

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, А. В. РЯБОВ, Л. А. СМЕРНОВА
Ю. Д. СЕМЧИКОВ, А. Н. ЕГОРОВ, Л. И. КАМЫШЕНКОВА, В. Т. БЫЧКОВ

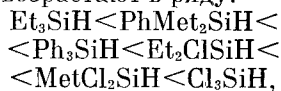
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА ЗАМЕЩЕННЫМИ СИЛАНАМИ

В настоящее время в литературе накоплен достаточный материал по реакциям передачи цепи различными органическими растворителями (1-3). Представляет значительный интерес использование в качестве передатчиков цепи в полимеризационных процессах элементоорганических соединений, позволяющие модифицировать природу концевых групп макромолекул. Систематические работы в данной области отсутствуют. Из отдельных работ следует, что такие соединения как хлориды кремния (4), алкильные производные кремния (5, 6) и трифенилсилан (6) участвуют в передаче цепи по радикальному механизму.

В данной работе в качестве передатчиков цепи при полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола (СТ) исследованы кремнийорганические соединения типа R_3SiH , отличающиеся природой заместителей R при атоме кремния.

Результаты и обсуждение. Константы передачи цепи определяли из графиков зависимости $1/P$ от $[S]/[M]$, используя соотношение Майо: где P — средняя степень полимеризации; C_n — константа передачи цепи; $[S]$ и $[M]$ — концентрации передатчика и мономера соответственно.

Установлено, что константы передачи цепи, как при полимеризации ММА, так и СТ возрастают в ряду:



т. е. природа заместителей в R_3SiH оказывает существенное влияние на величину

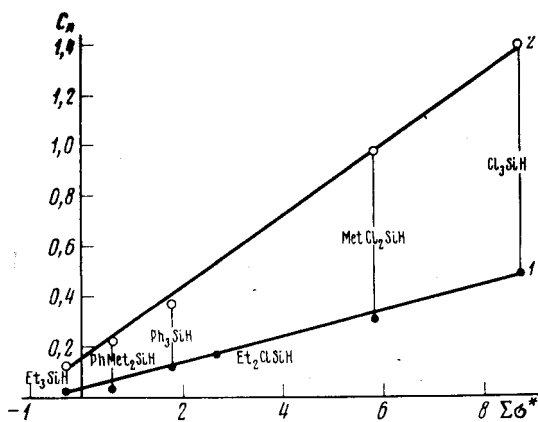


Рис. 1. Соотношение между величинами констант передачи различными силанами и суммами констант Тафта ($\Sigma\sigma^*$) заместителей R в соединениях R_3SiH при полимеризации ММА (1) и СТ (2)

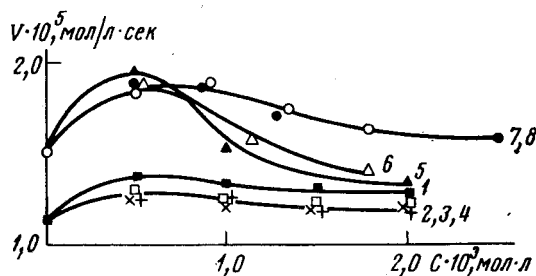


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ММА от дозировки кремнийорганических соединений: 1 — Ph_3SiH , 2 — $Ph(CH_3)_2SiH$, 3 — $(C_2H_5)_3SiH$, 4 — Cl_3SiH , СТ: 5 — Cl_3SiH , 6 — $PhMet_2SiH$, 7 — Et_3SiH , 8 — Ph_3SiH

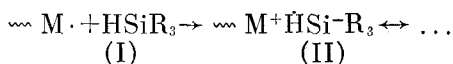
константы передачи цепи. Было интересно проследить корреляцию между найденными константами передачи и суммарными величинами констант Тафта заместителей $R(\Sigma\sigma^*)$.

Из рис. 1 видна хорошая корреляция между значениями констант передачи и суммами констант Тафта заместителей R в производных R_3SiH . На основании полученной зависимости можно рассчитывать константы передачи цепи силанами с другими заместителями, для которых известны значения индуктивных констант Тафта $\Sigma\sigma^*$.

При изучении реакций передачи цепи практически важным является вопрос о влиянии передатчиков на скорость полимеризации. Замечательной и принципиальной особенностью данного класса передатчиков является то, что они не меняют существенно скорость процесса (рис. 2).

Так, при передаче цепи на трифенилсилан образуется трифенилсилильный радикал, углеродный аналог которого — трифенилметильный радикал, является стабильным радикалом. Если бы оба радикала имели одинаковую систему сопряжения, то результатом отрыва атома водорода от трифенилсилана явилось бы существенное снижение скорости полимеризации, вследствие низкой иницирующей активности образовавшегося радикала. Однако, из рис. 2 следует, что введение трифенилсилана практически не сказывается на скорости полимеризации, хотя акт передачи цепи на него несомненно имеет место. Отсюда следует, что образовавшийся кремнийорганический радикал имеет высокую реакционную способность, следовательно системы сопряжения в ненасыщенных соединениях кремния и углерода принципиально различны. На эту особенность обращали внимание и некоторые другие авторы (⁷). В рассматриваемом случае очевидная локализация неспаренного электрона на атоме кремния, по-видимому, объясняется конкуренцией со стороны d -орбиталей во взаимодействии с π -электронами ароматических заместителей.

Полученные результаты свидетельствуют о существенной роли полярных факторов в радикальных реакциях отрыва водорода от замещенных силанов. Вклад этих факторов выявлен в реакциях передачи цепи на тиоспирты (⁸). Предполагается, что большое значение имеют ионные структуры переходного состояния, возникающие как следствие переноса электрона между реагентами. В нашем случае при переходе от Et_3SiH к Cl_3SiH скорость реакции передачи цепи возрастает больше, чем на порядок. Это указывает на вероятное направление переноса электрона от полимерного радикала к силану. В работе (⁴) указывается, что хлорсиланы являются эффективными акцепторами электронов. Тогда увеличение скорости переноса водорода можно объяснить стабилизацией переходного состояния за счет ионных структур, вклад которых возрастает с увеличением акцепторных свойств заместителей при атоме Si. Наиболее существенной представляется структура типа II:



С предложенной схемой согласуется увеличение константы скорости передачи цепи при переходе от радикала MMA к радикалу СТ — последний обладает более ярко выраженными донорными свойствами ($e_{MMA} = +0,4$, $e_{CT} = -0,8$).

Полимеризацию MMA и СТ в массе проводили в ампулах объемом 8 мл при 60° до 5–7% глубины превращения при различных количественных соотношениях мономера и передатчика цепи. В качестве инициатора полимеризации использовали динитрилаоизомаляную кислоту (ДАК) в количестве $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л. После достижения нужной глубины полимеризации образовавшийся ПММА выделяли смесью метанол — вода (90% — 10%) в случае ПСТ метанолом и сушили до постоянного веса в вакууме.

Молекулярный вес полимера измеряли вискозиметрическим методом при помощи капиллярного вискозиметра Убеллоде. Среднечисловое значение молекулярного веса полимера рассчитывали по формуле

$$[\eta] = 8,69 \cdot 10^{-5} \bar{M}_n^{0,67} \text{ для ПММА } (^9),$$
$$\bar{P}_n = 1770 [\eta]^{1,37} \text{ для ЦСТ } (^{10}).$$

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

Поступило
31 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Бемфорд, У. Барб и др., Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, 1961, стр. 258. ² Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, М.—Л., 1965, стр. 230. ³ Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров и др., Справочник по химии полимеров, Киев, 1971, стр. 104. ⁴ Y. Minoura, Y. Enomoto, J. Polym. Sci., Part A-1, v. 6, 13 (1968). ⁵ J. Curtice, H. Gilman, G. S. Hammond, J. Chem. Soc., v. 79, 4758 (1957). ⁶ F. Huff, E. Perry, J. Polym. Sci., Part A, 1, 1553 (1963). ⁷ М. Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, М., 1972, стр. 530. ⁸ Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, М., 1960, стр. 253. ⁹ T. Y. Fox, J. B. Kinsinger et al., Polymer, v. 3, 71 (1962). ¹⁰ F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., v. 73, 1691 (1951).