

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, А. М. ПОЛЯКОВА,
А. А. САХАРОВА, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
В. Ф. МИРОНОВ и Г. И. НИКИШИН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ МОНО- И ПОЛИАЛКЕНИЛСИЛАНОВ

Реакционноспособность алкенилсиланов определяется как их строением, так и положением кратной связи относительно атома кремния. В то время как β -, γ - и δ -алкенилсиланы присоединяют HBr по правилу Марковникова, α -алкенилсиланы, как это было показано на примере $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$, присоединяют его вопреки правилу ⁽¹⁾. Однако, как было установлено в настоящем исследовании,

$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}=\text{CH}_2$ дал бромид строения, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{Br}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$, характеризовавшийся большой прочностью — он перегонялся без разложения и не отщеплял HBr под действием разбавленных щелочей. Таким образом, в данном случае влияние атома кремния было преодолено влиянием метильной группы. Известно, что HBr по первично-вторичным кратным связям в α - и γ -положениях по отношению к атому кремния присоединяется с трудом (в течение многих часов при комнатной температуре), тогда как к аналогичным β -алкенилсиланам, даже при -70° , HBr присоединяется практически мгновенно ⁽²⁾. Особый характер активности двойной связи в β -положении к атому кремния, помимо химических реакций, был подтвержден также на основании спектров комбинационного рассеяния света, которые показали, что интенсивность частоты β -связи во много раз больше интенсивностей двойных связей, находящихся в иных положениях. Кроме того, было установлено, что при наличии в молекуле нескольких аллильных групп интенсивность частоты двойной связи возрастает прямо пропорционально числу этих групп ⁽³⁾.

Способность к полимеризации алкенилсиланов еще очень мало изучена, и, в частности, здесь отсутствуют сравнительные данные, касающиеся способности к полимеризации в стандартных условиях моно- и полиалкенилсиланов различной структуры и относящихся к классам: алкилалкенилсиланов, алкенилгалоидсиланов, алкенилалкоксиланов и т. п. С. Н. Ушакову и А. М. Итенберг ⁽⁴⁾, синтезировавшим в 1937 г. первый алкенилсилан (триэтилвинилсилан), не удалось осуществить полимеризацию (нагреванием с перекисью под атмосферным давлением) этого кремнеуглеводорода. В то же время в литературе ⁽⁵⁾ имеются указания на способность аллилсиланов легко полимеризоваться в присутствии перекисей, однако без какой-либо характеристики получившихся при этом полимеров. Наконец, в недавней статье Вагнера с сотр. ⁽⁶⁾ показано резкое различие в способности к полимеризации винилтрихлорсилана и винилтриэтоксисилана. Авторы отрицают правильность патентных указа-

Мономер кремнеолефина	Продукты реакции полимеризации				
	характер получ. продукта	мол. вес (средн.)	степень полимеризации	выход полимера в %	содерж. Si в %

Опыты под давлением 5500 атм.

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{—CH=CH}_2$	Бесцветн. маслообразн. жидкость	477	Тетрамер	43,9	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{—CH=CH}_2$	То же	781	Пентамер	20,0	
$(\text{н-С}_4\text{H}_9)_2\text{SiCH}_2\text{—CH=CH}_2$	» »	734	Тример	43,2	
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{—CH=CH}_2$	» »	921	Пентамер	22,1	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCH}_2\text{—CH=CH}_2$	Вязкая масса	1266	Гексамер	16,6	
$(\text{CH}_3)_2\text{HSi}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$	Желтоват. тверд. полимер		Трехмер	Около 100	Найд. 21,58; 21,44. Выч. 22,22
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$	То же		»	То же	
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$	Бесцветн. тверд. полимер		»	» »	Найд. 19,63; 19,70. Выч. 20,0
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$	То же		»	» »	Найд. 13,30; 13,20. Выч. 13,87
$(\text{CH}_3)(\alpha\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$	Вязкая масса	466	Димер	18,2	
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$	Бесцветн. тверд. полимер		Трехмер	Около 100	Найд. 17,09; 16,86. Выч. 16,87
$\text{Si}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)_4$	То же		»	» »	
$\text{Si} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_4$	» »		»	» »	Найд. 10,07; 10,01. Выч. 11,29
$(\text{CH}_3)_2\text{SiC}\equiv\text{CH}_2$	Гемн. маслоподобн. жидкость	230	Димер	5,2	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}\equiv\text{CH}_2$	Бесцветн. прозрачн. масса	1109	Октамер	36,6	
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCH=CH—CH}_2$		Не полимеризуется			
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCH=C—CH}_2$		» »			
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	Желтоват. маслянист. жидкость	236	Димер	28,5	
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}_2$	Оранжев. густая масса	332	»	6,6	

Опыты при атмосферном давлении

$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$	Не полимеризуется				
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$	» »				
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)_3$	Гелеобразн. продукт				
$(\text{н-С}_4\text{H}_9)_2\text{SiCH}_2\text{—CH=CH}_2$	Бесцветн. масло	526	Димер	19,3	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}\equiv\text{CH}_2$	То же	653	Тетрамер	24,9	

ний на способность винилтрихлорсилана полимеризоваться в присутствии перекисей при низких температурах ($50-90^\circ$). Вместе с тем они отмечают, что при высоких температурах (290°) и при умеренных давлениях винилтрихлорсилан полимеризуется в низкомолекулярный полимер (тетрамер) и без инициаторов. Использование высоких давлений — 95 000 ф. на кв. дюйм (около 6650 атм.) привело к образованию твердых термопластичных полимеров с молекулярным весом порядка 800—1000, в то время как при более низких давлениях — 50 000 ф. на кв. дюйм (около 3500 атм.) получались лишь вязкие жидкие полимеры. В отличие от винилтрихлорсилана, винилтриэтоксисилан легко полимеризуется с перекисями. Нагревание до 130° превращает его в вязкий жидкий, но высокополимерный продукт с молекулярным весом 5000—8000.

В настоящем исследовании при нагревании до 130° в присутствии перекиси третичного бутила и под давлением 5500 атм. было подвергнуто полимеризации 19 кремнеолефинов различной структуры, после того как отдельными опытами было установлено, что полимеризация под действием одного лишь давления, но без инициаторов, практически не идет, в присутствии же инициаторов, но без давления, скорость и степень полимеризации малы. Общие результаты исследования, суммированные в табл. 1, показывают, что и в этих жестких условиях способность к полимеризации различных алкенилсиланов и характер получаемых полимеров меняются в широких пределах.

Из винилсиланов до димера полимеризуется триметилизопропенилсилан (триметилпропенилсилан и триметилизокротилсилан не полимеризуются вовсе). Однако триэтилвинилсилан образовал октамер. Триалкилмоноаллилсиланы полимеризуются в тримеры — пентамеры, а γ -алкенилсиланы как с первично-вторичной, так и с третичной кратной связью полимеризуются только до димеров. Интересно отметить, что в тех условиях, в которых из триалкилмоноаллилсиланов образуются тримеры — пентамеры, триэтоксимоноаллилсилан дает более вязкий, хотя еще жидкий полимер (гексамер).

В то время как моноалкенилсиланы образуют высокомолекулярные жидкие полимеры, ди- и триаллилсиланы, а также тетрааллил- и тетраизобутиленсиланы полностью полимеризуются в тримеры с температурой разложения выше 250° . Исключением в ряду диаллилсиланов является метил- α -нафтилдиаллилсилан, который, повидимому вследствие высоких пространственных затруднений, создаваемых α -нафтилрадикалом, образует димер.

Экспериментальная часть

Исследование полимеризации кремнеолефинов под давлением проводилось в следующих условиях.

Испытуемый мономер в смеси с инициатором загружался в свинцовую ампулу (см. рис. 1: 1 — латунная горловина, 2 — свинцовая дробинка, 3 — латунный винт (по ⁽⁷⁾)), которая помещалась в реактор высокого давления, заполненный маслом и снабженный внешним электрическим обогревом. При помощи гидрокомпрессора в реакторе создавалось давление, и затем включался обогрев. Продолжительность нагревания реакционной смеси под давлением составляла 6 час. Все опыты проведены под давлением 5500 атм. при температуре 130° в присутствии инициатора полимеризации — перекиси третичного бутила.

Продукты реакции освобождались от непрореагировавшего мономера путем отгонки его в вакууме. Средний молекулярный вес жидких полимеров определялся криоскопическим методом с применением в качестве



Рис. 1

растворителя бензола. Твердые продукты реакции, представляющие собою нерастворимые, неплавкие полимеры с точкой разложения выше 250°, анализировались на содержание Si.

Результаты опытов представлены в табл. 1.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР и
Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
29 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Fr. Whitmore, Chem. Eng. News, **25**, No. 10, 668 (1948); А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН, **80**, 761 (1951); Chem. Abstr., **46**, 11102 (1952). ² А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 635 (1952). ³ П. А. Бажулин, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, ДАН, **92**, 515 (1953). ⁴ С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ, **7**, 2495 (1937). ⁵ К. Андрианов, М. Каменская, ЖОХ, **8**, 969 (1938); Б. И. Яковлев, ЖОХ, **19**, 1969 (1949). ⁶ G. H. Wagner, D. L. Bailey et al., Ind. Eng. Chem., **45**, 367 (1953). ⁷ П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, А. А. Семенова, ЖФХ, **24**, 345 (1950).