

подвижность звеньев каучука в таких растворителях, как бензол и толуол. Образование полимером собственной компактной фазы при добавлении осадителя на много порядков снижает подвижность звеньев каучука; спектр ЭПР становится анизотропным.

Полученные в работе количественные кинетические данные свидетельствуют о высокой реакционной способности каучуков по отношению к радикалам, которая характеризуется значениями констант скорости $\sim 10^6$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Наиболее реакционноспособным местом в полизопрене для всех изученных радикалов является двойная связь. Радикальная атака направлена исключительно на стерически менее затрудненную СН-группу. Трет-бутиксильный радикал достаточно легко отрывает атомы водорода с образованием аллильных радикалов. В этом случае, как и следовало ожидать, атом водорода от вторичного атома углерода отделяется легче, чем от первичного. При переходе к ПДМБД становится заметной большая стерическая затрудненность реакции с атомами, находящимися в основной цепи: скорость реакций присоединения радикала tO^\bullet по двойной связи и отрыва атома водорода от метиленовой группы падает, а скорость отрыва атома водорода от метильной группы несколько возрастает. От природы атакующего радикала зависит соотношение между вероятностью радикальных реакций с различными реакционными центрами полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубарев В. Е. Метод спиновых ловушек. Применение в химии, биологии и медицине. М., 1984. С. 50.
2. Мун Г. А., Голубев В. Б., Скорикова Е. Е., Зубов В. П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 3. С. 280.
3. Мун Г. А., Голубев В. Б., Васильева В. В., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 360.
4. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971. С. 192.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22.VII.1986

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА АЛКИЛ(АРИЛ) (2[ДИАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФОРИЛ]ЭТИЛ)ДИАЛКОКСИСИЛАНОВ

Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И.,
Папков В. С., Свистунов В. С., Стрелкова Т. В.

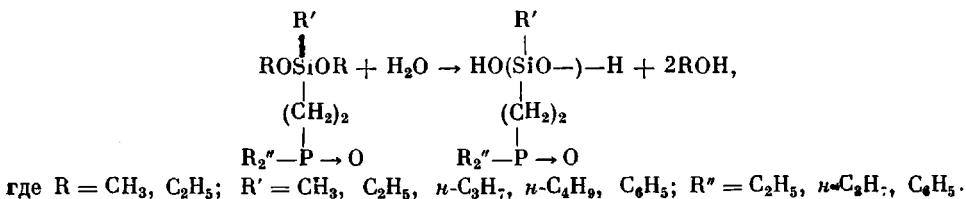
Известно [1], что при гидролизе диалкил(арил)диалкооксисиланов незначительным количеством воды получаются линейные полидиалкилсиликсаны с аллоксигруппами на концах, тогда как при гидролизе избытком воды в нейтральной среде или в водных растворах кислот или щелочей получаются диалкил(арил)диоксисиланы [2].

Представляло интерес исследовать процесс гидролиза полученных нами [3] алкил(арил)диалкооксисиланов, содержащих фосфор в органическом радикале.

В настоящей работе показано, что алкил(арил){2[диалкил(арил)фосфорил]этил}диалкооксисиланы устойчивы к гидролизу в нейтральной среде. Так, после перемешивания с водой в течение 19 ч при 34° в серном

эфире исходные фосфорсодержащие алкил(арил)диалкоксисилианы количественно возвращаются обратно.

При проведении гидролиза этих соединений большим избытком подкисленной воды (0,1% HCl) при комнатной температуре в течение 5 ч реакция протекает по схеме



При этом получаются вязкие прозрачные водорастворимые вещества, свойства которых приведены в табл. 1.

Данные ПМР, ММ и элементного анализа подтверждают приведенную выше схему.

Невозможность выделить фосфорсодержащие алкил(арил)диоксисилианы, вероятно, объясняется тем, что конденсация по гидроксильным группам протекает быстрее, чем гидролиз из-за каталитического влияния органофосфорных групп. Изменение количества воды в системе от 125 до 15 мол. % не оказывает влияния на состав и свойства продуктов гидролиза (табл. 1, соединение 1).

Гидролиз фосфорсодержащих алкил(арил)диалкоксисилианов в водном растворе NaOH (pH 9) также приводит к получению олигомерных продуктов, аналогичных соединениям, получаемым при кислотном гидролизе.

Для выяснения специфики протекания гидролиза полученных соединений был использован калориметрический метод. Опыты проводили в микрокалориметре ДАК-1-1 при 20° следующим образом: в калориметрический сосуд помещали навеску исследуемого фосфорсодержащего алкил(арил)диалкоксисилиана, который закрывали пробкой с дозатором для подкисленной воды (количество HCl 0,1%). Затем калориметрический сосуд с дозатором помещали в рабочую ячейку калориметра, после тщательного терmostатирования вводили подкисленную воду. Выделяющееся тепло регистрировали и из полученных термограмм находили тепловые эффекты гидролиза исследуемых соединений. Точность определения тепловых эффектов составляла ~1–2%.

Гидролиз фосфорсодержащих алкил(арил)диалкоксисилианов при калориметрических исследованиях также проводили в большом избытке подкисленной воды (1 : 15 мол. %). Известно [1, 2], что алкоксисилианы плохо смешиваются с водой, поэтому их гидролиз проводили в присутствии гомогенизирующего растворителя. В нашем случае гидролиз проводили без растворителя, так как гетерогенность наблюдалась только в момент введения воды, а затем сразу же происходила гомогенизация.

Исходя из представленной выше схемы кислотного гидролиза фосфорсодержащих алкил(арил)диалкоксисилианов можно предположить, что суммарный наблюдаемый тепловой эффект этой реакции складывается из теплового эффекта гидролиза аллоксигрупп q_1 и сольватации радикала, содержащего пятивалентный фосфор q_2 , т. е. $Q_{\text{эксп}}=Pq_1+q_2$, где P – степень гидролиза. По данным ПМР, количество этоксигрупп, не подвергшихся гидролизу, составляло 1–1,5%. Следовательно, можно предположить, что в данном случае гидролиз протекает практически полностью и $P=1$, тогда $Q_{\text{эксп}}=q_1+q_2$. Тепловой эффект гидролиза этоксигрупп был определен из теплоты гидролиза тетраэтоксисилиана, который оказался равным 31,8 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными работы [4].

Таблица 1

Свойства продуктов гидролиза алкил(арил){2[диалкил(арил)фосфорил]этил}диалкооксисиланов

Соединение, №	R	R''	R'	Исходный продукт: вода мол. %	Алкоксигруппы в конечном продукте, %	Степень гидролиза n		\bar{M}_n		n по ММ	Элементный анализ *, %			
						по соотношению интегральных интенсивностей протонов	эффективная	расчет	эбулиоскопия		P	Si	C	H
I	CH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	1 : 15	1,5	1,9	2,0	402	560	2,66	14,80 15,42	13,54 13,93	41,61 41,79	9,16 8,95
I	CH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	1 : 33	1,5	1,8	2,0	402	640	3,04	-	-	-	-
I	CH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	1 : 125	-	1,9	2,0	402	470	2,23	14,76 15,42	13,46 13,93	40,80 41,79	9,05 8,95
II	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	1 : 15	1,0	1,8	2,0	430	580	2,73	14,22 14,42	12,44 13,02	43,80 44,65	9,58 9,30
III	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	1 : 15	1,0	2,9	3,0	678	860	3,82	13,44 13,72	12,44 12,38	45,39 47,78	9,44 9,58
IV	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	1 : 15	1,0	2,0	2,0	486	550	2,18	12,60 12,96	11,09 11,52	48,22 49,38	9,85 9,88
V	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	1 : 15	1,0	1,9	2,0	526	585	2,11	12,05 11,97	9,79 10,64	53,12 54,75	8,19 7,60
VI	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	1 : 15	-	1,8	2,0	402	300	1,60	15,58 15,42	13,33 13,93	41,75 41,79	8,93 8,96
VII	CH ₃	n-C ₃ H ₇	OCH ₃	1 : 15	-	2,0	2,0	458	595	2,60	12,90 13,53	12,03 12,22	48,75 47,16	9,55 9,50
VIII	CH ₃	C ₆ H ₅	OCH ₃	1 : 15	-	4,4	4,0	1170	1070	3,96	10,29 10,59	9,19 9,57	60,89 61,54	6,26 5,98

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Отсюда тепловой эффект гидролиза одной этоксигруппы составляет 7,95 кДж/моль, что соответствует тепловому эффекту смешения этилового спирта с водой при температуре проведения гидролиза фосфорсодержащего алкил(арил)диалкоксисилана и при выбранном нами соотношении алкил(арил)диалкоксисилан : вода [5].

Тепловой эффект q_2 сольватации группы $\equiv\text{P}\rightarrow\text{O}$ был определен на модельных соединениях $\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Как

Таблица 2

Термодинамические характеристики гидролиза
алкил(арил){2[диалкил(арил)фосфорил]этил}диалкоксисиланов

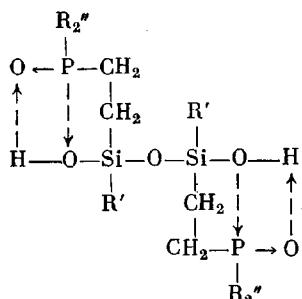
Соединение, №	Q_3	q_{Γ}	q_{Γ}, q_c	q_k
		алкоксигрупп		
		кДж/моль		
I	44,0	15,9	30,6	13,4
II	41,9	15,9	30,6	11,3
III	41,5	15,9	30,6	10,9
IV	41,0	15,9	30,6	10,4
V	34,3	15,9	30,6	3,7
$\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	14,7	—	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})$	14,7	—	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$				
VI	42,7	13,3	28,0	14,7
VII	36,8	13,3	28,0	8,8

видно из табл. 2, тепловые эффекты сольватации для этих соединений равны $\sim 14,7$ кДж/моль.

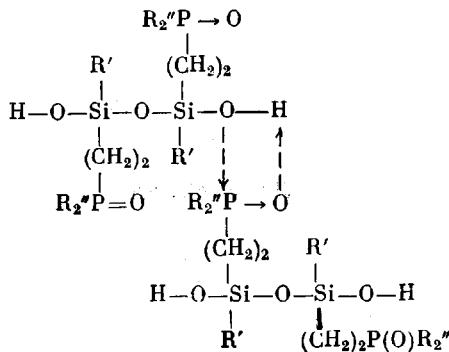
Таким образом, тепловой эффект исследуемых этокси соединений Q должен составить $7,95 \cdot 2 + 14,7 = 30,6$ кДж/моль.

Как видно из табл. 2, полученные значения тепловых эффектов $Q_{\text{эксп}}$ значительно отличаются от вычисленных. Необходимо отметить, что тепловые эффекты сольватации модельных соединений равны. Это свидетельствует о том, что сольватация протекает одинаково для обоих модельных соединений и в соединении $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ отсутствует координация $\equiv\text{P}\rightarrow\text{O}$ на $=\text{Si}=$, так как при наличии координации тепловые эффекты сольватации модельных соединений были бы различны. Отсутствие координации объясняется, вероятно, слабой электроположительностью кремния, окруженного алкильными электронодонорными группами, и в связи с этим — малой координирующей способностью кремния в данном случае.

Учитывая возможность образования координационной связи между связями $\equiv\text{P}\rightarrow\text{O}$ и $=\text{Si}-\text{OH}$, можно предположить, что разница в вычисленных и экспериментально определенных тепловых эффектах соответствует энергии образования координационной связи. Такая связь может образовываться как по внутримолекулярному



так и по межмолекулярному типу



По данным ПМР (табл. 1), продукты гидролиза фосфорсодержащих алкил(арил)диалкооксисилианов в основном имеют степень конденсации 2, т. е. это диоксидисилоксаны. В то же время найденные ММ, определенные эбуллиоскопически, несколько выше вычисленных (табл. 1). На основании этих данных можно предположить, что наряду с внутримолекулярной координацией имеет место межмолекулярная координация, из которых последняя (табл. 2) уменьшается в ряду



Таким образом, энталпия образования координационной связи будет соответствовать разнице между экспериментально определенным тепловым эффектом брутто-процесса и суммой тепловых эффектов гидролиза и сольватации: $q_k = Q_s - (q_r + q_c)$.

На основании полученных данных (табл. 2) можно заключить, что увеличение алкильного радикала, связанного с атомом кремния, приводит к уменьшению энталпии координации, что по всей вероятности связано как с индуктивным, так и со стерическим влиянием заместителей у атома кремния. Замена этильных групп в радикале, содержащем пятивалентный фосфор (соединение III), на пропильные (соединение VII) приводит к значительному уменьшению энталпии образования координационной связи, что свидетельствует о большем влиянии индуктивных и стерических факторов заместителей у атома фосфора на образование координационной связи. В случае соединения V уменьшение координации связано, по-видимому, с влиянием P_n-d_π сопряжения фенильной группы с атомом кремния [6].

Образованием координационной связи можно, вероятно, объяснить и степень конденсации $n=2$ исследованных гидроксилсодержащих соединений, в которых наличие координации уменьшает способность этих соединений к дальнейшей конденсации.

Спектры ЯМР¹Н получены на спектрометре «Brüker WP-200SY» с фурье-преобразованием на частотах 200,14 МГц. Использовали образцы в растворе СДCl₃ в стационарных ампулах.

Степень гидролиза n рассчитана по соотношению интегральных интенсивностей протонов алкильных групп у атома кремния и протонов гидроксильных групп.

Процентное содержание этоксильной группы к конечному продукту определено по соотношению интегральных интенсивностей группы ОСН₂ этоксирадикала у атома кремния к протонам группы OH.

Триметил[2(диэтилфосфосорил)этил]силан (IX). К смеси 5,0 г (0,05 м.) trimetilvinilsilana и 5,3 г (0,05 м.) diethylfosfinoksidu добавили 0,6054 г ДАК (1% в расчете на диэтилфосфиноксид) и нагревали при 55° в течение 5 ч. Затем реакционную массу перегоняли в вакууме. При 100–102°/266 Па выделено 5,0 г (IX). Спектр ПМР δ=0,03(CH₃Si), 0,61(CH₂Si), 1,47(P—CH₂), 1,58(PCH₂—CH₃), 1,09 м. д. (P—CH₂—CH₃).

Диэтилфосфиноксид получен по методике [7]. Алкил(арил){2[диалкил(арил)фосфорил]этил}диалкооксисилианы (RO)₂R'SiCH₂CH₂P(O)R₂'' получены по методике ра-

боты [3]. Ниже приведены их константы.

R'	Me	Et	$n\text{-Pr}$	$n\text{-Bu}$	Ph	Me	Me
R''	Et	Et	Et	Et	Et	Et	$n\text{-Pr}$
R	Et	Et	Et	Et	Et	Me	Me
$T_{\text{кип}}^{\circ}$	131–132	142–143	145–147	145–147	187	126	158–160
Давление, Па	133	133	200	133	200	133	200

ЛИТЕРАТУРА

- Андраник К. А. Кремнийорганические соединения. М., 1955. С. 214.
- Андраник К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М., 1968. С. 219.
- Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И., Ле Нгог Кхань // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 1. С. 183.
- Flitcroft T., Skinner H. A. // J. Chem. Soc. 1956. № 9. Р. 3355.
- Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. М., 1980.
- Воронков М. Г., Зелчан Г. И. // Химия гетероциклических соединений. 1969. № 3. С. 450.
- Hugh P., Hay S. // J. Organ. Chem. 1968. V. 38. № 9. Р. 3690.

Институт синтетических
полимерных материалов
АН СССР

Поступила в редакцию
23.VII.1986

УДК 541.64:539.199

ТЕПЛОВАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ-1-ОЛЕФИНОВ В РАСПЛАВЕ

Привалко В. П., Шморгун А. В.

Согласно существующим представлениям [1], для карбоцепных полимеров увеличение объема боковых заместителей затрудняет внутреннее вращение вокруг единичных связей главной цепи, что проявляется в увеличении параметра равновесной жесткости изолированной макромолекулы и, соответственно, температуры стеклования блочного полимера T_c . В ряду поли-1-олефинов удлинение бокового радикала, однако, сопровождается не повышением, а понижением T_c [1, 2]. Можно предположить, что в высших поли-1-олефинах боковые группы играют роль «внутренних» пластификаторов, которые проявляют собственную тепловую подвижность и ухудшают условия упаковки макромолекул в расплаве, понижая T_c . С целью проверки этого предположения в настоящей работе для ряда поли-1-олефинов были определены значения числа внешних степеней свободы в расчете на повторяющееся звено макромолекулы $3C/n$, которое может служить количественной мерой тепловой подвижности цепи в расплаве [1].

Объектами исследования служили лабораторные образцы линейного ПЭ, изотактического ПП, полибутиена-1 (ПБ-1), полигексена-1 (ПГ-1) и полиоктена-1 (ПО-1); средневязкостные значения ММ для всех полимеров были не менее $5 \cdot 10^4$. Теплопемкость в температурном интервале 150–460 К определяли с относительной погрешностью 2–3% с помощью дифференциального калориметра на диатермической оболочке при скорости повышения температуры ~ 2 град/мин [3]. Удельный объем v в интервале температур 313–513 К и давлений 27–94 МПа измеряли с помощью термопьезометра [4] с относительной погрешностью не более 0,1%. Первичные значения v обрабатывали по уравнению Тэйта $1 - v/v_0 = 0,0894 \ln [(P+B)/B]$ (где v_0 – удельный объем при нормальном давлении, B – «материальный» параметр, связанный с коэффициентом изотермической сжимаемости при нормальном давлении соотношением $\beta = 0,0894/B$). Полученные данные анализировали в рамках уравнения состояния Симхи – Сомчинского [5] согласно обычной методике [6].

В таблице представлены значения характеристических параметров приведения T^* , v^* и P^* , а также числа внешних степеней свободы $3C/n = (P^*v^*/T^*) (3m/R)$, где m – масса повторяющегося звена цепи. Как и в работе [7], для первых трех членов ряда (ПЭ, ПП и ПБ-1) значения $3C/n$ близки по величине, т. е. для этих полимеров основным видом тепловой подвиж-