

УДК 541.64:547.245

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИФЕНИЛСИЛАНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ¹

© 1995 г. В. В. Семенов, Н. Ф. Черепенникова

Институт металлоорганической химии Российской академии наук
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 26.12.94 г.

Реакция MMA с низкомолекулярным полифенилсиланом $H[Ph(H)Si]_xH$ ($x = 6 - 10$) приводит к образованию привитых сополимеров $[Ph(H)Si]_m[PhSi(CH_2CMeCOOMe)H]_n$ с короткими боковыми метилметакрилатными цепями. Исследованы их ИК-, ПМР-, УФ-спектры, а также реакции с $NaOH$, CCl_4 , Cl_2 .

Органогидросиланы участвуют в передаче цепи при радикальной полимеризации стирола [1]. В качестве передатчиков использованы Et_3SiH , Ph_3SiH [1, 2], $Ph(Me)_2SiH$, $Et_2(Cl)SiH$, $Me(Cl)_2SiH$ и Cl_3SiH [2]. Показано, что природа заместителей у атома кремния существенно влияет на величину константы передачи цепи [2]. Известно, что полисиланильные гидриды $Me(Me_2Si)_xH$ более активны в радикальных реакциях, чем R_3SiH [3, 4]. Следовало ожидать, что они окажутся наиболее эффективными регуляторами молекулярных масс при свободнорадикальной полимеризации виниловых мономеров. В работе [5] серия такого рода соединений использована для модификации свойств резиста на основе ПММА. Особый интерес представляют полимеры типа $H[R(H)Si]_xH$, состоящие из соединенных друг с другом органокремнийгидридных групп, каждая из которых в принципе может участвовать в актах передачи цепи. В связи с этим мы исследовали полимеризацию MMA в присутствии полифенилсилана $H[Ph(H)Si]_xH$ (ПФС). В работе использовали низкомолекулярный ПФС ($x = 6 - 10$), который получали полимеризацией фенилсилана под действием дициклопентадиенилдиметилтитана [6]. ПФС представляет собой вязкую желтую жидкость, хорошо растворимую в MMA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

MMA и ПФС, взятые в соотношении 1 : 1 (одна молекула MMA на одну группу $PhSiH$), подвергаются сополимеризации даже в отсутствие свободнорадикальных инициаторов. Реакция медленно протекает на холода ($-5 \dots -8^\circ C$, 15 сут), быстрее при комнатной температуре (20 ч). При нагревании в присутствии органических перокси-

дов процесс протекает быстро и приводит к образованию светло-желтого непрозрачного стеклообразного сополимера полифенилсилана с MMA. Добавление гидрохинона вызывает сильное торможение процесса полимеризации.

Чем больше доля ПФС, тем быстрее увеличивается вязкость полимеризующейся смеси. Так, в присутствии пероксида ди-*трет*-бутила при $90^\circ C$ и соотношении MMA (моль) : ПФС (осново-моль) = = 55 : 45 заметное увеличение вязкости наступает уже через 15 мин после начала нагревания, при соотношении 77 : 23 – через 40 мин. Получены сополимеры из смесей MMA : ПФС при начальных мольных соотношениях от 50 : 50 до 94 : 6 (таблица). После двукратного переосаждения гексаном из растворов в ацетоне или эфире они представляют собой белые стекловидные соединения, растворимые в ацетоне, ТГФ, эфире, бензole, CCl_4 , CH_2Cl_2 и плохо растворимые в предельных углеводородах и метаноле. Растворимость уменьшается при переходе от сополимера I к сополимеру IV (таблица).

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы сополимеров, а в таблице их молекулярно-массовые характеристики (рефрактометрический детектор, полистирольные стандарты). Все сополимеры унимодальны, имеют невысокие значения молекулярных масс и индексов полидисперсности. В серии сополимеров Ia, II, IIIa, IV, полученных в одинаковых условиях, наблюдается рост MM с увеличением исходного мольного соотношения MMA : ПФС от 55 : 45 до 88 : 12. Дальнейшее разбавление ПФС метилметакрилатом не приводит к увеличению MM. Сополимеры I и II были исследованы дополнительно с помощью фотометрического детектора ($\lambda = 254$ нм), высокочувствительного к органополисиланам. Получены практически такие же значения молекулярных масс.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 015-94).

Условия проведения сополимеризации и некоторые свойства сополимеров

Сополимер	Исходное соотношение MMA : ПФС, мол. %	Инициатор (ингибитор)	T, °C	Время затвердевания смеси*	Внешний вид до переосаждения	Условия переосаждения	M_w	M_n	$V_{H_2}^{**}$, мл/г
Ia	55 : 45	ПТБ	90	15 мин	Твердый желтый блок	Эфир-гексан	1580	1210	—
Iб	50 : 50	Нет	25	20 ч	То же	Ацетон-гексан	—	—	103
Iв	50 : 50	Нет	-10	15 сут	»	То же	—	—	118
Iг	50 : 50	H ₂ PtCl ₆	60		Смола	Бензол-гексан	—	—	42
Iд	50 : 50	(гидрохинон)	25		Жидкость				
II	77 : 23	ПТБ	90	1 ч	Твердый блок	Ацетон-гексан	2030	1450	56
IIIa	88 : 12	ПТБ	90	4 ч	То же	То же	3950	3000	39
IIIб	90 : 10	ЦПК	40	3 ч	»	»	—	—	—
IV	94 : 6	ПТБ	90	5 ч	»	»	3760	2750	—

Примечание. ПТБ — перекись *трет*-бутила.

* Сополимеры Ia, II, IIIa, IV нагревали 5 ч при 90°C; Iг — 5 ч при 60°C; Iд выдерживали 2 суток при 25°C.

** Для ПФС — 172 мл/г.

Для определения глубины протекания полимеризации реакцию MMA с ПФС проводили в одинаковых условиях в отсутствие и в присутствии пероксида: MMA : ПФС = 2 : 1, 40°C, 3 ч, циклогексилпероксидикарбонат (ЦПК).

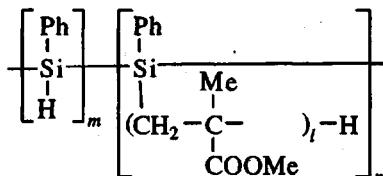
В сополимере, полученном в отсутствие инициатора, остаточный мономер найден в количестве 7% от взятого в реакцию. В присутствии пероксида остаточный мономер методом ГЖХ обнаружить не удалось. Таким образом, использование органического пероксида увеличивает конверсию MMA, однако реакция протекает и без инициатора.

На рис. 2 представлены ИК-спектры сополимеров Iб и II. Характерной особенностью спектра продукта Iб является наличие интенсивных полос валентных колебаний связей Si-H (2080 см⁻¹) и C=O (1710 см⁻¹). В ИК-спектре сополимера II полоса 2080 см⁻¹ имеет малую интенсивность (на ИК-спектрах III и IV — очень слабая). Существование кремнигидридных фрагментов подтверждается также поглощением при 900 см⁻¹ [δ_{Si-H}]. Плечо в области 3020 см⁻¹ [ν_{(C-H)Ph}], а также полосы 1095, 685 и 450 см⁻¹ указывает на наличие фенильных групп. Во всех сополимерах имеется очень сильная полоса поглощения карбоксильной группы при 1710 см⁻¹.

Уменьшение интенсивности полос фрагментов Ph-Si-H (до почти полного исчезновения ν_{Si-H} и δ_{Si-H}) на фоне сохраняющейся очень интенсивной полосы ν_{C=O} при переходе от Iб к IV свидетельствует о возрастании доли звеньев MMA в сополимерах. Это подтверждают и спектры ЯМР ¹H, представленные на рис. 3 для сополимеров Iб и II.

Таким образом, полученные продукты I - IV представляют собой привитые сополимеры

MMA на ПФС



При переходе от соединения I к соединению IV наряду с уменьшением доли остаточных групп

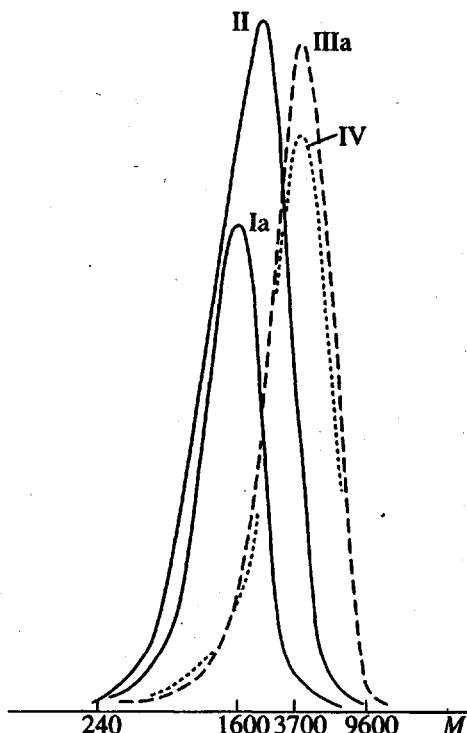


Рис. 1. Гель-хроматограммы сополимеров Ia, II, IIIa и IV.

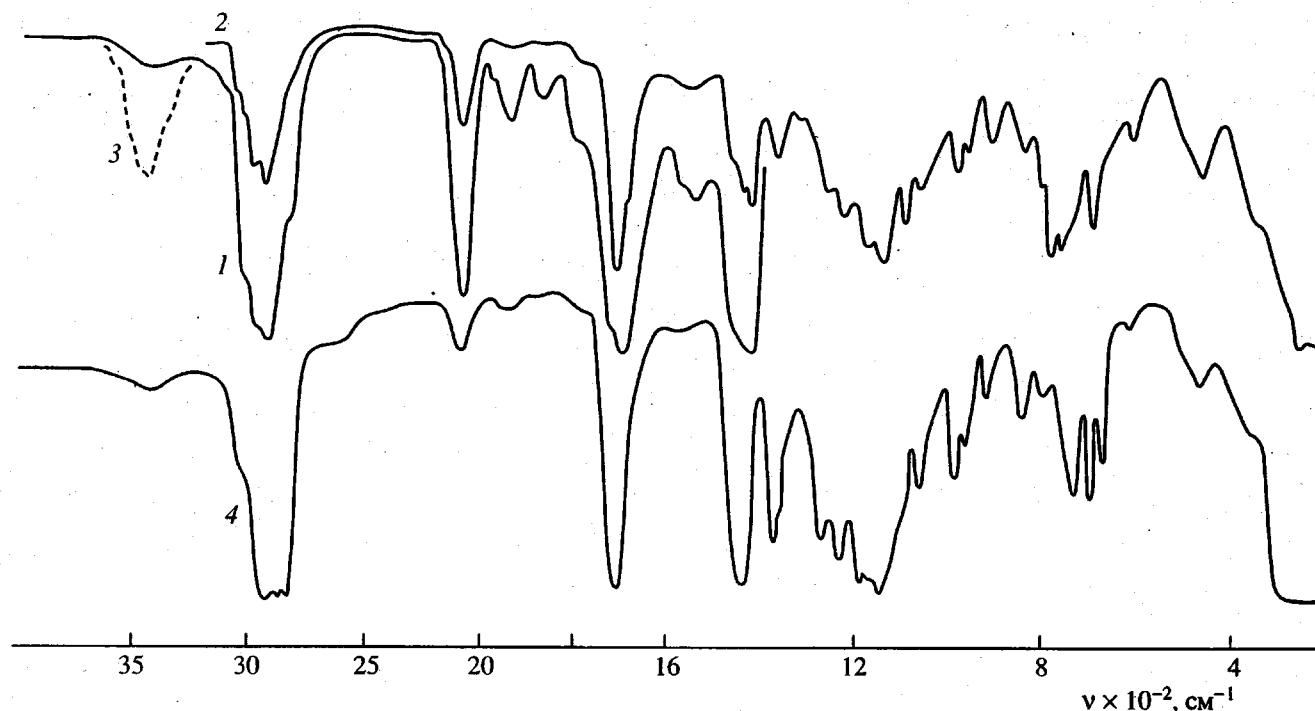
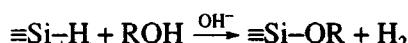
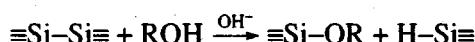


Рис. 2. ИК-спектры сополимеров I6 (1, 2, 3) и II (4). 1 – сразу после растворения в CCl_4 , 2 – через 30 мин после растворения, 3 – после прибавления воды к раствору, 4 – дисперсия в вазелиновом масле.

PhSiH несколько увеличивается длина боковых полиметилметакрилатных цепей. Если принять среднюю длину поликремниевой цепи в исходном ПФС равной восьми, то можно сделать приблизительную оценку величин m , n и l в общей формуле сополимеров. Так, например, значения M_w для сополимера Ia достигаются при $m = 5$, $n = 3$ и $l = 3$, а для III и IV – при $m = 1$, $n = 7$ и $l = 4$. Элементный анализ дает для сополимера I $m = n = 4$ и $l = 3$. Короткие боковые метилметакрилатные цепи свидетельствуют о высокой эффективности их обрыва кремнийгидридными группами ПФС.

Сополимеры Ia – Ib, содержащие не менее половины непрореагировавших групп PhSiH и короткие MMA-цепи, растворяются в спиртовой щелочи (20% NaOH в CH_3OH) с выделением водорода



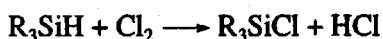
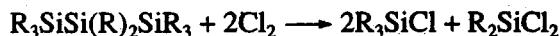
Сополимеры II, IIIa, IIIb и IV также выделяют водород, но при этом растворяются не полностью. Количество водорода, выделившегося в реакции со спиртовой щелочью, быстро уменьшается в ряду Ia > Ib > II > IIIa (таблица). Это обусловлено уменьшением числа кремнийгидридных групп, возрастанием ММ сополимеров и увеличением устойчивости связи Si–Si при замене атомов водорода на органические заместители [7].

Растворение сополимеров Ia и II в CCl_4 и выдерживание растворов при комнатной температуре приводит к образованию CHCl_3 и групп PhSiCl. Сополимер Ia довольно активен в реакции с CCl_4 . Из рис. 2 видно, что сразу после растворения интенсивность полосы 2080 cm^{-1} (Si–H) приближается к интенсивности полосы 1710 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ (кривая 1). Повторная запись спектра (кривая 2) этого же раствора, сделанная через 30 мин, показывает, что соотношение интенсивностей полос $\nu_{\text{Si-H}}/\nu_{\text{C=O}}$ уменьшилось из-за частичного превращения групп PhSiH в PhSiCl. Прибавление 1–2 капель воды к раствору сополимера Ia в CCl_4 приводит к появлению в ИК-спектре полосы средней интенсивности при 3400 cm^{-1} (рис. 2, штриховая линия), обусловленной колебаниями связей в силиконольных фрагментах PhSiOH, образовавшихся вследствие гидролиза.

Полное замещение атомов водорода на атомы хлора в реакции с CCl_4 происходит медленно (особенно для соединения II) и заканчивается через 2–5 суток. Периодический отбор проб из растворов и их анализ указывают на постепенное накопление гидролизуемого хлора. Методом кислотно-основного титрования в сополимере Ia, растворенном и выдержанном в CCl_4 в течение 2 суток, найдено 7.2% гидролизуемого хлора (рассчитано для структуры $[\text{PhSiCl}-\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{CMeCOOMe})_3\text{H}]$ – 6.5%).

Органополисиланы и гидриды кремния реагируют с галогенами; наиболее активен в этом от-

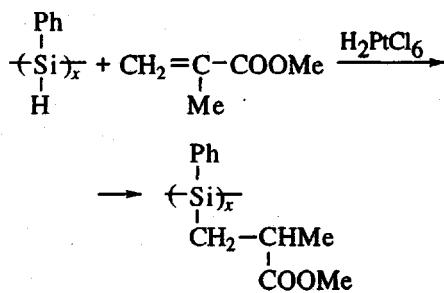
ношении хлор [7]:



Реакция протекает легко даже при умеренном охлаждении реакционной смеси. Данный тип превращения может служить удобным тестом на наличие полисиланильных фрагментов в сополимере. Обработка галогенами должна вызывать разрывы цепей и уменьшение ММ. Действительно, обработка хлором сополимера II превращает его в вязкую смолу, а сополимер Iв становится подвижной жидкостью. Продукты реакции соединения Iв с Cl_2 представляют собой, по данным ГЖХ, сложную смесь продуктов, в которой присутствуют ожидаемые фенилтрихлорсилан и фенил[2-(метилоксикарбонил)-этил]дихлорсилан



Интересным представляется сравнение сополимера I с соединением, полученным из ПФС и MMA в присутствии катализатора Спайера. Последний должен направлять процесс в сторону образования фенил[2-(метилоксикарбонил)этил]полисилана



Взаимодействие MMA с ПФС в соотношении 1 : 1 в присутствии H_2PtCl_6 при 60°C через 5 ч привело к образованию вязкой смолы (в присутствии органического пероксида получается стеклообразный блок). После переосаждения получен фенил[2-(метилоксикарбонил)этил]полисилан в виде светло-желтого порошка. В ИК-спектре этого продукта содержится значительно меньше интенсивная полоса ν_{Si-H} , чем в сополимере I. Он выделяет в 2.5 раза меньше водорода в реакции со спиртовой щелочью. Таким образом, катализатор Спайера подавляет наращивание боковых MMA-цепей у атомов кремния фенилполисилана и направляет процесс в сторону ожидаемой реакции гидросилилирования.

На рис. 4 представлены УФ-спектры полученных соединений. При переходе от ПФС к сополимеру Ia и затем к сополимеру II наблюдается смещение максимума поглощения с $\lambda = 250$ нм ($\sigma_{Si-Si} \longrightarrow \sigma_{Si-Si}^*$) в красную область спектра. В спектре соединения Ia имеет место усиление поглощения выше 280 нм, а в спектре соединения II – отчетливый максимум при 300 нм. Батохромный

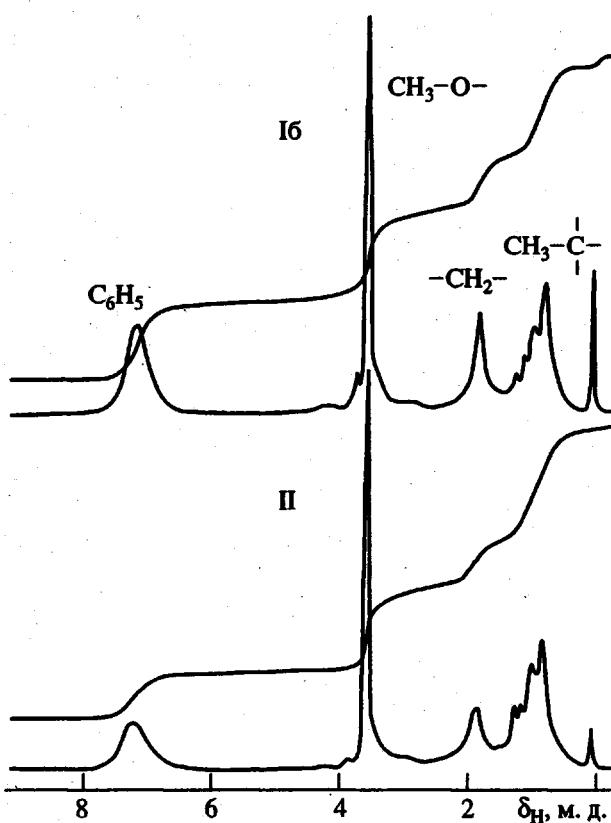


Рис. 3. Спектры ПМР сополимеров Iб и II.

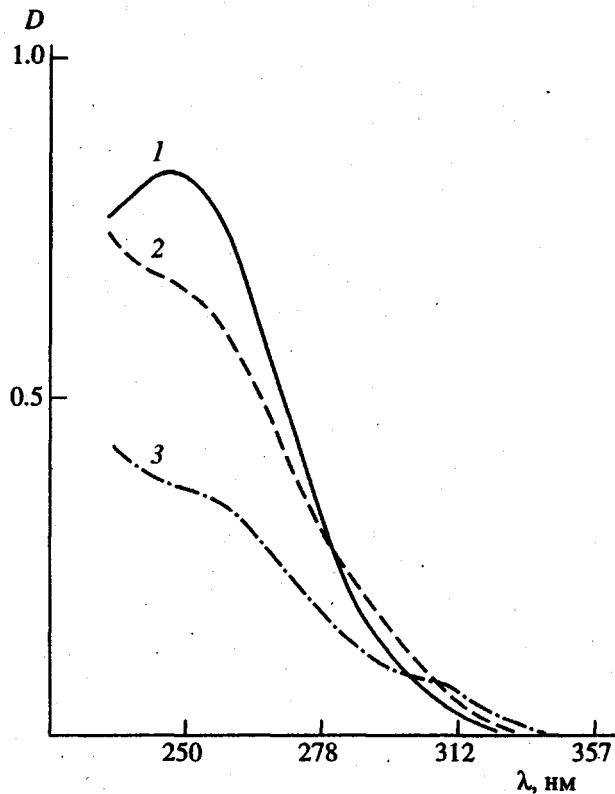


Рис. 4. УФ-спектры ПФС (1) и сополимеров Ia (2) и II (3).

сдвиг перехода $\sigma_{\text{Si-Si}} \rightarrow \sigma_{\text{Si-Si}}^*$ обусловлен замещением атомов водорода у кремния на углеродные заместители [8]. Карбонильная группа отделена от поликремниевой цепи двумя метilenовыми группами, поэтому электронного взаимодействия между хромофорными фрагментами не происходит. Появление максимума при 300 нм в УФ-спектре, по-видимому, обусловлено конформационными изменениями $(\text{Si})_x$ -цепи, связанными с увеличением длины боковых ПММА-заместителей [9]. (Известно [10], что ПММА имеет сплошное поглощение до 320 нм, но не имеет максимума в области 300 нм.)

Таким образом, образование привитого сополимера при взаимодействии ПФС с ММА может происходить по двум направлениям. Первое – первоначальное генерирование силильных радикалов, которые инициируют быстро обрывающуюся полимеризацию мономера, второе – свободнорадикальная полимеризация ММА с передачей цепи на ПФС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры снимали на спектрофотометре "Perkin-Elmer" (модель 577), спектры ПМР – на спектрометре "Tesla BS-567A" (100 МГц), CDCl_3 , внутренний стандарт CHCl_3 (7.25 м. д.), УФ-спектры записывали на спектрофотометре "Specord M-40", растворитель CH_2Cl_2 . Растворы готовили непосредственно перед измерениями, поскольку возможна медленная реакция с хлорированными углеводородами.

ММР сополимеров определяли на гель-хроматографической установке, включающей три стирогелевые колонки с пористостью 25, 25 и 8 нм, элюент ТГФ, детектор дифференциальный рефрактометр "RIDK-101". Продукты хлорирования сополимеров Ia - Ib анализировали на газовом хроматографе "Цвет-530", колонка из нержавеющей стали 0.3×200 см, 5% SE-30 на твердом носителе Chromaton-N-AW-DMCS; детектор по теплопроводности; газ-носитель гелий. Фенил[2-(метилоксикарбонил)этил]дихлорсилан получали встречным синтезом из фенилдихлорсилана и ММА в присутствии катализатора Спайера [11].

Сополимеризация ММА с ПФС

1. Смешивали 3.66 г ММА с 3.17 г ПФС (55 : 45). Полученный раствор последовательно разбавляли метилметакрилатом, получая смеси с соотношением ММА : ПФС 77 : 23, 88 : 12 и 94 : 6. Растворы заливали в ампулы, добавляли по 2 капли ПТБ, дегазировали многократным замораживанием в вакууме, отпаивали и нагревали 5 ч при 90°C. Ампулы разбивали, сополимеры (твердые непрозрачные блоки) растворяли в эфире (ацето-

не) и дважды переосаждали гексаном. Получали сополимеры Ia, II, III и IV с выходом 45 - 60% в расчете на взятый ПФС. Найдено, %: Ia – С 62.25; Н 7.36; Si 10.59; II – С 59.44; Н 6.83; Si 4.32. УФ-спектр Ia, CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{max}} = 255$ нм, $\epsilon = 5000$ л/моль см³.

2. Смешивали 3.30 г ММА с 3.50 г ПФС. Полученный раствор помещали в морозильную камеру холодильника. Через 15 суток получили твердый, желтый стекловидный блок, который растворяли в ацетоне. После двукратного переосаждения гексаном получили 2.85 г сополимера Iв в виде мелких светло-желтых стекловидных частиц.

3. Смешивали 1.10 г ММА с 1.17 г ПФС. Полученный раствор разлили на две части. К одной добавили несколько кристаллов гидрохинона и перемешали до растворения. Через 20 ч выдержанная при комнатной температуре смесь ММА с ПФС без гидрохинона превратилась в твердый желтый блок. В присутствии гидрохинона через 2 суток отверждения не наблюдалось, смесь оставалась жидкой.

Реакция сополимеров со спиртовой щелочью

Навеску сополимера (0.15 - 0.25 г) помещали в одно колено прибора Чугаева-Церевитинова, а в другое колено – 10 мл 20%-ного раствора NaOH в CH_3OH . Прибор соединяли с бюреткой, после чего раствор щелочи приливали к навеске сополимера и перемешивали. Выделение водорода заканчивалось за 8 ч для сополимера I и за 12 ч для сополимера III. Полученные результаты представлены в таблице.

Реакция сополимеров с CCl_4

Сополимер Iв (0.36 г) растворяли в 6 мл CCl_4 и выдерживали 2 суток при комнатной температуре. Из раствора отбирали пробу 2 мл, разбавляли ее 10 мл диэтилового эфира, добавляли 30 мл дистilledированной воды, перемешивали 2 ч магнитной мешалкой и титровали 0.1 N раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. После достижения точки эквивалентности добавляли такое же количество 0.1 N раствора NaOH, какоешло на титрование, и перемешивали 1 ч. Избыток щелочи оттитровывали 0.1 N раствором H_2SO_4 . Содержание гидролизуемого хлора составило 7.2%.

Сополимер III (0.23 г) и CCl_4 (8 мл) помещали в ампулу, запаивали, выдерживали 7 суток при комнатной температуре. Полученный раствор титровали, как описано выше. Содержание гидролизуемого хлора составило 2.1%. После титрования органический слой отделяли, промывали 3 раза дистilledированной водой, сушили Na_2SO_4 , растворитель удаляли в вакууме. Сополимер сушили в вакууме при 70 - 80°C 3 ч. В ИК-спектре

полученного продукта (раствор в CCl_4) найдена малоинтенсивная полоса 3400 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si}-\text{H}}$).

Реакция сополимера с хлором

Сополимер Iв (0.23 г) растворяли в 10 мл бензола. Через раствор барботировали сухой хлор в течение 15 мин. Методом ГЖХ в продуктах реакции обнаружили фенилтрихлорсилан, фенил[2-(метилоксикарбонил)этил]дихлорсилан и два компонента с большими временами удерживания. Растворитель удаляли в вакууме, в остатке получили 0.17 г желтой жидкости.

Авторы выражают благодарность С.Я. Хоршеву за снятие ИК-спектров, Ю.А. Курскому за снятие спектров ПМР, В.И. Колегову – за определение ММР сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curtice J., Gilman H., Hammond G.S. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 17. P. 4754.
2. Разуваев Г.А., Рябов А.В., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Егорочкин А.Н., Камышенкова Л.И., Бычков В.Т. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1085.
3. Sakurai H., Yamagata M., Murakami M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972. V. 45. № 8. P. 2658.
4. Lusztyk J., Maillard B., Ingold K.U. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 13. P. 2457.
5. Булгакова С.А., Семчиков Ю.Д., Семенов В.В., Новожилов А.В., Корсаков В.С., Максимов С.И. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 706.
6. Aitken C., Harrod J.F. // J. Organomet. Chem. 1985. V. 279. P. c11.
7. Разуваев Г.А., Бревнова Т.Н., Семенов В.В. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 7. С. 1096.
8. Pitt C.G. // Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Maingroup Elements / Ed. by Rheingold A.L. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 1977. P. 203.
9. Michl J., Downing J.W., Karatsu T., Mc Kinley A.J., Poggi G., Wallraff G.M., Sooriyakumaran R., Miller R.D. // Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. № 7. P. 959.
10. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Клайна Г. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Т. 1. С. 18.
11. Петров А.Д., Миронов В.Ф., Пономаренко В.А., Садых-Заде С.И., Чернышев Е.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958. № 8. С. 954.

Graft Copolymers of Polyphenylsilane with Methyl Methacrylate

V. V. Semenov and N. F. Cherepennikova

Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences
ul. Tropinina 49, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract – The reaction of methyl methacrylate with low-molecular-mass polyphenylsilane $\text{H}[\text{Ph}(\text{H})\text{Si}]_x\text{H}$ ($x = 6 - 10$) leads to graft copolymers $[\text{Ph}(\text{H})\text{Si}]_m[\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{CMeCOOMe})_2\text{H}]_n$ with short methyl methacrylate side chains. IR, ^1H NMR, and UV spectra of the prepared graft copolymers were studied as well as their reactions with NaOH , CCl_4 , and Cl_2 .