

POLYMERIZÁCIA TETRASUBSTITUOVANÝCH ALYLMETYLSILÁNOV (I) KINETIKA POLYMERIZÁCIE ALYLTRIMETYLSILÁNU A DIALYLDIME- TYLSILÁNU

D. MIKULÁŠOVÁ, A. HRIVÍK

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Zatiaľ čo mechanizmus tvorby vinylových polymérov je doteraz už dost dobre preskúmaný, so štúdiom kinetiky polymerizácie niektorých alylových derivátov sa stretávame len v poslednej dobe. Medzi najviac preskúmané alylové deriváty patria estery [1, 2, 3, 4, 5], halogenidy [2, 6, 7] a étery [8]. Všeobecný záver, ktorý možno urobiť na základe týchto prác, je, že zvláštnosti v mechanizme vzniku alylových polymérov a ich vlastnosti sú podmienené charakterom alylovej skupiny. Za prítomnosti len jednej dvojitej väzby vzniknuté polyméry majú vo všeobecnosti nízky polymerizačný stupeň.

Bartlett a spolupracovníci [2, 9, 10, 11] sa podrobne zaoberali polymerizáciou alylacetátu iniciovanou dibenzoylperoxydom v rozmedzí koncentrácií 1,01—9,95 %. Zistili, že priebehom polymerizácie má pomer zmeny koncentrácie monoméru a iniciátora $d[M]/d[I]$ stále konštantnú hodnotu. So zmenou počiatocnej koncentrácie iniciátora sa však tento pomer menil. Priemerný polymerizačný stupeň vzniknutého polyméru sa pohyboval v rozmedzí 13—14 a nezávisel od počiatocnej koncentrácie iniciátora.

Na základe zistených faktov robí Bartlett záver, že pri polymerizácii alylacetátu dochádza k tzv. degradačnému prenosu reťazovej reakcie, ktorý je zvláštnym spôsobom terminácie. K takémuto spôsobu končenia dochádza preto, že molekula monoméru môže reagovať s rastúcim radikálom za vzniku nového stabilnejšieho radikálu, ktorý nie je schopný preniesť reťazovú reakciu. Podobné pozorovania sa urobili aj pri polymerizácii alylchloridu, iniciovanej dibenzoylperoxydom [2].

Šantarovič a Medvedev [7] sa podrobne zaoberali fotopolymerizáciou alylchloridu. Zistili, že rýchlosť polymerizácie je priamo úmerná prvej mocnine intenzity svetla a že priemerný polymerizačný stupeň nezávisí ani od intenzity svetla ani od zriedenia.

Schopnosť alkenylsilánov polymerizovať je ešte veľmi málo preskúmaná. Chýbajú zatiaľ porovnateľné údaje o polymerizačnej schopnosti rozličných alkenylsilánov za štandardných podmienok, na základe ktorých by bolo možné určiť jednoznačne jednak vplyv kremíka, jednak vplyv rozličných substituentov na polymerizačnú schopnosť alkenylsilánov. Určitý obraz o polymerizačnej schopnosti rozličných alkenylsilánov za vysokých tlakov dáva práca A. D. Petrova a iných [12], v ktorej sa opisujú výsledky polymerizácie 19 alkenylsilánov za štandardných podmienok (teplota 130 °C, tlak 5500 atm, iniciátor di-*terc*-butylperoxyd bez udania koncentrácie, doba 6 hodín). Je nepochopiteľ-

né, že autori uvádzanej práce konštatujú, že dialyldimetylsilán za rovnakých podmienok, ale za atmosferického tlaku nepolymerizuje. Na základe svojich experimentálnych výsledkov s takýmto záverom nemôžeme súhlasiť.

Ináč sa v literatúre nachádzajú v podstate len kvalitatívne poukazy na polymerizačnú schopnosť rozličných alkenylsilánov, najčastejšie za prítomnosti dibenzoylperoxydu ako iniciátora. Zistilo sa napr. [13], že alyltrimetylsilán nepolymerizuje ani so 4 % dibenzoylperoxydu refluxovaním priebehom 120 hodín. Podobné pozorovanie sa vykonalo aj pri vinyltrietylsiláne [14].

Tetraalylsilán za prítomnosti 1 % dibenzoylperoxydu polymerizuje pri 100 °C na tuhú látku za 8 dní [15].

Značný počet prác [13, 16, 17, 18, 19] sa týka prípravy kremíkoorganických polymérov zmesnou kondenzáciou alkyhalgénsilánov a alylhalogénsilánov, resp. etoxysilánov, ktoré našli praktické uplatnenie.

Experimentálna časť

Charakteristika surovín

Alyltrimetylsilán pripravený Grignardovou syntézou z trimetylchlórsilánu [20] mal b. v. 85—86 °C, d_4^{20} 0,7194, n_D^{20} 1,4074.

Dialyldimetylsilán pripravený Grignardovou syntézou z dimetyldichlórsilánu [20] mal b. v. 136—137 °C, d_4^{20} 0,7679, n_D^{20} 1,4420.

Di-*tert*-butylperoxyd pripravený z *tert*-butylalkoholu a peroxydu vodíka [21] mal b. v. 12—13 °C/20 mm Hg, n_D^{20} 1,3863.

Pracovný postup

Polymerizáciu uvažovaných alylsilánov sme sledovali za prítomnosti di-*tert*-butylperoxydu ako iniciátora. Prakticky sme ju uskutočňovali v 4—5 ml sklenených zatavených ampulkách vo vzdušnom termostate, ktorý udržiaval teplotu v rozmedzí $\pm 0,5$ °C. Z ampuliek sme pred plnením a po plnení vytlačili vzduch dusíkom.

Konverziu sme stanovovali vážkove. Pretože pri polymerizácii alylsilánov vznikajú polyméry olejovitého charakteru, stanovovali sme konverziu vákuovým odparením monoméru z presne naváženej vzorky do konštantnej váhy.

Polymerizačnú rýchlosť sme zisťovali graficky pri 5 % konverzii.

Polymerizácia alyltrimetylsilánu

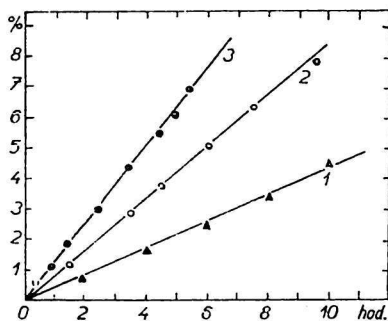
Polymerizáciu alyltrimetylsilánu sme uskutočňovali pri teplotách 130 °C, 140 °C a 150 °C s troma, resp. štyrmi koncentraciami di-*tert*-butylperoxydu (1 %, 2 %, 3 %, 5 %). Konverziu sme určovali odparením monoméru z presne navážených vzoriek pri 40 °C/80 mm Hg.

Priebeh polymerizácie alyltrimetylsilánu pri uvedených podmienkach je znázornený na grafe 1, 2 a 3.

Grafy 1—3 potvrdzujú polymerizačnú schopnosť alyltrimetylsilánu za daných podmienok. Bez iniciátora, za inak rovnakých podmienok, alyltrimetylsilán nepolymerizuje. Napriek pomerne ostrým polymerizačným podmienkam je však rýchlosť polymerizácie pomerne malá. Najvyššia polymerizačná rýchlosť dosiahnutá pri teplote 150 °C s 3 %

di-*tert*-butylperoxydu je 0,124 g/100 g/min. Aj pri malých polymerizačných rýchlostiach je zrejماً ich závislosť jednak od koncentrácie iniciátora, jednak od teploty.

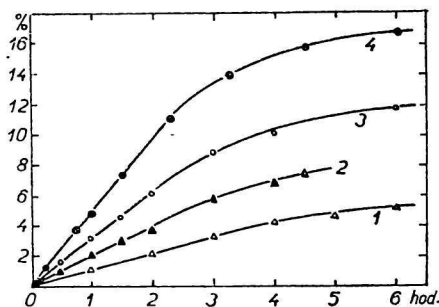
Konverzné krivky majú lineárny priebeh. Zakrivenie priamok, ku ktorému dochádza pri určitej teplote vždy v približne rovnakom časovom intervale, súvisí s vyčerpaním iniciátora. Maximálna konverzia pri 140 °C a 5 % iniciátora je 17 % (pozri graf 2).



Graf 1.

Graf 1. Polymerizácia alyltrimetylsilánu pri 130 °C a rôznej koncentrácii di-*tert*-butylperoxydu.

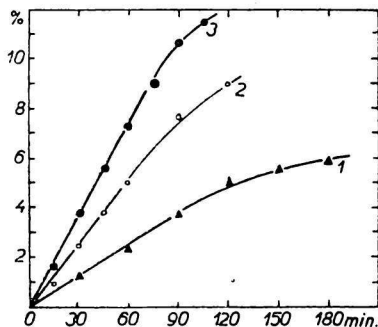
1. 1 %, 2. 2 %, 3. 3 % DTBP; poradnica: % polyméru, úsečka: čas v hod.



Graf 2.

Graf 2. Polymerizácia alyltrimetylsilánu pri 140 °C a rôznej koncentrácii di-*tert*-butylperoxydu.

1. 1 %, 2. 2 %, 3. 3 %, 4. 5 % DTBP. Ďalšie označenie ako pri grafe 1.

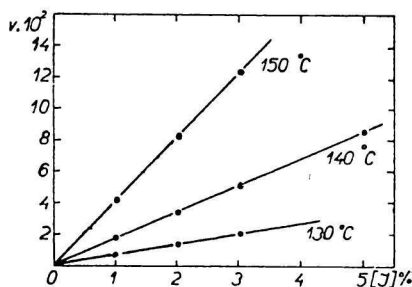


Graf 3. Polymerizácia alyltrimetylsilánu pri 150 °C a rôznej koncentrácii di-*tert*-butylperoxydu. Význam označenia ako pri grafe 1.

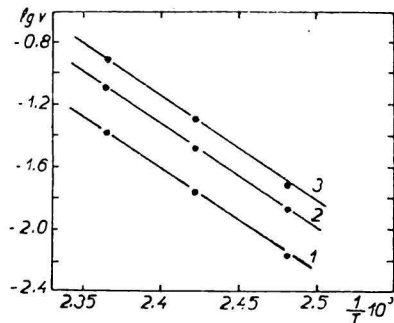
Pri radikálovej polymerizácii vinylových derivátov bola potvrdená [22] lineárna závislosť polymerizačnej rýchlosti od druhej odmocniny z koncentrácie iniciátora. Pri polymerizácii alyltrimetylsilánu táto závislosť neplatí. Ako vidieť z grafu 4, lineárna závislosť je medzi polymerizačnou rýchlosťou a prvou mocninou koncentrácie iniciátora.

Ako vidieť z tab. 1, možno pomer polymerizačnej rýchlosti a koncentrácie iniciátora $v/[I]$ v rozmedzí koncentrácie iniciátora 1—3 % považovať za konštantný.

Zo závislosti logaritmu polymerizačnej rýchlosti od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty (graf 5) sme zistili, že celková aktivačná energia radikálovej polymerizácie alyltrimetylsilánu je 34—35 kcal/mól. Vysoká hodnota aktivačnej energie potvrdzuje malú polymerizačnú schopnosť alyltrimetylsilánu.



Graf 4.



Graf 5.

Graf 4. Závislosť polymerizačnej rýchlosti alyltrimetylsilánu v oblasti 5 % konverzie od koncentrácie iniciátora pri teplotě 130 °C, 140 °C a 150 °C.

Graf 5. Grafické riešenie Arrheniovej rovnice pre polymerizáciu alyltrimetylsilánu pri rôznej koncentrácii iniciátora.

1. 1 %, 2. 2 %, 3. 3 % DTBP.

Tabuľka 1

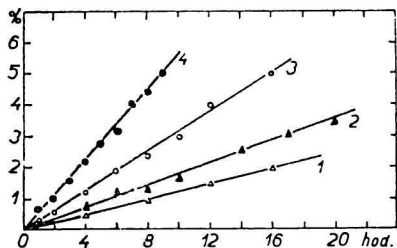
Teplota °C	$[I]$ %	$v \cdot 10^2$ g/100 g/min.	$\frac{v}{[I]} \cdot 10^2$
130	1	0,702	0,702
	2	1,412	0,701
	3	2,110	0,703
140	1	1,786	1,79
	2	3,401	1,70
	3	5,208	1,74
	5	8,333	1,67
150	1	4,166	4,17
	2	8,333	4,16
	3	12,40	4,10

Polymerizácia dialyldimetylsilánu

Orientačné pokusy pri polymerizácii dialyldimetylsilánu poukazovali na jeho väčšiu polymerizačnú schopnosť v porovnaní s alyltrimetylsilánom. Preto sme pri sledovaní jeho polymerizačnej rýchlosti použili miernejšie polymerizačné podmienky.

Polymerizáciu dialyldimetylsilánu sme uskutočňovali pri teplote 120 °C, 130 °C a 140 °C s 0,1 %, 0,3 %, 0,7 %, resp. s 0,5% a 1,0 % di-*tert*-butylperoxydu. Konverziu sme určovali odparením monoméru z presne naváženej vzorky pri 50 °C/40 mm Hg do konštantnej váhy.

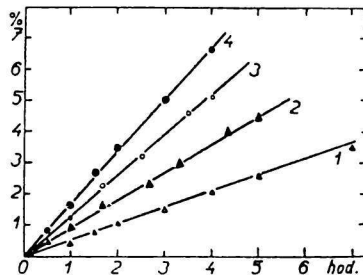
Priebeh polymerizácie dialyldimetylsilánu pri uvedených podmienkach je znázornený na grafe 6, 7 a 8.



Graf 6.

Graf 6. Polymerizácia dialyldimetylsilánu pri 120 °C a rôznej koncentrácii di-*tert*-butylperoxydu.

1. termická polymerizácia, 2. 0,1 %, 3. 0,3 %, 4. 0,7 % DTBP; poradnica: % polyméru, úsečka: čas v hod.

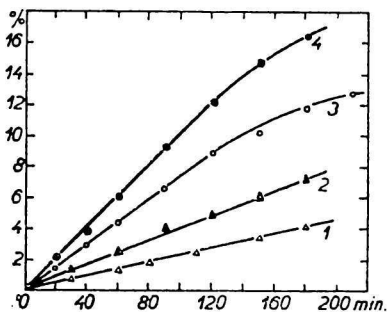


Graf 7.

Graf 7. Polymerizácia dialyldimetylsilánu pri 130 °C a rôznej koncentrácii di-*tert*-butylperoxydu.

1. 0,1 %, 2. 0,3 %, 3. 0,5 %, 4. 0,7 % DTBP.

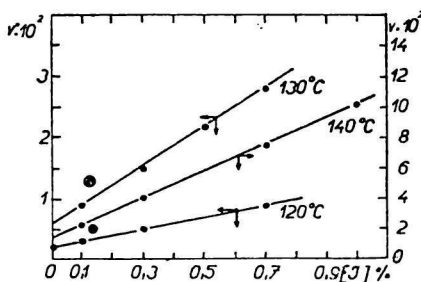
Ako vidieť z grafu 6—8, polymerizačná schopnosť dialyldimetylsilánu je podstatne väčšia ako alyltrimetylsilánu. Dokonca pri 120 °C prebieha v nepatrnej miere aj termická polymerizácia bez iniciátora, avšak s veľmi malou rýchlosťou (0,002g/100g/min.).



Graf 8.

Graf 8. Polymerizácia dialyldimetylsilánu pri 140 °C a rôznej koncentrácii di-*tert*-butylperoxydu.

1. 0,1 %, 2. 0,3 %, 3. 0,7 %, 4. 1 % DTBP.



Graf 9.

Graf 9. Závislosť polymerizačnej rýchlosti dialyldimetylsilánu v oblasti 5 % konverzie od koncentrácie iniciátora pri teplote 120 °C, 130 °C a 140 °C.

V porovnaní s alyltrimetylsilánom je polymerizačná rýchlosť dialyldimetylsilánu napr. pri teplote 140 °C s 1 % di-*tert*-butylperoxydu zhruba 5,5 krát väčšia. To konkrétne znamená, že za týchto podmienok vznikne pri polymerizácii alyltrimetylsilánu napr. za 2 hodiny 2,2 % polyméru, zatiaľ čo z dialyldimetylsilánu za ten istý čas vznikne 12,1 % polyméru.

Aj pre polymerizáciu dialyldimetylsilánu platí lineárna závislosť medzi polymerizačnou rýchlosťou a koncentráciou iniciátora (graf 9). Na rozdiel od podobnej závislosti pri alyltrimetylsiláne vytínajú priamky na osi polymerizačnej rýchlosti určité úseky, ktoré sa so zvyšovaním teploty zväčšujú. Úsek, ktorý vytína priamka pre 120 °C, súhlasí s hodnotou polymerizačnej rýchlosti termickej polymerizácie (graf 6). Možno preto predpokladať, že aj ďalšie úseky zodpovedajú hodnotám polymerizačných rýchlostí termickej polymerizácie pri daných teplotách.

V tab. 2 sú uvedené hodnoty pomeru $(v-v_0)/[I]$, pričom v_0 sú z grafu 9 odčítané príslušné úseky na osi polymerizačnej rýchlosti. Ako vidieť, pri menení počiatočnej koncentrácie iniciátora v rozmedzí 0,1—1 % sú hodnoty dostatočne konštantné.

Tabuľka 2

Teplota °C	[I] %	$v \cdot 10^2$ g/100 g/min.	$v_0 \cdot 10^2$	$(v - v_0) \cdot 10^2$	$\frac{(v - v_0)}{[I]} \cdot 10^2$
120	—	0,2007	0,2	0,102	1,02
	0,1	0,302			
	0,3	0,527			
	0,7	0,947			
130	0,1	0,862	0,55	0,312	3,12
	0,3	1,488			
	0,5	2,155			
	0,7	2,777			
140	0,1	2,273	1,4	0,873	8,73
	0,3	4,065			
	0,7	7,463			
	1,0	10,20			

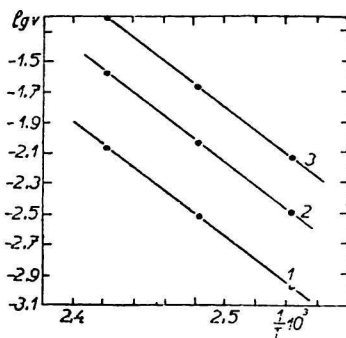
Zo závislosti $\log(v-v_0)$ od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty (graf 10) sme zistili, že celková aktivačná energia radikálovej polymerizácie dialyldimetylsilánu je 49,0—50,4 kcal/mól. Po prepočítaní na jednu dvojitú väzbu $E = 24,5—25,2$ kcal/mól.

V porovnaní s alyltrimetylsilánom je aktivačná energia polymerizácie dialyldimetylsilánu podstatne nižšia, čomu nasvedčujú aj vyššie polymerizačné rýchlosti. Je však pritom stále nad oblasťou, v ktorej sa pohybujú aktivačné energie radikálovej polymerizácie vinylových derivátov.

Stanovenie molekulovej váhy polymérov

Vzniknuté polyméry alyltrimetylsilánu a dialyldimetylsilánu sme čiastočne charakterizovali stanovením ich priemernej molekulovej váhy. Pretože v oboch prípadoch vznikali olejovité produkty, použili sme na stanovenie molekulovej váhy kryoskopickú metódu, pričom rozpúšťadlom bol benzén.

Polyméry sme nefrakciovali, len sme ich dôkladne zbavili monoméru vákuovaním. Preto výsledné hodnoty môžu dať iba hrubý obraz o priemernej veľkosti vzniknutých molekúl (tab. 3).



Graf 10. Grafické riešenie Arrheniovej rovnice pre polymerizáciu dialyldimetylsilánu pri rôznej koncentrácii di-*tert*-butylperoxydu.
1. 0,1 %, 2. 0,3 %, 3. 0,7 % DTBP.

Tabuľka 3

Alyltrimetylsilán				Dialyldimetylsilán			
teplota °C	[I] %	\bar{M}	\bar{P}	teplota °C	[I] %	\bar{M}	\bar{P}
130	3	435	3,8	120	1	620	4,4
	5	420	3,7		3	612	4,3
140	3	487	4,2	130	1	924	6,6
	5	495	4,3		3	930	6,6
150	3	546	4,7	140	1	1290	9,2
	5	545	4,7		3	1308	9,3

Ako vidieť z tab. 3, pri oboch polyméroch možno pozorovať tieto závislosti:

1. molekulová váha polyméru sa so zmenou koncentrácie iniciátora prakticky nemení,
2. molekulová váha polyméru s teplotou stúpa,
3. aj keď v oboch prípadoch vznikajú nízke polyméry, ich priemerný polymerizačný stupeň pri dialyldimetylsiláne je niečo vyšší ako pri alyltrimetylsiláne.

Súhrn

V práci sa sledovala polymerizácia alyltrimetylsilánu a dialyldimetylsilánu za prítomnosti di-*tert*-butylperoxydu v rozmedzí teplôt 120—150 °C. Alyltrimetylsilán je zlúčenina veľmi ťažko polymerizujúca aj za pomerne drastických podmienok. Naproti tomu dialyldimetylsilán za rovnakých podmienok má

podstatne väčšiu polymerizačnú schopnosť. Dá sa predpokladať, že túto zvýšenú polymerizačnú schopnosť spôsobuje predovšetkým väčší počet dvojitých väzieb. Tomu odpovedajú aj zistené celkové aktivačné energie. Po prepočítaní na jednu dvojitú väzbu klesá aktivačná energia polymerizácie z 34—35 kcal/mól pri alyltrimetylsiláne na 24,5—25,2 kcal/mól pri dialyldimetylsiláne.

Zistila sa lineárna závislosť polymerizačnej rýchlosti od prvej mocniny koncentrácie iniciátora.

Stanovením molekulovej váhy polymérov sa zistilo, že priemerný polymerizačný stupeň pri polyméroch alyltrimetylsilánu sa mení v rozmedzí 3,8—4,7 a pri polyméroch dialyldimetylsilánu v rozmedzí 4,4—9,3. Pritom hodnota priemernej molekulovej váhy nezávisí od koncentrácie iniciátora a so stúpajúcou teplotou sa zvyšuje.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАСУБСТИТИРОВАННЫХ АЛЛИЛМЕТИЛСИЛАНОВ (I) КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА И ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛСИЛАНА

Д. МИКУЛАШОВА, А. ХРИВИК

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

В работе была исследована полимеризация аллилтриметилсилана и диаллилдиметилсилана в присутствии ди-терц-бутилпероксида в границах температур 120—150 °С. Аллилтриметилсилан представляет соединение, которое очень тяжело полимеризуется даже и при сравнительно сильно-действующих условиях. Диаллилдиметилсилан наоборот и при одинаковых условиях имеет сравнительно большую полимеризационную способность. Можно предполагать, что эту увеличенную полимеризационную способность вызывает прежде всего большее количество двойных связей. Этому отвечает и найденная общая активизирующая энергия. По пересчете на одну двойную связь понижается активизирующая энергия полимеризации с 34 на 35 ккал/мол у аллилтриметилсилана и на 24,5 и даже на 25,2 ккал/мол у диаллилдиметилсилана.

Была найдена прямая зависимость скорости полимеризации на первой степени концентрации инициатора.

Определением молекулярного веса полимеров было найдено, что средняя степень полимеризации у полимеров аллилтриметилсилана меняется в границах от 3,8 до 4,7 а у диаллилдиметилсилана от 4,4 до 9,3. При этом значение среднего молекулярного веса не было в зависимости на концентрации инициатора, но с увеличивающейся температурой наблюдалось его увеличение.

Поступило в редакцию 24. 5. 1957 г.

POLYMERISATION VON TETRASUBSTITUIERTEN ALLYLMETHYLSILANEN (I)

KINETIK DER POLYMERISATION VON ALLYLTRIMETHYLSILAN UND DIALLYLDIMETHYLSILAN

D. MIKULÁŠOVÁ, A. HRIVÍK

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Polymerisation von Allyltrimethylsilan und Diallyldimethylsilan in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxyd im Temperaturbereich von 120—150 °C verfolgt. Allyltrimethylsilan ist eine auch unter drastischen Bedingungen sehr schwer polymerisierbare Verbindung. Demgegenüber besitzt Diallyldimethylsilan unter gleichartigen Bedingungen eine wesentlich grössere Polymerisationsfähigkeit. Es kann vorausgesetzt werden, dass diese erhöhte Polymerisationsfähigkeit vornehmlich durch die grössere Anzahl von Doppelbindungen verursacht wird. Dem entsprechen auch die festgestellten Gesamtaktivationsenergien. Nach der Umrechnung auf eine Doppelbindung sinkt die Aktivationsenergie der Polymerisation von 34—35 kcal/Mol bei Allyltrimethylsilan auf 24,5—25,2 kcal/Mol bei Diallyldimethylsilan.

Es wurde eine lineare Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit in der ersten Potenz der Konzentration des Initiators festgestellt.

Durch Bestimmung des Molekulargewichts der Polymeren wurde festgestellt, dass sich der durchschnittliche Polymerisationsgrad bei den Polymeren des Allyltrimethylsilans im Bereich 3,8—4,7 und bei den Polymeren des Diallyldimethylsilans im Bereich 4,4—9,3 bewegt. Dabei ist der Durchschnittswert des Molekulargewichts unabhängig von der Konzentration des Initiators und steigt mit steigender Temperatur an.

In die Redaktion eingelangt den 24. 5. 1957

LITERATÚRA

- Berlin A. A., Bogdanov I. F., *Ž. obšč. Chim.* 17, 1699 (1947).
- Bartlett P. D., Altschul R., *J. am. chem. Soc.* 67, 816 (1945).
- Drinberg A. J., Fundyler B. M., Zinger K. G., Referáty na VII. konferencii o vysokomolekulových zlúčeninách, Moskva 1952, 83.
- Cohen S. G., Ostberg B. E., Sparow D. B., Blout E. R., *J. Polymer Sci.* 3, 264 (1948).
- Rutkovskij B. N., Leznev S. N., *Ž. prikl. Chim.* 22, 1008 (1949).
- Gaylord N. G., Eirich F. R., *J. Polymer Sci.* 7, 575 (1951).
- Šantarovič P. S., Medvedev S. S., *Ž. fiz. Chim.* 24, 10 (1950).
- Wrigley A. N., Yanovsky E., *J. am. chem. Soc.* 70, 2194 (1948).
- Bartlett P. D., Altschul R., *J. am. chem. Soc.* 67, 812 (1945).
- Bartlett P. D., Nozaki K., *J. am. chem. Soc.* 68, 1495 (1946).
- Bartlett P. D., Nozaki K., *J. Polymer Sci.* 3, 216 (1948).
- Petrov A. D., Poljakova A. M., Sacharova A. A., Koršak V. V., Mironov V. F., Nikišin G. I., *Dokl. AN SSSR* 94, 785 (1954).
- Swiss J., Arntzen C. E., *USP* 2 595 729 (1952).
- Ušakov S. N., Itenberg A. M., *Ž. obšč. Chim.* 7, 2495 (1937).
- Kropa E. L., *USP* 2 388 161 (1945).
- Brit. patent 620 692 (1949).
- Swiss J.,

Arntzen C. E., USP 2 595 728 (1952). — 18. Swiss J., Arntzen C. E., USP 2 595 730 (1952). — 19. Holand. patent 68 393 (1951). — 20. Mikulášová D., Hrivík A., Výskumná zpráva, Chemická fakulta, Bratislava 1956.

21. Milas N. A., Surgenor D. M., J. am. chem. Soc. 68, 205 (1946). — 22. Veselý K., *Polyreakce*, Praha 1951.

Došlo do redakcie 24. 5. 1957