

УДК 541.64:547.24

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IVB ГРУППЫ

*Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Камышенкова Л. И.,
Свешникова Т. Г., Егорочкин А. Н., Калинина Г. С.,
Егоров Б. А.*

Изучены реакции передачи цепи на трехзамещенные гидриды кремния, германия и олова (R_3MeH) при полимеризации виниловых мономеров, отличающихся полярностью двойной связи ϵ . Величина константы скорости передачи цепи существенно зависит от природы заместителей R в R_3MeH центрального атома Me и полярности мономера. Впервые установлены количественные соотношения между реакционной способностью C_n и индуктивными эффектами заместителей ($\Sigma\sigma^*$ – константы Тафта) гидридов указанных элементов, что рассматривается как экспериментальное подтверждение гипотезы об определяющей роли полярных эффектов в переходном состоянии реакции передачи цепи. Введение R_3MeH практически не влияет на стационарную скорость и снижает гель-эффект при полимеризации до глубоких конверсий. Показана возможность синтеза блок-сополимеров при использовании в радикальной полимеризации многофункциональных соединений IVB группы.

Реакции передачи цепи со времени их открытия [1] являются предметом многочисленных научных исследований и широко используются в практике для регулирования свойств полимерных материалов. Несмотря на это, до сих пор остаются актуальными вопросы, связанные как с выявлением отдельных аспектов механизма реакции, так и с расширением класса эффективных передатчиков цепи. До настоящего времени отсутствуют экспериментальные подтверждения об определяющей роли полярных эффектов в переходном состоянии в реакциях передачи цепи. Впервые эта гипотеза выдвинута Уоллингом [2] для объяснения аномально высоких значений констант передачи на меркаптосоединения. Впоследствии она использовалась для интерпретации высокой эффективности таких передатчиков, как CCl_4 [3], CBr_4 [4], $CHBr_3$ [5], аминов [6], тиосоединений [2], фторспиртов [7]. В практических целях используется ограниченный круг соединений: CCl_4 , CBr_4 , меркаптаны и дисульфида.

Нам представляется, что более строгие доказательства и количественные характеристики вклада полярных эффектов в реакциях передачи цепи могут быть получены при изучении этой реакции в ряду соединений, близких по химической природе, полярные свойства которых можно изменять направленным подбором заместителей. К подобным соединениям относятся трехзамещенные гидриды элементов IVB группы.

Далее следует указать на ограниченность классов известных к настоящему времени эффективных регуляторов молекулярной массы полимеров с константами передачи $C_n \approx 1$, которые исчерпываются серо- и галоидсодержащими соединениями. В этом отношении особенно актуальным является поиск многофункциональных передатчиков цепи, позволяющих вводить в макромолекулы реакционноспособные группы, что создает предпосылки для их дальнейшего превращения — синтеза блок-сополимеров, получения активных наполнителей и т. д. Применение трехзамещенных гидридов IVB группы в качестве многофункциональных передатчиков цепи также представляется перспективным.

Приведенные соображения побудили нас предпринять систематические исследования реакции передачи цепи на замещенные гидриды элементов IVB группы при радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров.

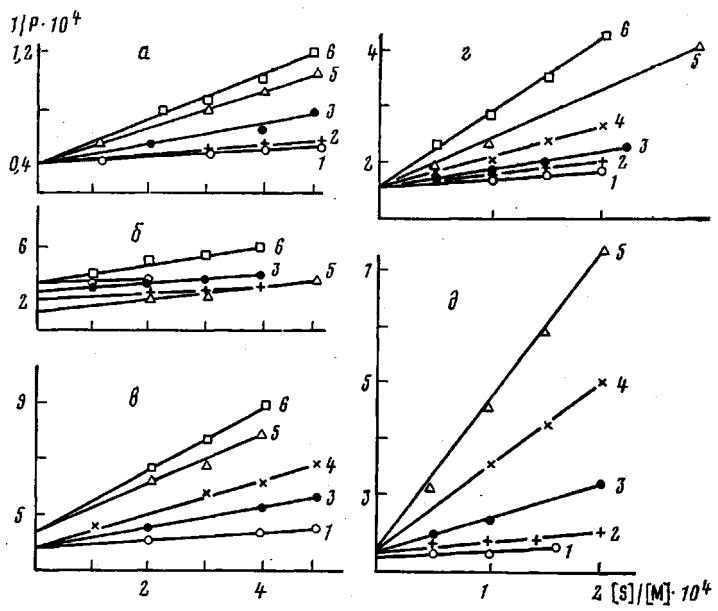


Рис. 1. Зависимость величины обратной степени полимеризации от мольного соотношения передатчика и мономера: *a* — МА, *б* — ВП, *в* — стирол, *г* — MMA; *д* — $(C_2H_5)_3SiH$, *е* — $C_6H_5(CH_3)_2SiH$, *ж* — $(C_6H_5)_3SiH$, *з* — $(C_2H_5)_2ClSiH$, *и* — CH_3Cl_2SiH , *ю* — Cl_3SiH . Здесь и на рис. 2, 6 и 7 полимеризация в масце, $[ДАК]=5$ моль/м³, 333 К

Ранее нами было показано, что замещенные гидриды кремния являются сильными передатчиками цепи. Значения их константы C_p находятся на уровне тех, что характерны для наиболее эффективных регуляторов ММ — меркаптанов [8].

Константы передачи цепи определяли методом Майо [9]. Мономеры сушили CaH_2 и перед использованием подвергали ректификации: стирол и 2-винилциридин (ВП) — вакуумной, винилацетат (ВА), метилметакрилат (ММА) и метилакрилат (МА) — при атмосферном давлении. Содержание основного вещества оценивали хроматографически: стирол — 99,9, ВА — 99,9, MMA — 99,9, МА — 99,4, ВП — 99,6%. В качестве инициатора использовали ДАК (5 моль/м³). Дозировку передатчиков цепи в мономер и заполнение ампул мономерной смесью проводили в атмосфере сухого аргона. Полимеризацию проводили при 333 К до 5%-ной конверсии. Полимеры высаждали и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 318 К. Среднечисленные значения ММ определяли вискозиметрически, используя значения K и α в уравнении Марка — Куна — Хаувинка из работ [10, 11]. УФ-спектры мономеров, передатчиков и их смесей снимали на спектрофотометре марки «Perkin — Elmer» в пентане при 298 К.

Данные по ММ полимеров, полученные в присутствии силанов, обработанные в координатах уравнения Майо, приведены на рис. 1. Рассчитанные по углу наклона прямых значения констант передачи цепи приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант передачи цепи C_p на трехзамещенные силаны при полимеризации виниловых мономеров ($[ДАК]=5$ моль/м³, 333 К)

Мономер	Значения C_p для передатчика цепи					
	$(C_2H_5)_3SiH$	$(CH_3)_2C_6H_5SiH$	$(C_6H_5)_3SiH$	$(C_2H_5)_2ClSiH$	CH_3Cl_2SiH	Cl_3SiH
Стирол	0,12	0,22	0,37	0,57	0,98	1,40
ВП	0,20	—	0,40	0,54	0,86	1,20
ВА	0,12	0,22	0,27	—	0,58	0,88
ММА	0,02	0,03	0,12	0,17	0,31	0,50
МА	0,03	0,04	0,08	—	0,12	0,16

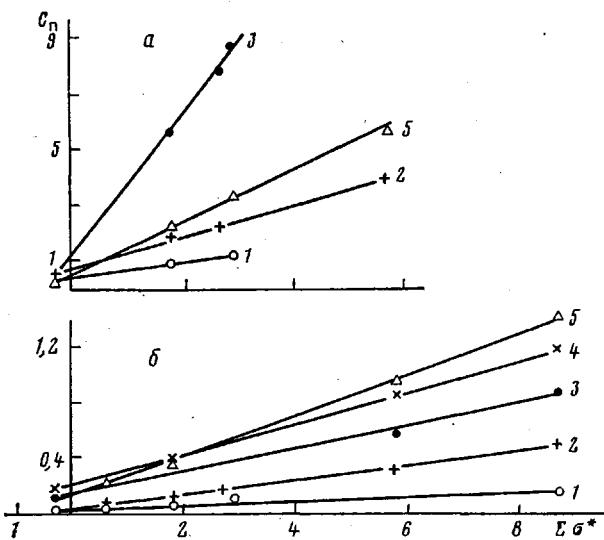


Рис. 2. Зависимость величины константы передачи цепи от суммарного значения констант Тафта заместителей в R_3GeH (а) и R_3SiH (б) при полимеризации мономеров MA – (1), MMA – (2), BA – (3), ВП – (4) и стирола – (5)

Были предприняты попытки количественной обработки результатов по константам передачи цепи на основе модифицированного уравнения Гаммета $\lg(k/k_0) = \rho\sigma^*$, где σ^* – константа, характеризующая индуктивные эффекты заместителя. Оказалось, что в данном случае уравнение Гаммета не выполняется; вместе с тем были выявлены четкие линейные корреляции вида

$$C_n = a \left(\sum \sigma^* \right) + b, \quad (1)$$

приведенные на рис. 2.

Отдельные отклонения от закона Гаммета отмечались и ранее, как для ионных [12–14], так и для радикальных реакций [15, 16]. В ряде случаев они объясняны наличием внутримолекулярных и пространственных резонансных взаимодействий заместителей с реакционными центрами переходного комплекса. Уоллингом высказано мнение о том, что подобные аномалии наблюдаются для тех реакций, в переходном состоянии которых существует вклад структур с переносом электрона [15].

Переходя к рассмотрению обнаруженной нами корреляции, приведенной на рис. 2, следует обратить внимание на совершенно очевидную взаимосвязь угловых коэффициентов прямых и природы мономеров (рис. 3). Оказалось, что эта зависимость также может быть выражена в количественной форме

$$a = -8,9 \cdot 10^{-2} e + 6,7 \cdot 10^{-2}, \quad (2)$$

где e – параметр схемы Алфрея – Прайса, характеризующий полярные свойства мономеров и радикалов.

Совместное решение уравнений (1) и (2) приводит к обобщенному уравнению (3)

$$C_n = 6,7 \cdot 10^{-2} \left(\sum \sigma^* \right) - 8,9 \cdot 10^{-2} e \left(\sum \sigma^* \right) + b \quad (3)$$

Уравнение (3) может использоваться для предварительной оценки значений C_n при полимеризации виниловых мономеров в присутствии замещенных гидридов кремния.

Из приведенных выше данных с очевидностью вытекают два вывода: 1) значения констант передачи цепи возрастают с увеличением акцепторных свойств передатчика и донорных свойств радикала; 2) реакционная способность радикала определяется в первую очередь его полярностью e и мало зависит от резонансной стабилизации Q .

В целом совокупность установленных результатов можно рассматривать как доказательство преобладающей роли полярных эффектов в реакциях передачи цепи на гидриды кремния. Известно, что полярные эффекты в переходном состоянии могут проявляться как в чисто электростатической, так и в донорно-акцепторной форме. Мы полагаем, что в рассматриваемом случае имеет место вторая форма. Иначе трудно объяснить наибольшие значения C_n при полимеризации стирола, поскольку с точки зрения простой теории МО ЛКАО атомы углерода бензильного радикала не имеют избыточного заряда. В пользу донорно-акцепторных взаимодействий в переходном состоянии свидетельствуют данные УФ-спектров смесей мономеров с силианами. Так, в частности, в спектрах всех

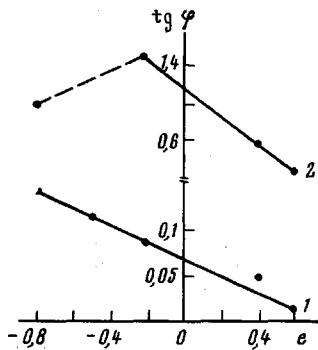


Рис. 3

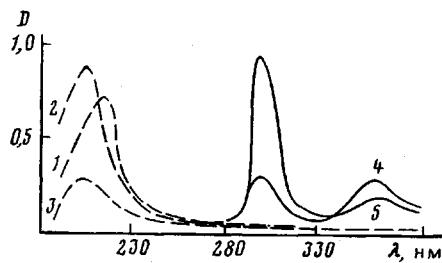


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величин тангенсов углов наклона прямых в координатах $C_n - \Sigma\sigma^*$ для гидридов кремния (1) и гидридов германия (2) от полярности мономеров e

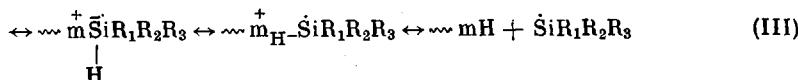
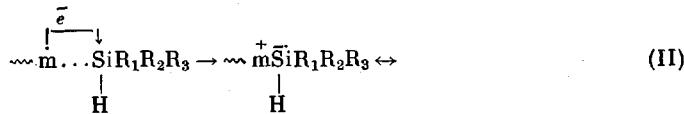
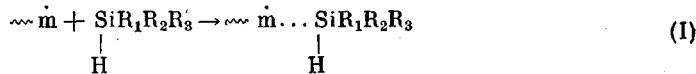
Рис. 4. УФ-спектры MMA, гидридов кремния и их смесей в пентане при 298 К:
 1 — MMA, 2 — Cl_3SiH , 3 — $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiH}$, 4 — MMA+ Cl_3SiH , 5 — MMA+ $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiH}$

мономеров с наиболее активными передатчиками Cl_3SiH и $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiH}$ наблюдается появление полосы переноса заряда, отсутствующей в спектрах индивидуальных веществ (рис. 4).

Как и следовало ожидать, в случае сильного акцептора Cl_3SiH при переходе от электроноакцепторных мономеров (MMA, MA) к электронодонорному мономеру (стиролу) полоса поглощения, отвечающая переносу заряда, сдвигается в длинноволновую область УФ-спектра (от 362 до 382 нм).

В случае более слабого акцептора $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiH}$ положение полосы переноса заряда не изменяется в пределах ошибки опыта — полоса находится около 360 нм для всех изученных мономеров.

В переходном состоянии донорно-акцепторное взаимодействие усиливается; оно может быть передано структурами с переносом электрона (стадия II). Очевидно, что донорами электронов являются радикалы, акцепторами — силаны, и с усилением донорно-акцепторной способности реагентов вклад структур с переносом заряда увеличивается. При этом механизм передачи цепи является, по-видимому, синхронным.



В предельном случае, для сильных доноров и акцепторов электронов донорно-акцепторное взаимодействие является доминирующим (например, радикал стирола и Cl_3SiH) и реакция передачи цепи, по-видимому, идет через одноэлектронный перенос. Заключительная стадия реакции включает перенос водорода в гидридной форме. Известно, что гидридный перенос весьма характерен для реакций гидридов [17].

Представляло интерес выяснить, насколько общим является разобранный выше механизм реакции передачи цепи. Нами обработаны литературные данные по константам передачи цепи на метилхлорсиланы при полимеризации стирола и MMA [18] (рис. 5). При этом значения C_n , отвечающие полимеризации стирола, пересчитаны методом наименьших квадратов по зависимостям $1/P - [S]/[M]$, приведенным в оригинальной работе [18]. В результате оказалось, что и в

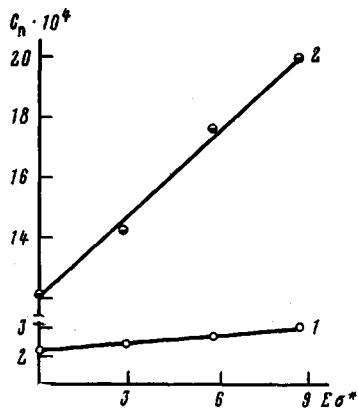


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость величин констант передачи цепи от суммарного значения констант Тафта заместителей в $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$ при полимеризации MMA (1) и стирола (2)

Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации ВА (а), стирола (б), MMA (в) от концентрации передатчика: 1 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$, 2 – $\text{C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$, 3 – $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, 4 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ClSiH}$, 5 – $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH}$, 6 – Cl_3SiH

данном случае наблюдается четко выраженная линейная зависимость констант передачи цепи от суммарного значения констант Тафта заместителей. Установление же количественных соотношений между C_n и строением мономера в данном случае не представлялось возможным ввиду ограниченного круга исследованных мономеров.

Тем не менее можно отметить, что, как и в предыдущем случае, угловой коэффициент прямой существенно выше для более электронодонорного мономера, т. е. для стирола. Следовательно, приведенный выше механизм передачи цепи, включающий донорно-акцепторное взаимодействие в переходном комплексе, можно распространить и на хлорсиланы.

Следующая серия опытов была поставлена с трехзамещенными гидридами германия и олова – других элементов IVB группы (табл. 2). Из табличных данных следует, что в зависимости от природы элементов IVB группы гидриды их располагаются в следующий ряд по активности в реакции передачи цепи при радикальной полимеризации: $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$. Указанный ряд антибатен ряду, отражающему прочность связи элемент – H: $E(\text{Sn}-\text{H}) = 259,2 \pm 20,9$, $E(\text{Ge}-\text{H}) = 309,3 \pm 20,9$, $E(\text{Si}-\text{H}) = 342,8 \pm 20,9$ кДж [19].

В ряду гидридов германия влияние заместителей на реакционную способность описывается уравнением, аналогичным зависимости для гидридов

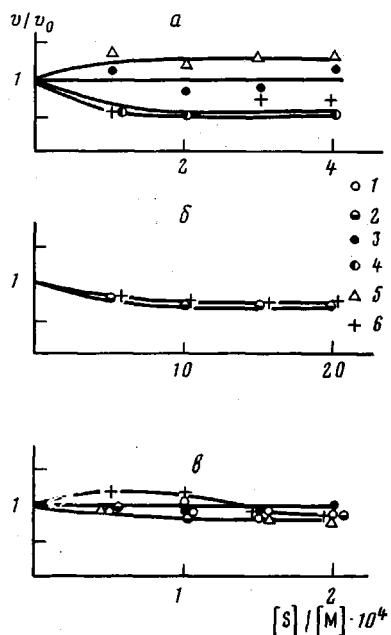


Рис. 6

Таблица 2
Значения констант передачи цепи на гидриды германия и олова при полимеризации

виниловых мономеров, рассчитанные по высокозиметрическим данным

Мономер	Передатчик	$[\eta] \cdot 10 \text{ дЛ/г}$	$[S]/[M] \cdot 10^4$	$1/P \cdot 10^4$	$c_{\text{п}}$
Стирол	$(C_2H_5)_3GeH$	0,772 0,695 0,675	1,0 2,0 4,0	8,83 9,30 9,68	0,24
Стирол	$(C_6H_5)_3GeH$	0,860 0,630	0,5 2,0	6,94 10,64	2,30
Стирол	$(C_2H_5)_2ClGeH$	0,560 0,447 0,775 0,631	3,0 5,0 1,0 2,0	12,51 17,01 8,30 10,60	3,46
Стирол	$(CH_3)_2ClGeH$	0,516 0,446 0,539 0,478	3,0 4,0 1,0 2,0	13,95 17,06 13,17 15,53	3,35
Стирол	$C_2H_5Cl_2GeH$	0,415 0,363 0,528 0,455	4,0 4,0 1,5 2,0	18,80 22,65 13,50 16,60	5,69
BA	$(C_2H_5)_3GeH$	0,975 0,890 0,825 0,810	1,0 2,0 3,0 4,0	3,55 4,06 4,40 4,65	0,45
BA	$(C_6H_5)_3GeH$	0,507 0,373 0,301 0,250	1,0 2,0 3,0 4,0	9,16 14,29 19,50 25,41	5,60
BA	$(C_2H_5)_2ClGeH$	0,534 0,431 0,289	0,5 1,0 2,0	8,50 11,60 19,70	7,80
BA	$(CH_3)_2ClGeH$	0,534 0,331 0,250	1,0 2,0 3,0	8,49 17,00 25,54	8,66
MA	$(C_2H_5)_3GeH$	3,025 2,312 1,975 1,560 1,311	1,0 2,0 3,0 4,0 5,0	0,85 1,17 1,42 1,94 2,34	0,38
MA	$(C_6H_5)_3GeH$	0,575 0,515 0,470 0,406 0,710	2,0 3,0 4,0 5,0 2,0	6,44 7,29 8,21 9,80 4,96	0,97
MA	$(CH_3)_2ClGeH$	0,520 0,425 0,425 1,492 1,347	4,0 5,0 5,0 2,0 2,0	7,26 9,27 9,27 2,67 3,06	1,08
MMA	$(C_2H_5)_3GeH$	1,205 1,032 0,689 0,581 0,508	3,0 4,0 2,0 3,0 4,0	3,54 4,35 7,40 9,26 11,05	0,58
MMA	$(C_6H_5)_3GeH$	0,404 1,090 0,639 0,581 0,508	5,0 1,0 2,0 2,5 4,0	12,80 4,03 7,65 6,54 6,80	1,85
MMA	$(C_2H_5)_2ClGeH$	0,672 0,477 0,734 0,332 0,280	1,0 2,0 2,5 4,0 5,0	10,90 12,00 19,35 23,09 —	3,93
Стирол	$(C_6H_5)_3SnH$	2,550 1,260 1,055 0,940 0,603	0,0 0,5 1,0 1,5 2,8	1,75 4,11 5,10 6,45 11,29	3,30

кремния

$$C_n = a' \sum \sigma^* + b \quad (4)$$

(рис. 2, a). Однако для соединений германия наблюдается инверсия значений угловых коэффициентов a прямых $C_n - \sum \sigma^*$ относительно полярности e для мономеров стирола и ВА (рис. 3).

Изменение в ряду активности указанных мономеров при передаче цепи на гидриды германия можно, по-видимому, объяснить следующим образом. Согласно представлениям, разрабатываемым Ингольдом [20], реакции гомолитического замещения, частным случаем которых является реакция

Таблица 3

Синтез и характеристика ПС, содержащего конечные группы Si—Cl

$M \cdot 10^{-3}$	$[(CH_3)_2ClSiH] \cdot 10^{-3}$, моль/м ³	Доля молекул с активными группами		
		ω_{xpx}	ω_{px}	ω_p
250	0,155	0,11	0,75	0,14
130	0,314	0,07	0,85	0,08
50	0,903	0,03	0,94	0,03

Примечание. ω_p , ω_{px} , ω_{xpx} — весовые доли макромолекул без концевых Si—Cl-групп и содержащих одну и две группы соответственно.

передачи цепи, можно разделить на синхронные и ступенчатые, что определяется силой донорно-акцепторного взаимодействия в переходном состоянии и временем его жизни. Из сравнения рис. 2, 3 и уравнений (3) и (4) следует, что для гидридов германия характерны более высокие значения угловых коэффициентов a по сравнению с гидридами кремния. Следовательно, для первых роль донорно-акцепторного взаимодействия в переходном состоянии более существенна. В этом случае для очень сильных доноров электронов, каким является, например, радикал стирола [21], донорно-акцепторное взаимодействие может быть настолько существенно, что механизм реакции передачи цепи переходит от синхронного к ступенчатому. Другими словами, в результате переноса электрона возникает относительно устойчивый комплекс реагентов, время жизни которого значительно больше среднего времени жизни переходного комплекса. Известно, что для некоторых реакций гомолитического замещения в ароматическом ряду в переходном состоянии образуются настолько прочные аддукты, что для их дальнейшего превращения необходима атака второго радикала [22, 23].

Для практического использования реакций передачи цепи весьма существенным является вопрос о влиянии передатчиков на скорость процесса. Если реакционные способности полимерного и вновь образующегося при передаче цепи радикалов близки, скорость полимеризации не изменяется. В случае же более низкой реакционной способности вновь образующегося радикала скорость понижается.

Установлено, что гидриды кремния и германия в области малых концентраций практически не изменяют скорость процесса, т. е. действуют как истинные передатчики цепи (рис. 6).

Принципиальным является тот факт, что трифенилсиликан не изменяет существенно скорость полимеризации виниловых мономеров. При передаче цепи на трифенилсиликан образуется трифенилсилильный радикал, углеродный аналог которого (трифенилметильный радикал) является стабильным радикалом, ингибирующим полимеризацию.

Отсутствие ингибирующего эффекта в случае трифенилсиликана указывает на принципиально отличный характер систем сопряжения в ненасыщенных соединениях кремния и углерода, на что обращали внимание и ранее [24].

Изучение полимеризации до глубоких конверсий показывает, что введение передатчиков цепи приводит к снижению гель-эффекта при полимеризации МА и к полному подавлению его при полимеризации ВА (рис. 7).

Многофункциональный характер изученных передатчиков цепи позволяет синтезировать блок-сополимеры методом радикальной полимеризации.

Из приведенных выше данных (табл. 1 и рис. 5) следует, что значение C_p в случае передачи цепи на гидриды кремния существенно выше, чем на хлорсиланы. Следовательно, при полимеризации в присутствии хлоргидри-

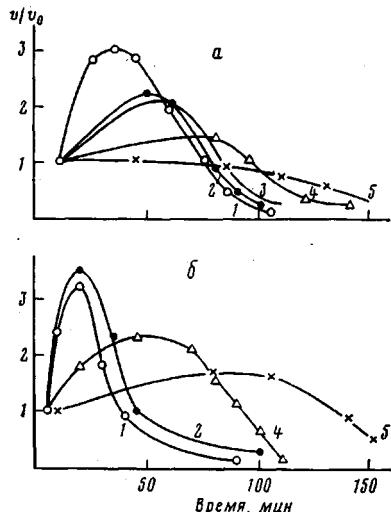


Рис. 7

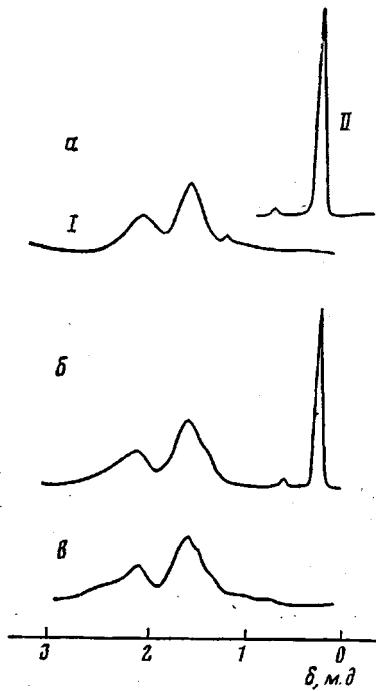


Рис. 8

Рис. 7. Изменение скорости полимеризации при изменении конверсии в случае полимеризации ВА (а) и МА (б) в присутствии различных концентраций $(C_6H_5)_3GeH$: 1 - 0, 2 - $1 \cdot 10^{-1}$, 3 - 1, 4 - 10, 5 - 100 моль/м³

Рис. 8. ЯМР-спектры: а — механическая смесь ПС (I) и ПДМС (II), б — продукт поликонденсации после фракционирования, в — механическая смесь после фракционирования (бензол, 293 К)

дов кремния можно ожидать сохранения связей Si—Cl в качестве концевых групп макромолекул, способных к дальнейшим превращениям.

Исходя из изложенных соображений, нами была предпринята попытка получения блок-сополимера на основе ПС, полученного в присутствии диметилхлорсилана и полидиметилсилоксана (ПДМС). В табл. 3 приведены данные, характеризующие условия синтеза и долю ПС, содержащего в макромолекуле группы Si—Cl.

Концентрация функциональных групп рассчитана по уравнению из работы [25]. При этом предполагалось, что макромолекулы содержат как одну, так и две функциональные группы. Наличие двух функциональных групп обусловлено рекомбинацией растущих полимерных цепей, инициируемых радикалом $^{\bullet}SiCl(CH_3)_2$. Известно, что для полимеризации стирола в основном характерен обрыв через рекомбинацию [26, 27].

В работе использовали ПДМС промышленной марки СКТН с М-50 000. Поликонденсацию ПС и ПДМС проводили в течение 8 ч в растворе кипящего хлорбензола, катализатором служил пиридин. После завершения процесса содержимое реакционной колбы выливали в метанол. Непрореагировавший ПДМС извлекали из реакционной смеси трехкратным переосаждением петролейным эфиром из ТГФ.

Выход блок-сополимера составлял 88% от теоретически возможного. Параллельно проводили модельный опыт по разделению в тех же условиях механических смесей ПДМС и ПС.

После фракционирования полимеры анализировали на ЯМР-спектрометре (рис. 8). Из рисунка видно, что в продукте поликонденсации присутствуют сигналы, принадлежащие протонам стирола и диметилсилильной группы, в то время как в спектре механической смеси после фракционирования сигналы протонов диметилсилильной группы отсутствуют. Следовательно, в результате переосаждения происходит полное удаление непрореагированного ПДМС, а продукт поликонденсации является блок-сополимером, содержащим примесные количества неактивного ПС.

Для сополимера, полученного из ПС и ПДМС с одинаковой ММ (50 000), проведен расчет состава. Согласно данным расчета по отношению интенсивностей интегральных полос, отношение концентрации блоков стирола и диметилсилоxана составляет 2 : 1.

Теоретический расчет показывает возможное образование следующих структур: трехблочной состава 2 : 1 и полиблочной с чередованием блоков состава 1 : 1.

Из сопоставления экспериментальных и расчетных составов следует, что преимущественно образуется трехблочный сополимер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, № 1, p. 241.
2. Walling C. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 7, p. 2561.
3. Mayo F. R., Gregg R. A., Matheson M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 4, p. 1691.
4. Olay O. F. Makromolek. Chem., 1970, B. 136, № 3, S. 255.
5. Breitenbach J. W., Olay O. F., Liaris N. Monatsh. Chem., 1972, B. 103, № 4, S. 990.
6. Bamford C. H., White E. F. T. Trans. Faraday Soc., 1958, v. 52, № 5, p. 716.
7. Kar I., Mandal B. M., Palit S. R. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 10, p. 2829.
8. Разуваев Г. А., Рябов А. В., Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Егорочкин А. Н., Камышеникова Л. И., Бычков В. Г. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 5, с. 1085.
9. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, № 12, p. 2324.
10. Mayo F. R., Gregg R. A., Matheson M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 4, p. 1691.
11. Fox T. J. Polymer, 1962, v. 3, № 1, p. 111.
12. Hammet L. P. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, № 1, p. 96.
13. Jaffe H. H. Chem. Revs, 1953, v. 53, № 2, p. 191.
14. Hunig S., Lehmann H., Grimmer G. Liebigs Ann. Chem., 1953, B. 579, № 2, S. 77.
15. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иност. лит., 1960, с. 111.
16. Багдасарьян Ю. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 246, 251.
17. Соммер Л. Стереохимия кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1966, с. 87.
18. Minoura Y., Toshima H. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 10, p. 2837.
19. Тельной В. И., Кольякова Г. М., Рабинович И. Б., Вязанкин Н. С. Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 374.
20. Ингольд Р., Роберто Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974, с. 12.
21. Кузнецов А. А., Новиков С. Н., Праведников А. Н. Изв. АН СССР. Серия химич., 1979, № 2, с. 297.
22. Hey P. H., Peters J. J. Chem. Soc., 1960, № 1, p. 79.
23. Williams G. H. Homolitic aromatic substitution. London: Pergamon Press, 1960, p. 45.
24. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1969, с. 253.
25. Ykada Y., Ywata H., Nagaoka S. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1364.
26. Bevington I. C., Melville H. W., Taylor R. P. J. Polymer Sci., 1954, v. 12, № 67, p. 449.
27. Bevington I. C., Melville H. W., Taylor R. P. J. Polymer Sci., 1954, v. 14, № 77, p. 463.

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

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1980

**FEATURES OF THE CHAIN TRANSFER REACTION TO ORGANIC
COMPOUNDS OF ELEMENTS OF IV B GROUP**

*Smirnova L. A., Semtchikov Yu. D., Kamyshenkova L. I.,
Sveshnikova T. G., Yegorotchkina A. N., Kalinina G. S.,
Yegorov B. A.*

S u m m a r y

The reactions of chain transfer to trisubstituted silicon, germanium and tin hydrides (R_3MeH) during polymerization of vinyl monomers with different polarity of the double bond have been studied. The value of the rate constant of chain transfer depends essentially on the nature of R substituents, central Me atom and polarity of the monomer. The quantitative relations between reactivity C_t and inductive effects of substituents ($\sum\sigma^*$ — Taft constants) are for the first time found for hydrides of these elements. This fact can be considered as an experimental proof of the hypothesis about significant role of polar effects in transitional state of the chain transfer reaction. Introducing of R_3MeH does not affect practically the stationary rate and lowers the gel-effect during polymerization up to high conversions. The possibility to synthesize block copolymers by radical polymerization using multifunctional compounds of elements of IV B group is shown.