

УДК 541(64+515):542.952

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНОГИДРИДИСИЛАНОВ КАК ПЕРЕДАТЧИКОВ ЦЕПИ
В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 2001 г. С. А. Булгакова*, Л. М. Мазанова*, В. В. Семенов**, Ю. Д. Семчиков***

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

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

***Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 03.10.2000 г.
Принята в печать 09.01.2001 г.

При радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола реакционная способность органогидриддисиilanов в реакции передачи цепи зависит как от их химического строения, так и от полярности мономера. Доминирующим фактором строения силанов, определяющим реакционную способность, является наличие последовательности атомов кремния, непосредственно связанных с атомом водорода. При радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола до глубокой конверсии образуются полимеры с более узким ММР ($M_w/M_n = 1.5$) по сравнению с обычной полимеризацией в массе. Полимеры, полученные в присутствии полифункциональных силанов, могут быть функционализированы реакцией гидросилилирования и в дальнейшем использованы для синтеза блок-сополимеров.

Ранее на примере радикальной полимеризации MMA [1] мы показали, что органогидриддисиilanы (ОГДС) являются эффективными передатчиками цепи, сопоставимыми с наиболее сильными из известных регуляторов ММ полимеров, например меркаптанами [2]. Характерной особенностью этого класса передатчиков цепи оказалось большое влияние последовательностей атомов кремния на их реакционную способность.

Цель настоящей работы – сопоставление реакционной способности ОГДС как передатчиков цепи при полимеризации мономеров разной полярности – стирола и MMA, а также изучение молекулярно-массовых характеристик полимеров, полученных в присутствии этих соединений.

E-mail: polymer@ichem.unn.runnet.ru (Булгакова Светлана Александровна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучено 15 кремнийорганических гидридов с содержанием основного вещества 98–99%. Стирол очищали перегонкой в вакууме, MMA – вакуумной переконденсацией, инициатор ДАК – перекристаллизацией из этилового спирта. Концентрацию ОГДС в мономерах варьировали в интервале 0–3 мас. % при постоянной концентрации ДАК, равной 5×10^{-3} моль/л. Полимеризацию проводили в запаянных, освобожденных от кислорода воздуха ампулах-дилатометрах при 60°C до конверсии не более 10%. Скорость полимеризации контролировали дилатометрически. Полученные полимеры очищали трехкратным пересаждением: ПС – из бензола в метанол, ПММА – из ацетона в петролейный эфир и сушили до постоянной массы в вакууме.

ММ полимеров определяли вискозиметрически на вискозиметре Уббелоде со временем истече-

Таблица 1. Значения констант передачи цепи c_s через гидриды кремния при полимеризации стирола и ММА в массе при 60°C

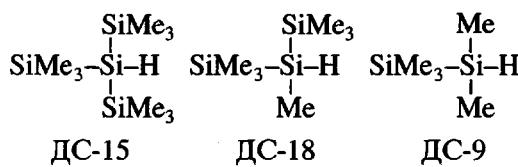
Гидрид кремния	Обозначение	$c_s \times 10^3$	
		стирол	ММА
Me ₅ Si ₂ H	ДС-9	14	56
Me ₂ n-Bu ₃ Si ₂ H	ДС-10	10	50
Me ₂ i-Bu ₃ Si ₂ H	ДС-12	7	13
Me ₄ Si ₂ H ₂	ДС-14	18.3	175
Me ₃ i-PrSi ₂ H ₂	ДС-8	16.9	139
Me ₂ i-Pr ₂ Si ₂ H ₂	ДС-13	13.8	72
Me ₂ Si ₂ H ₄	ДС-2	37	234
(Me ₃ Si) ₃ SiH	ДС-15	550	8300
(Me ₃ Si) ₂ SiMeH	ДС-18	92	706
(Me ₂ HSiO) ₂ Me ₄ Si ₂	ДС-4	21.5	6.67
(Me ₂ HSiO) ₃ Me ₃ Si ₂	ДС-11	16.5	3.93
(Me ₂ HSiO) ₄ Me ₂ Si ₂	ДС-6	10.9	0.26
(Me ₃ SiO) ₂ SiMeH	ДС-3	5	0.94
H ₃ SiCH ₂ CH ₂ SiH ₃	ДС-5	6.5	9.10
Et ₃ SiH	ТЭС	7.3	4.23

чения 103 с в хлороформе при 25°C (ПС) и в МЭК при 30°C (ПММА). Растворители перед использованием подвергали перегонке. Молекулярную массу ПС находили по формуле $[\eta] = 1.12 \times 10^{-4} M^{0.73}$ [3], ПММА – $[\eta] = 5.907 \times 10^{-4} M^{0.5716}$ [4]. Относительные константы передачи цепи c_s рассчитывали по уравнению Майо. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе "Waters" с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10⁵, 3 × 10⁴, 10⁴, 10³ и 250 Å. Гидросилилирование полимеров проводили в растворе толуола с концентрацией полимера 1 мас. % при 80°C в течение 15 ч в присутствии 5 × 10⁻⁵ моль/л катализатора H₂PtCl₆ · 6H₂O. По окончании реакции полимеры из раствора выделяли испарением растворителя в вакууме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные значения относительных констант передачи на ОГДС при полимеризации стирола и ММА, представлены в табл. 1, из которой видно, что активность ОГДС в реакции переда-

чи цепи при радикальной полимеризации зависит от их химического строения и природы мономера. Наиболее существенно на реакционную способность ОГДС влияет наличие последовательности из двух и более атомов кремния, непосредственно связанных с атомом водорода. Так, при сравнении гидриддисилана (ДС-9) и гидридоносилана (ТЭС) можно заметить, что первый вдвое активнее как передатчик цепи при полимеризации стирола и на порядок – при полимеризации ММА. Далее, сравнение многофункциональных дисиланов ДС-5 и ДС-2 показывает, что разделение связи Si-Si (в данном случае метиленовыми группами) приводит к уменьшению константы передачи цепи в одном случае почти в 6 раз и в другом – более, чем на порядок. Ярким примером активирующего влияния связанных между собой атомов кремния на реакционную способность ОГДС является сравнение ДС-12 и ДС-15, различающихся окружением кремнийгидридной группы: замена двух изобутильных групп на две триметилсилильные приводит к возрастанию активности передатчика в 80 и 600 раз при полимеризации стирола и ММА соответственно. И, наконец, из сравнения трех гидридов



видно, что последовательное устранение из групп

пировки Si-Si-Si одного атома кремния путем замещения триметилсилильной группы на метильную приводит к уменьшению константы передачи цепи в ряду ДС-15 – ДС-18 – ДС-9 при полимеризации стирола в 6 и 40 раз и при полимеризации ММА в 11 и 150 раз (табл. 1).

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что влияние эффекта сопряжения близко расположенных атомов кремния на реакционную способность связи Si-H носит общий характер. Полученный вывод согласуется и с данными по скорости полимеризации ММА [1] и стирола, представленными на рис. 1, из которого следует, что в присутствии наиболее сильных передатчиков цепи – алкилдисиланов (ДС-13, ДС-8, ДС-14, ДС-2, ДС-18, ДС-15) скорость полимеризации снижается; падение скорости тем больше, чем выше активность дисилана. Результаты кинетических исследований находятся в полном соответствии с правилом, согласно которому, чем выше активность соединения в радикальной реакции, тем ниже активность образующегося из него радикала.

Стерический фактор, определяемый в данном случае размером алкильного заместителя при атоме кремния, также оказывает определенное влияние на активность гидридов кремния как передатчиков цепи. Увеличение размеров алкильных заместителей в молекуле ОГДС приводит к незначительному снижению констант передачи цепи как в ряду моногидриддисиланов $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{H}$ – $\text{Me}_2n\text{-Bu}_3\text{Si}_2\text{H}$ – $\text{Me}_2i\text{-Bu}_3\text{Si}_2\text{H}$, так и в ряду бифункциональных дисиланов $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ – $\text{Me}_3i\text{-PrSi}_2\text{H}_2$ – $\text{Me}_2i\text{-Pr}_2\text{Si}_2\text{H}_2$. Этот эффект особенно ярко выражен при полимеризации MMA.

Общим для полимеризации стирола и MMA в присутствии ОГДС является влияние фактора функциональности дисилана: с увеличением числа связей Si–H в молекулах силанов константы передачи цепи возрастают. Так, при полимеризации MMA в присутствии $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{H}$, $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}_4$ константы передачи равны $(56, 175, 234) \times 10^{-3}$; при полимеризации стирола – $(14, 18.3, 37) \times 10^{-3}$ соответственно.

Из сравнения констант передачи на ОГДС при полимеризации стирола и MMA видно, что активность передатчиков зависит не только от их химического строения, но и от полярности мономера. При полимеризации стирола константы передачи на алкилдисиланы ниже по сравнению с полимеризацией MMA. Но в случае силоксиддисиланов ситуация обратная. Эти факты находят исчерпывающее объяснение с позиции влияния полярного фактора на реакционную способность.

В молекуле алкилдисилана атом водорода в группировке Si–Si–H несет на себе частичный отрицательный заряд благодаря донорному характеру фрагмента Si–Si. Поскольку стирольный радикал обладает ярко выраженным донорными свойствами, эффективность его донорно-акцепторного взаимодействия с дисиланом невысока в сравнении с макрорадикалом MMA, обладающим электроноакцепторными свойствами. Напротив, в молекуле силоксиддисилана атом водорода, находящийся в составе фрагмента Si–Si–O–Si–H, несет на себе частичный положительный заряд вследствие высокой электроотрицательности атома кислорода, оттягивающего электронную плотность от атома кремния и далее от атома водорода. В этом случае за счет донорно-акцепторного взаимодействия в переходном состоянии скорость переноса водорода от молекулы силоксанового дисилана выше при реакции с электронодонорным макрорадикалом стирола, чем с электроноакцепторным радикалом MMA. Аналогичный эффект влияния силоксановых

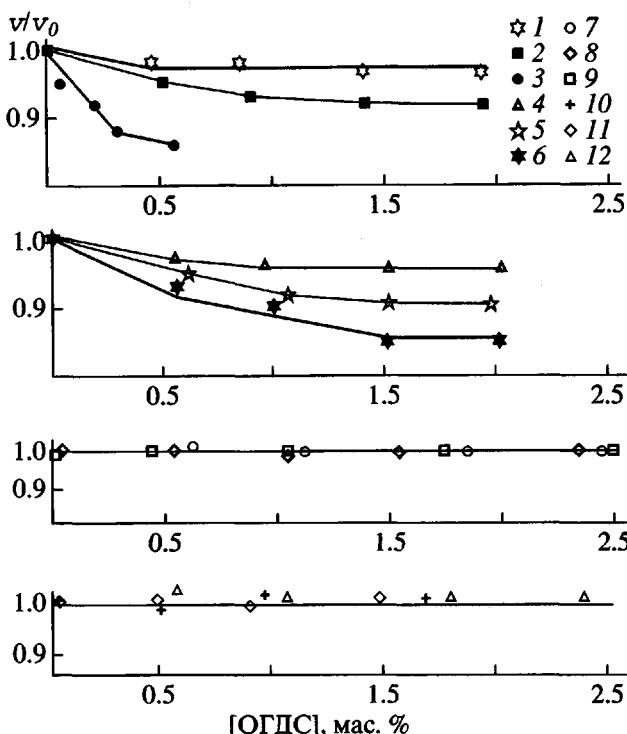


Рис. 1. Зависимость начальной относительной скорости полимеризации стирола v/v_0 от концентрации ОГДС при 60°C и $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л: 1 – ДС-18, 2 – ДС-2, 3 – ДС-15, 4 – ДС-13, 5 – ДС-8, 6 – ДС-14, 7 – ДС-9, 8 – ДС-10, 9 – ДС-12, 10 – ДС-6, 11 – ДС-11, 12 – ДС-4.

групп естественно проявляется не только для дисиланов, но и для гидридмоносилана ДС-3, для которого константа передачи цепи $c_s = 5 \times 10^{-3}$ при полимеризации стирола почти в 6 раз выше, чем при полимеризации MMA (0.94×10^{-3}).

Специфичность рассматриваемого класса передатчиков цепи состоит в их полифункциональности, что придает ряд особенностей радикальной полимеризации виниловых мономеров. В табл. 2 приведены данные, характеризующие молекулярно-массовые характеристики ПММА и ПС, полученных полимеризацией до глубокой конверсии (98%) в присутствии некоторых дисиланов. Видно, что передатчики сужают ММР, которое в их отсутствие расшириено за счет гель-эффекта. Этот факт имеет большое практическое значение, так как до настоящего времени не существует методов значительного снижения полидисперсности полимеров, получаемых радикальной полимеризацией. Псевдооживая радикальная полимеризация позволяет синтезировать полимеры с узким ММР лишь на неглубоких конверсиях мономеров.

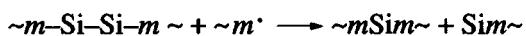
Таблица 2. Влияние дисиланов на молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА и ПС глубокой конверсии

Дисилан	$M_n \times 10^{-4}$		$M_w \times 10^{-4}$		M_w/M_n	
	ПММА	ПС	ПММА	ПС	ПММА	ПС
-	110	19.1	308	50.6	2.8	2.65
H ₂ MeSiSiMeH ₂	98	4.3	175	8.1	1.79	1.88
H ₃ SiCH ₂ CH ₂ SiCH ₃	29	-	57.2	-	1.98	-
HMe ₂ SiSiMe i-PrH	9	-	13.6	-	1.51	-
Me ₃ SiSiMe ₂ H	5	-	8.4	-	1.67	-

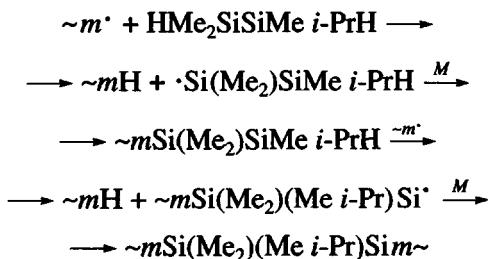
Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики исходного и гидросилированного образцов ПММА

ПММА	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_\eta \times 10^{-3}$, (МЭК, 30°C)
Исходный	48.9	87.5	135.2	1.79	29
Гидросилированный	80.5	129.8	199.8	1.61	40.5

Обращает на себя внимание, что лишь в случае передатчиков, содержащих группировку Si–Si соотношение $M_w/M_n < 2$. Это позволяет предположить возможность разрыва связи Si–Si в результате атаки на нее радикалов роста, что приводит к межцепному обмену



и некоторому сужению ММР. Дополнительные возможности межцепного обмена существуют при полимеризации в присутствии полифункциональных силанов, содержащих наряду с группой Si–Si несколько связей Si–H, подобных тем, что приведены в табл. 2:

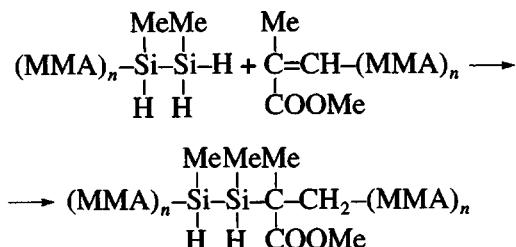


Следующая особенность радикальной полимеризации в присутствии многофункциональных дисиланов связана с образованием макромолекул с функциональными группами Si–H, способными к дальнейшим превращениям. Одно из направлений

этих превращений – передача цепи на полимер, рассмотрено выше. Другое направление связано с возможностью проведения реакции гидросилирования, которая, как известно, заключается в присоединении группы Si–H по двойной углерод–углеродной связи в присутствии металлокомплексных катализаторов.

Поскольку при полимеризации ММА преобладает реакция обрыва цепи путем диспропорционирования, значительное количество макромолекул ПММА содержат двойные связи, представлялось целесообразным и необходимым изучить взаимодействие между реакционноспособными группами макромолекул. Для этого готовили раствор полимера, полученного в присутствии 1 мас. % ДС-2, и добавляли катализатор Спайера – раствор H₂PtCl₆ · 6H₂O в изопропиловом спирте. Появление коричневого окрашивания свидетельствовало о наличии в системе связей Si–H. Молекулярно-массовые характеристики модифицированного таким образом полимера и исходного образца представлены в табл. 3 и на рис. 2. Как видно из табл. 3, ММ модифицированного полимера возрастают в 1.5–1.7 раза, а степень полидисперсности немного

снижается, что свидетельствует о протекании реакции гидросилирирования по схеме



Из полученных результатов следует, что, используя реакцию передачи цепи на многофункциональные дисиланы и реакцию гидросилирирования, можно изменить природу концевых групп полимера с тем, чтобы расширить возможности дальнейших превращений макромолекул. В рамках радикальной полимеризации очевидным первым шагом в этом направлении может быть функционализация макромолекул реакционноспособными двойными связями посредством реакции гидросилирирования. Для этого последнюю проводили между низкомолекулярным ПММА, полученным в присутствии ДС-2, и бифункциональным мономером 1,3-диметакрилоксиметил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OSi}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{OO}(\text{Me})\text{C}=\text{CH}_2$ в мольном соотношении 1 : 3. Синтезированный таким образом полимер с $M = 6.1 \times 10^3$ в количестве 10 мас. % использовали как добавку в процессе радикальной полимеризации стирола в присутствии 5×10^{-3} моль/л ДАК при 80°C до глубокой конверсии. Поскольку низкомолекулярный ПММА был получен в присутствии достаточно активного передатчика цепи, содержащего четыре связи Si—H, можно было ожидать, что некоторое количество молекул ПММА содержит концевые группы с тремя связями Si—H — $\sim m\text{Si}(\text{Me})-\text{Si}(\text{Me})\text{H}$, мень-



шее количество макромолекул — срединные группы с двумя связями Si—H — $\sim m\text{Si}(\text{Me})-\text{Si}(\text{Me})m\sim$



еще меньше макромолекул — срединные и конечные группы с одной связью Si—H — $\sim m\text{Si}(\text{Me})-\text{Si}(\text{Me})m\sim$.



В результате реакции гидросилирирования по связям Si—H в макромолекулах должны появиться двойные связи, а при последующей их сополимеризации со стиролом возможно образование блок-со-

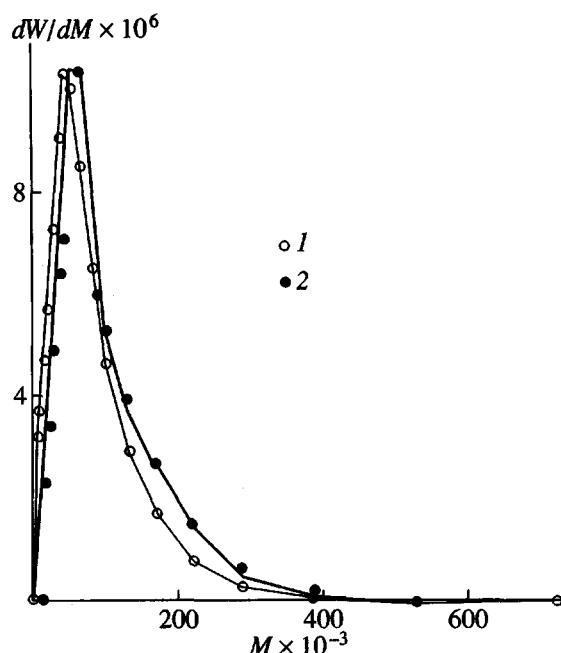


Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР образцов ПММА глубокой конверсии: 1 — исходный образец, 2 — гидросилированный.

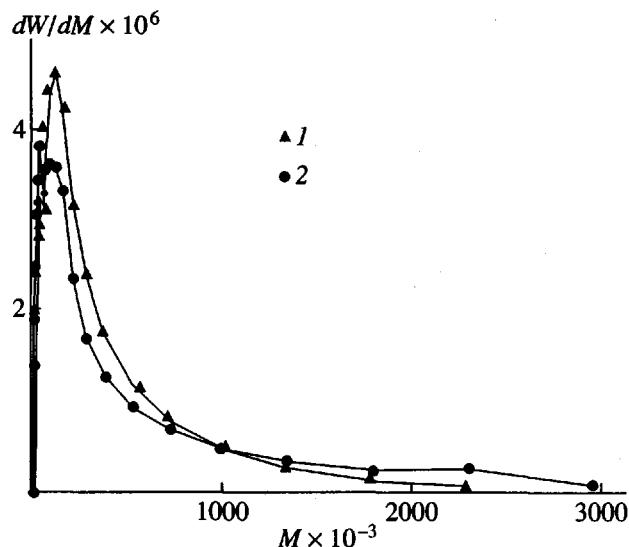


Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР образцов ПС глубокой конверсии: 1 — образец сравнения (полимеризация в массе, $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 60°C); 2 — полимер, полученный в массе в присутствии 10 мас. % ПММА ($M_\eta = 6.1 \times 10^3$) с концевыми двойными связями.

полимеров следующего строения (волнистая линия означает ПММА, прямая — ПС):

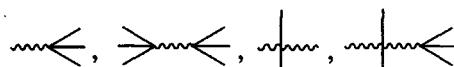
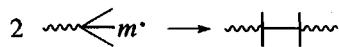


Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики образцов ПС глубокой конверсии

ПС	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Образец сравнения	191	506	1011	2.65
Модифицированный полимер	173	799	1636	4.62

В любом случае следует ожидать существенного увеличения ММ полистирола, синтезированного в присутствии ПММА, содержащего реакционноспособные двойные связи. На рис. 3 и в табл. 4 представлены гель-хроматограммы и молекулярно-массовые характеристики полимера, полученного в результате описанного синтеза, в сопоставлении с образцом сравнения – ПС, синтезированным в аналогичных условиях без добавки ПММА. Из табл. 4 видно, что индекс полидисперсности модифицированного полимера в 1.7 раза выше, чем у образца сравнения, а кривая ММР на рис. 3 свидетельствует о мультимодальности распределения. Наличие трех пиков на этой кривой позволяет сделать вывод о том, что идея синтеза реализована, но не в полном объеме. Первое утверждение вытекает из того факта, что третьей моде гель-хроматограммы отвечает $M = 2.4 \times 10^6$, тогда как вторая мода, как и пик хроматограммы ПС сравнения, соответствуют ММ порядка 1×10^5 . Ясно, что единственная причина, объясняющая появление макромолекул со столь большой ММ, связана с образованием звездообразных блок-сополимеров. При этом необходимо иметь в виду, что вследствие реакции рекомбинации, посредством которой протекает обрыв цепи при полимеризации стирола, длина цепи макромолекул ПС может удваиваться, например, следующим образом:



где m^\bullet – конечное звено полистирольного радикала.

Наличие на хроматограмме продукта первой моды с ММ, близкой к 10^4 (рис. 3), а также меньшая среднечисленная ММ модифицированного ПС по сравнению с образцом сравнения (табл. 4), ясно указывают на то, что не весь низкомолекулярный ПММА, содержащий группы Si-H, участвует в реакции гидросилилирования. Этот факт также имеет принципиальное значение. Он объясняется тем, что в реакции гидросилилирования двойные связи акриловых мономеров существенно менее активны по сравнению с сопряженными двойными связями, например, аллиловых мономеров. Следовательно, эффективность данного синтеза может быть увеличена за счет подбора более реакционноспособного ненасыщенного соединения в реакции гидросилилирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булгакова С.А., Семчиков Ю.Д., Мазанова Л.М., Семенов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С.87.
2. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Bawn C.E.H., Freeman R.F.S., Kamaliddin A.R. // Trans. Faraday Soc., 1950. V. 46. P. 1107.
4. Srinivasan E.T., Santappa M. // Makromol. Chem. 1958. B. 27. S. 61.

Structure and Reactivity of Organodisilane Hydrides as Chain-Transfer Agents in Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers

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

*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

***Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—It was shown that, in the free-radical polymerization of methyl methacrylate and styrene, the reactivity of organodisilane hydrides in the reaction of chain transfer depends on both their chemical structures and the monomer polarity. The reactivity of silanes is primarily determined by the presence of a sequence of silicon atoms directly bonded to the atom of hydrogen. When the free-radical polymerization of methyl methacrylate and styrene is carried out to a high conversion, the produced polymers have a narrower molecular mass distribution ($M_w/M_n = 1.5$) compared to the conventional bulk polymerization. The polymers prepared in the presence of polyfunctional silanes may be functionalized via the hydrosilylation reaction and may be used in the synthesis of block copolymers.