\beta$  замещенных гидридов кремния  
в реакциях взаимодействия с радикалами**

| Передатчик          | $\alpha$ | $\beta$ | $\Sigma \sigma^*$ |
|---------------------|----------|---------|-------------------|
| $(C_2H_5)_3SiH$     | -4,26    | 3,98    | -0,3              |
| $(CH_3)_2C_6H_5SiH$ | -4,52    | 4,26    | 0,6               |
| $(C_6H_5)_3SiH$     | -4,60    | 4,48    | 1,8               |
| $CH_3Cl_2SiH$       | -5,25    | 4,96    | 5,8               |
| $Cl_3SiH$           | -5,82    | 5,38    | 8,7               |

Таблица 3

**Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных значений констант передачи цепи на трехзамещенные гидриды кремния при полимеризации виниловых мономеров**

| Мономер         | $(C_2H_5)_3SiH$  |        | $(CH_3)_2C_6H_5SiH$ |        | $(C_6H_5)_3SiH$  |        | $CH_3Cl_2SiH$    |        |
|-----------------|------------------|--------|---------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
|                 | экспери-<br>мент | расчет | экспери-<br>мент    | расчет | экспери-<br>мент | расчет | экспери-<br>мент | расчет |
| Стирол          | 0,12             | 0,11   | 0,22                | 0,20   | 0,37             | 0,33   | 0,98             | 0,94   |
| Метилметакрилат | 0,02             | 0,018  | 0,03                | 0,03   | 0,12             | 0,10   | 0,31             | 0,29   |
| Метилакрилат    | 0,03             | 0,028  | 0,04                | 0,044  | 0,08             | 0,09   | —                | —      |

Таким образом, применение схемы Бэмфорда к реакциям передачи цепи позволяет выявить наличие, направление переноса заряда в переходном состоянии и оценить с достаточно высокой точностью значения констант передачи цепи по известным величинам  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fuhrman N., Mesrobian R. B. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 12, p. 3281.
2. Bamford C. H., Jenkins A. D., Jonston R. Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, № 3, p. 418.
3. Bamford C. H., Jenkins A. D. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, № 2, p. 530.
4. Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Камышенкова Л. И., Свешникова Т. Г., Егорочкин А. Н., Калинина Г. С., Егоров Б. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 999.
5. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 96.
6. Alfrey T., Price C. C. J. Polymer Sci., 1947, v. 2, № 1, p. 101.
7. Дженинс А. В кн.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977, с. 154.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
3.VII.1984