

УДК 541(64+515).547.245

ОРГАНОГИДРИДДИСИЛАНЫ – НОВЫЙ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЛАСС ПЕРЕДАТЧИКОВ ЦЕПИ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 1998 г. С. А. Булгакова*, Ю. Д. Семчиков*, Л. М. Мазанова*, В. В. Семенов**

*Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

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

Поступила в редакцию 03.04.97 г.
Принята в печать 16.07.97 г.

Установлено, что органогидриддисиланы являются эффективными передатчиками цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата. Показано, что наличие последовательностей из двух или более атомов кремния является наиболее существенным фактором, определяющим активность передатчиков, сопоставимую с активностью наиболее эффективных регуляторов молекулярной массы полимеров. Отмечается перспективность полигидриддисиланов как реагентов макромолекулярного дизайна.

Ранее мы показали, что моногидриддисиланы являются эффективными передатчиками цепи в радикальной полимеризации [1]. По своей активности они близки к таким сильным передатчикам, как меркаптаны и СBr₄, поэтому могут быть использованы для эффективного регулирования ММ полимера. Далее мы обнаружили, что использование в качестве передатчиков цепи органогидриддисиланов (ОГДС) придает полимеру, в частности ПММА, особые свойства, такие как повышенная чувствительность к рентгеновскому излучению и электронному лучу из-за присутствия в цепи групп Si-Si [2, 3].

Цель настоящей работы – количественное изучение моно- и полифункциональных дисиланов, отличающихся положением атомов кремния и природой заместителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили 14 кремнийорганических гидриддов различного химического строения, формулы и обозначения которых представлены в таблице.

ММА очищали переконденсацией в вакууме, инициатор ДАК – перекристаллизацией из этилового спирта. Полимеризацию MMA проводили в запаянных, освобожденных от кислорода воздуха, ампулах при 60°C до конверсии не более 10%.

Концентрацию ОГДС в MMA варьировали в интервале 0–3 мас. % при постоянной концентрации ДАК, равной 5 × 10⁻³ моль/л. Скорость полимеризации контролировали дилатометрически. Полученные полимеры высаживали петролейным эфиром и растворяли в ацетоне. Переосажденные полимеры сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы.

ММ полимеров определяли вискозиметрически на вискозиметре Убелоде со временем истечения растворителя МЭК 93 с при 30°C. МЭК перед использованием сушили прокаленным хлористым кальцием и перегоняли. Молекулярную массу ПММА рассчитывали по формуле $[\eta] = 5.907 \times 10^{-4} M^{0.5716}$ [4]. Относительные константы передачи цепи C_s определяли по тангенсу угла наклона графической зависимости Майо: $1/\bar{P}$ от $[S]/[M]$, где \bar{P} – средняя степень полимеризации; $[S]$, $[M]$ – мольные концентрации ОГДС и MMA соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературы показывает, что ОГДС являются лучшими донорами водорода, чем гидридмоносиланы, и легко вступают в радикальные реакции, в том числе и с соединениями с кратной

Значения констант передачи цепи C_s через гидриды кремния различного химического строения при полимеризации MMA в массе при 60°C

Гидрид кремния	Обозна- чение	$C_s \times 10^3$
Me ₃ SiSiMe ₂ H	ДС-9	56
HMeBu ⁿ SiSiMeBu ₂ ⁿ	ДС-10	50
HMeBu ⁱ SiSiMeBu ₂ ⁱ	ДС-12	13
HMe ₂ SiSiMe ₂ H	ДС-14	175
HMe ₂ SiSiMePr ⁱ H	ДС-8	139
HPr ⁱ MeSiSiMePr ⁱ H	ДС-13	72
H ₂ MeSiSiMeH ₂	ДС-2	234
Me ₃ SiSi(SiMe ₃) ₂ H	ДС-15	8300
Me ₃ SiO(MeH)SiOSiMe ₃	ДС-3	0.942
(Me ₂ HSiO)(Me ₂)SiSi(Me ₂)(OSiMe ₂ H)	ДС-4	6.67
(Me ₂)(HMe ₂ SiO)SiSi(Me)(OSiMe ₂ H) ₂	ДС-11	3.93
(HMe ₂ SiO) ₂ (Me)SiSi(Me)(OSiMe ₂ H) ₂	ДС-6	0.26
H ₃ SiCH ₂ CH ₂ SiH ₃	ДС-5	9.10
Et ₃ SiH	ТЭС*	4.23

* Триэтилсилан.

связью [5, 6]. Несмотря на это, ОГДС как передатчики цепи в процессах радикальной полимеризации до настоящего времени не были изучены.

Как это следует из таблицы, константы передачи цепи ОГДС в радикальной полимеризации MMA изменяются в очень широких пределах (до пяти порядков), что предполагает очень сильное влияние их химического строения на реакционную способность. Анализ данных таблицы позволяет выявить два существенных фактора, обуславливающих такое влияние.

Во-первых, это стерический фактор. Так, в ряду моно- и бифункциональных дисилианов, т.е. дисилианов с одной и двумя связями Si—H соответственно, константы передачи цепи уменьшаются с увеличением размеров алкильных заместителей у атомов кремния: Me₃Si₂H > Me₂BuⁿSi₂H > Me₂BuⁱSi₂H и Me₄Si₂H₂ > Me₃PrⁱSi₂H₂ > Me₂PrⁱSi₂H₂.

Ярко стерические эффекты проявляются также в ряду силоксановых дисилианов, т.е. тех, в молекуле которых дисилильная группа отделена

от кремнийгидридной атомом кислорода. Так, было установлено, что с увеличением числа диметилсилоxсигрупп в молекуле ОГДС, несущих, с одной стороны, функциональную связь Si—H и, с другой стороны, увеличивающих стерические препятствия для ее гомолитического разрыва в реакции передачи цепи, константы передачи цепи уменьшаются в ряду (HMe₂SiO)₂Me₄Si₂ > (HMe₂SiO)₃Me₃Si₂ > (HMe₂SiO)₄Me₂Si₂. Нетрудно видеть, что в данном случае активность передатчика уменьшается с увеличением числа реакционноспособных Si—H связей в молекуле, что можно объяснить лишь с позиции взаимного экранирования. Наглядный пример стерического влияния силоксановых групп на реакционную способность связи Si—H вытекает из сравнения двух гидридмоносиланов – ДС-3 и ТЭС: последний в 50 раз более активен как передатчик цепи. Обращает на себя внимание тот факт, что силоксановые дисилианы независимо от функциональности характеризуются крайне низкими значениями констант передачи по сравнению с рассмотренными выше, что не поддается объяснению с позиций стереохимии ОГДС.

Вторым и, по-видимому, наиболее существенным фактором влияния строения передатчиков цепи на их реакционную способность является наличие последовательностей из двух или более атомов кремния. Так, при сравнении моногидридов – ТЭС и ДС-9 видно, что константа передачи дисилиана на порядок превышает таковую для моносилана: 5.6×10^{-2} и 4.23×10^{-3} соответственно. Сравнение монофункциональных дисилианов ДС-5 и ДС-2 показывает, что устранение связи Si—Si в данном случае путем разделения атомов кремния метиленовыми группами приводит к уменьшению константы передачи более, чем на порядок: 2.34×10^{-1} и 9.1×10^{-3} соответственно. Возвращаясь к силоксановым дисилианам, также можно констатировать, что их низкие значения констант передачи связаны сdezактивацией связи Si—H при разделении фрагмента Si—Si атомом кислорода. И, наконец, наиболее любопытный результат, относящийся к сравнению моногидридов ДС-12 и ДС-15, которые отличаются окружением кремнийгидридной группы Si—H. В первом случае это две изобутильные группы, во втором – две группы –Si(CH₃)₃. Ясно, что стерический фактор в обоих случаях одинаков, достаточно близки и индуктивные эффекты указанных групп. Поэтому колоссальное отличие в величинах констант передачи соответствующих гидридов (1.3×10^{-2} и 8.3×10^{-3} соответственно) следует отнести к активирующему эффекту группировки из четырех связанных между собой атомов кремния.

Таким образом, в дополнение к известным ранее (стериическому и полярному) обнаружен

новый фактор, ответственный за реакционную способность гидридисиланов как передатчиков цепи в радикальной полимеризации, проявляющийся при непосредственном контакте связей Si–H и Si–Si. Имея в виду хорошо известную склонность кремния к участию в различного рода системах сопряжения, можно полагать, что активирующий эффект последовательностей атомов кремния обусловлен взаимодействием электронных орбиталей этих атомов, включая d -орбитали, которое приводит к обобществлению электронной плотности и возникновению некоторого частичного отрицательного заряда на атоме водорода. Это должно привести к облегчению отрыва атома водорода за счет стабилизации образующегося радикала и за счет полярного эффекта, учитывая электроно-акцепторный характер атакующего радикала роста.

Альтернативная гипотеза предполагает непосредственное участие связи Si–H в реакции передачи цепи. В принципе мы допускаем такую возможность, поскольку известны факты инициирования полимеризации виниловых мономеров радикалами, возникшими в результате гомолитического распада связей Si–Si органополисиланов [7]. Кроме того, известно, что энергия связи Si–Si несколько меньше, чем Si–H (339.4 и 377.1 кДж/моль соответственно) [8]. Однако также известно, что при разложении перекиси ди-*трет*-бутила и перекиси бензоила в присутствии гексаметилдисилана связь Si–Si последнего не расщепляется, а имеет место отрыв атома водорода от метильной группы [9]. Последний факт заставляет нас отдать предпочтение первой гипотезе, предусматривающей преимущественное участие в реакции передачи цепи связи Si–H. Объяснение с точки зрения этой гипотезы согласуется с данными по скорости полимеризации, из которых следует, что в присутствии наиболее сильных передатчиков цепи ДС-2, ДС-14 и ДС-15 скорость полимеризации MMA заметно понижается (рис. 1, кривая g).

Приведенные факты могут свидетельствовать об относительной стабильности радикалов, образующихся из этих передатчиков. Согласно правилу антибатности, следует ожидать возрастания активности дисилильного радикала с уменьшением активности ОГДС как передатчика цепи. Действительно, как видно из рис. 1, чем меньше константа передачи цепи, тем в меньшей степени ОГДС понижает скорость процесса (кривая b) вплоть до полного вырождения эффекта влияния ОГДС на скорость полимеризации (кривая g) и существенного возрастания скорости в присутствии самого низкоактивного передатчика ДС-6 (кривая a).

Таким образом, ОГДС в большинстве своем практически не влияют на скорость полимериза-

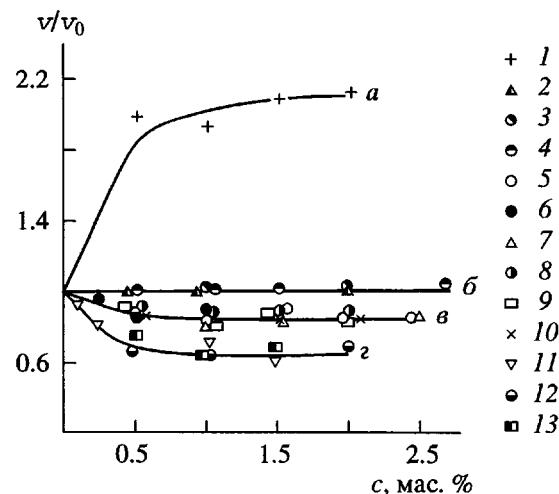


Рис. 1. Зависимость начальной относительной скорости полимеризации v/v_0 MMA от концентрации органических гидриддисиланов c при 60°C и $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л: a – ДС-6 (1); b – ДС-11 (2), ДС-3 (3), ДС-4 (4); v – ДС-5 (5), ДС-8 (6), ДС-10 (7), ДС-12 (8), ДС-13 (9), ДС-9 (10); g – ДС-15 (11), ДС-14 (12), ДС-2 (13).

ции, что имеет важное значение при их практическом использовании в качестве регуляторов ММ. Наиболее перспективны в данном отношении дисиланы, содержащие связи Si–Si, константы передачи на которые в силу рассмотренных причин на 2 порядка выше по сравнению с моносиланами. Большие возможности в дизайне макромолекул открывают полигидриддисиланы: с их помощью можно осуществлять синтез блок-, привитых- и гребнеобразных (со)полимеров как путем полимеризации, так и посредством реакции гидросилирования [10].

Авторы выражают благодарность В.В. Кирееву за дискуссию по материалу статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разуваев Г.А., Рябов А.В., Смирнов Л.А., Семчиков Ю.Д., Егорочкин А.Н., Камышенкова Л.И., Бычков В.Т. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1085.
2. 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.
3. Семчиков Ю.Д., Семенов В.В., Булгакова С.А., Ладышина Е.Ю., Новожилов А.В., Корсаков В.С., Максимов С.И. Пат. 2044340 Россия // Б.И. 1995. № 26.

4. Srinivasan E.T., Santappa M. // Makromol. Chem. 1958. B. 27. S. 61.
5. Urenovitch J.V., West R. // J. Organomet. Chem. 1965. V. 3. № 2. P. 138.
6. Lusztyk J., Maillard B., Ingold K.U. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 13. P. 2457.
7. Wolf A.R., West R. // J. Appl. Organomet. Chem. 1987. V. 1. № 1. P. 7.
8. Jackson R.A. // J. Organomet. Chem. 1979. V. 166. № 1. P. 17.
9. Sakurai H., Kishida T., Hosomi A., Kumada M. // J. Organomet. Chem. 1967. V. 8. № 1. P. 65.
10. Андрианов К.А., Магомедов Г.К. // Докл. АН ССР. 1973. Т. 228. № 5. С. 1094.

Organodisilane Hydrides: A New Promising Class of Chain-Transfer Agents in Free-Radical Polymerization

S. A. Bulgakova*, Yu. D. Semchikov*, L. M. Mazanova*, and V. V. Semenov**

* Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

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

Abstract—It was established that organodisilane hydrides are effective chain-transfer agents in the free-radical polymerization of methyl methacrylate. It was found that the presence of sequences of two or more silicon atoms is the most significant factor controlling the activity of chain-transfer agents, which is comparable to the activity of the most effective regulators of molecular masses of polymers. It was shown that poly(disilane hydride)s are promising as reagents for macromolecular design.