

**POLYMERIZÁCIA TETRASUBSTITUOVANÝCH ALYLMETYLSILÁNOV (II)
MECHANIZMUS RADIKÁLOVEJ POLYMERIZÁCIE
ALYLTRIMETYLSILÁNU**

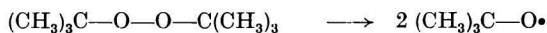
D. MIKULÁŠOVÁ, A. HRIVÍK

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V predchádzajúcej práci [1] sme sledovali kinetiku polymerizácie alyltrimetylsilánu za prítomnosti di-*tert*-butylperoxydu v rozmedzí teplôt 130—150 °C. Experimentálne sme zistili lineárnu závislosť polymerizačnej rýchlosti od prvej mocniny koncentrácie iniciátora. Stanovené molekulové váhy poukazujú na vznik veľmi nízkych polymérov ($\bar{P} = 3,8-4,7$).

Mechanizmus polymerizácie i charakter vzniknutého polyméru závisia v podstatnej miere od polymerizačných podmienok, ktoré ovplyvňujú aj vlastnosti radikálov tvoriacich sa pri rozpade iniciátora.

K rozpadu di-*tert*-butylperoxydu dochádza homolýzou väzby O—O za vzniku voľných radikálov podľa schémy

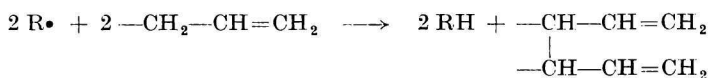


Disociačná energia väzby O—O sa rovná 39 kcal/mól [2]. Rýchlosť rozpadu di-*tert*-butylperoxydu závisí len od teploty a nezávisí od druhu použitého rozpúšťadla [3, 4].

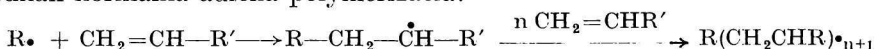
Primárne vznikajúce *tert*-butoxyradikály podliehajú rozličným chemickým premenám podľa toho, či sa rozpad peroxydu uskutočňuje v plynnej alebo v kvapalnej fáze.

Ak sa rozpad di-*tert*-butylperoxydu uskutočňuje v kvapalnej fáze, *tert*-butoxyradikály v prevažnej miere odoberajú vodík okolitým molekulám a menia sa na *tert*-butylalkohol [5]. Len nepatrná časť *tert*-butoxyradikálov sa rozpadá ďalej na acetón a radikály $\text{CH}_3\cdot$. Táto reakcia nadobúda význam až pri rozpade di-*tert*-butylperoxydu v plynnej fáze.

Ak sa rozpad di-*tert*-butylperoxydu uskutočňuje v olefíne, môžu vedľa seba prebiehať dva druhy polymerizácie [6], jednak polymerizácia vedúca k dehydropolymérom:



jednak normálna adičná polymerizácia:



Pretože vznik *tert*-butylalkoholu sa javí ako reakcia sprevádzajúca rozpad peroxydu v kvapalnej fáze, stanovovali sme jeho množstvo pri polymerizácii alyltrimetylsilánu, aby sme vedeli posúdiť, v akej miere prebieha dehydro- polymerizačná reakcia a v akej miere normálna adičná polymerizácia.

Experimentálna časť

Pri stanovení malých množstiev *tert*-butylalkoholu sme sa opierali o prácu L. M. Dorfmana a Z. W. Salsburga [7], v ktorej sa uvádza princíp jeho stanovenia Denigèsovým činidlom. Vzniknutý intenzívne žltý zákal po prebehnutí reakcie sme merali na dvojbunkovom fotokolorimetri Chirana za použitia zeleného svetelného filtra, v plan-paralelnej k vete o dĺžke lúča 20 mm.

Charakteristika surovín

Alyltrimetylsilán sme pripravili Grignardovou syntézou z trimetylchlórsilánu a alylmagnéziumbromidu [8]. B. v. = 85—86 °C/750 mm Hg, $d_4^{20} = 0,7194$, $n_D^{20} = 1,4074$.

Di-*tert*-butylperoxyd bol pripravený z *tert*-butylalkoholu a peroxydu vodíka cez kyselinu *tert*-butylsírovú [9]. B. v. 12—13 °C/20 mm Hg, $n_D^{20} = 1,3863$.

Kyslíčnik ortuťnatý žltý, puriss.

Kyselina sírová, konc., p. a.

Denigèsovo činidlo sme pripravili [10] rozpustením 50 g žltého HgO v 200 ml koncentrovanej H₂SO₄. Roztok sme vliali do 600 ml destilovanej vody, objem doplnili na 1000 ml a prefiltrovali fritom G4.

Pracovný postup

Kvantitatívne stanovenie *tert*-butylalkoholu priebehom polymerizácie alyltrimetylsilánu sa komplikovalo tým, že popri ňom bol v systéme prítomný monomér, ktorý tak isto reaguje s Denigèsovým činidlom. Využili sme preto dobrú rozpustnosť *tert*-butylalkoholu vo vode, aby sme ho vytrepáním oddelili od ostatnej organickej časti systému. Pretože zrážacia schopnosť Denigèsovoho činidla je veľmi ovplyvnená množstvom prítomnej vody, používali sme na vytrepanie vždy rovnaké, minimálne množstvo vody.

Do 100 ml odmernej banky s malým množstvom destilovanej vody sme presne navážili určité množstvo *tert*-butylalkoholu a doplnili sme objem destilovanou vodou na 100 ml. Z tohto roztoku sme odpipetovali 3 ml do 100 ml odmernej banky a pridali sme 5 ml Denigèsovoho činidla. Roztok sme zahrievali 10 minút na 50 °C vo vodnom kúpeli s automatickou reguláciou teploty. Potom sme objem doplnili destilovanou vodou na 100 ml a stanovili sme zákal.

Takto sme zostrojili kalibračnú krivku, ktorá v rozmedzí koncentrácií 0,002—0,01 g *tert*-butylalkoholu mala lineárny priebeh.

Polymerizáciu alyltrimetylsilánu sme uskutočňovali pri 140 °C za rovnakých podmienok ako pri sledovaní polymerizačnej rýchlosti [1]. Pretože na stanovenie množstva *tert*-butylalkoholu sme používali celý obsah ampulky, navažovali sme do ampuliek presné množstvá monoméru s 1 % di-*tert*-butylperoxydu. Volili sme pritom podľa predbežných pokusov také navažky, aby množstvo vzniknutého *tert*-butylalkoholu bolo v rozmedzí 0,002—0,01 g. Podobne ako pri zisťovaní polymerizačnej rýchlosti vyberali sme z termostatu jednotlivé ampulky v určitých časových intervaloch, ochladili sme ich na —10 °C a v každej sme stanovili obsah *tert*-butylalkoholu.

Obsah ampulky sme preliali do malého oddeľovacieho lievika. Ampulku sme vypláchli 3 ml destilovanej vody. Po pretrepaní obsahu lievika a po ustáťí sme spodnú vodnú vrstvu s vytrepánym butylalkoholom vypustili do 100 ml odmernej banky. Po pridaní 5 ml Denigèsovoho činidla a 10 minútovom zahriatí na 50 °C sme objem doplnili na 100 ml a stanovili zákal. Podľa hodnoty svetelnej absorpcie sme z kalibračnej krivky odčítali príslušnú hodnotu koncentrácie *tert*-butylalkoholu.

Vzorku v oddeľovacom lieviku sme ešte dvakrát pretrepali vždy 3 ml destilovanej vody a v každom výluhu sme osobitne stanovili množstvo *tert*-butylalkoholu uvedeným spôsobom. Prevažná väčšina alkoholu prešla do vody už pri prvom pretrepaní. V tretej dávke už prakticky nebol nijaký *tert*-butylalkohol.

Výsledné množstvo *tert*-butylalkoholu sme dostali sčítaním jeho koncentrácií v jednotlivých výluhoch a odčítaním hodnoty zodpovedajúcej slepému pokusu.

Výsledné hodnoty sú uvedené v tab. I.

Tabuľka I

Teplota 140 °C, 1 % di- <i>tert</i> -butylperoxydu				
Doba min.	Množstvo <i>tert</i> -butylalkoholu %	Množstvo ATMS zodpovedajúce <i>tert</i> -butylalkoholu g/1 g DTBP	Celková spotreba ATMS (konverzia) g/100 g	Účast vedľajšej reakcie %
30	9,1	0,140	0,55	25,5
60	17,3	0,267	1,1	24,2
120	34,0	0,524	2,1	24,9
150	42,9	0,661	2,7	24,5
210	59,0	0,909	3,7	24,6
300	73,2	1,128	4,7	24,0

ATMS = alyltrimetylsilán, DTBP = di-*tert*-butylperoxyd.

Výsledky sú zafaržené chybou asi ± 10 % v dôsledku kolísania zistených množstiev *tert*-butylalkoholu v desaťtisícinách gramu. Uvádzané hodnoty sú aritmetickým priemerom 3 hodnôt.

Na základe zistených množstiev *tert*-butylalkoholu pri polymerizácii alyltrimetylsilánu bolo možné porovnať celkovú spotrebu monoméru v priebehu polymerizácie (konverziu) s množstvom monoméru ekvivalentným stanovenému množstvu *tert*-butylalkoholu. Tým bolo súčasne možné určiť zastúpenie tejto vedľajšej reakcie pri polymerizácii alyltrimetylsilánu.

Diskusia

Alylová skupina $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$ sa vyznačuje tým, že popri dvojitej väzbe má v alfa polohe reaktívne vodíky. To znamená, že pri reakcii takejto zlúčeniny, napr. alyltrimetylsilánu s nejakým radikálom môžu vznikáť radikály dvojakého druhu, a to alebo adíciou radikálu na dvojitú väzbu



alebo reakciou radikálu s vodíkom v alfa polohe, pričom vzniká molekula RH a nový radikál



Obidva vytvorené radikály sú sekundárne, avšak prvý radikál je reaktívnejší než druhý radikál, ktorý obsahuje dvojitú väzbu a vplyvom mezomérie sa môže stabilizovať:



Radikály tohto druhu nie sú preto schopné ďalšej rastovej reakcie. Môžu zanikať vzájomným zlúčením na dehydrodimér:



Radikál vznikajúci v reakcii (1) je schopný reagovať s molekulami monoméru za tvorby väčších radikálov. Zánik radikálov tohto druhu môže nastať buď ich vzájomnou reakciou (kombináciou alebo disproporcionáciou), alebo prenosom s monomérom, pretože radikál $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ vznikajúci pri tomto prenose nemá schopnosť vyvolať ďalší rast z dôvodov, ktoré sme už predtým uviedli.

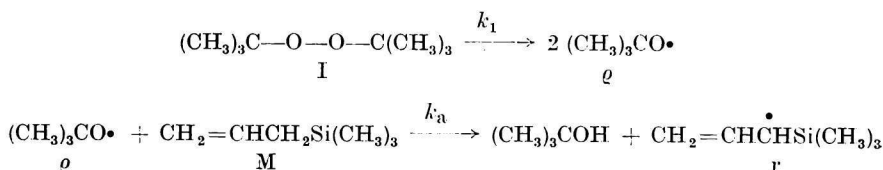
Keby ukončovanie radikálov prebiehalo obvyklým spôsobom, musela by sa prejavíť odmocninová závislosť polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie iniciátora. Pretože to tak nie je, k ukončeniu rastúceho radikálu môže v podstate dochádzať len prenosom s monomérom.

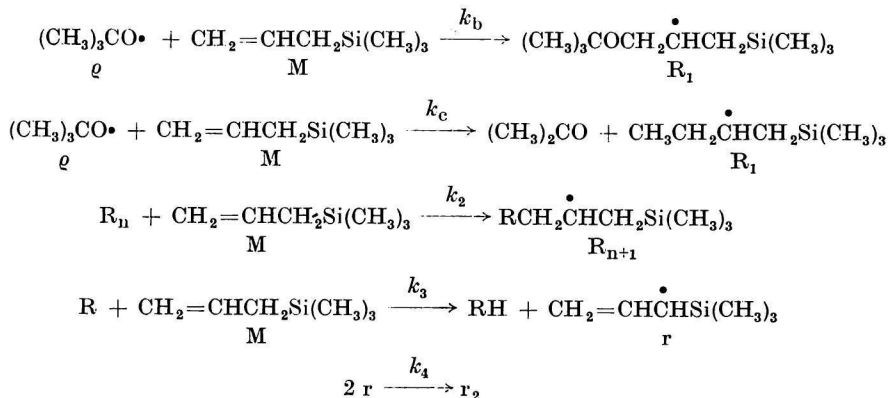
Pri sledovaní polymerizácie alyltrimetylsilánu iniciovanej di-*tert*-butylperoxydom sme zistili, že priebehom polymerizačného procesu vzniká *tert*-butylalkohol. Ak predpokladáme, že *tert*-butylalkohol môže vznikáť len odtrhnutím vodíka z monoméru *tert*-butoxyradikálmi podľa reakcie



musí zistenému množstvu *tert*-butylalkoholu zodpovedať ekvivalentné množstvo m. noméru. Tento úbytok m. noméru musí byť zahrnutý v celkovej spotrebe m. noméru pri polymerizácii, ktorú sme vážkove stanovovali ako konverziu. Stanovenie *tert*-butylalkoholu umožnilo zistiť, že pri polymerizácii alyltrimetylsilánu s 1 % di-*tert*-butylperoxydu pri 140 °C sa táto vedľajšia reakcia zúčastňuje priemerne 24,6 % na celkove zistenej konverzii.

Na základe experimentálnych výsledkov možno predpokladať tento mechanizmus polymerizácie alyltrimetylsilánu:





Za predpokladu stacionárneho stavu musí byť koncentrácia jednotlivých druhov voľných radikálov stála. To znamená, že

$$\frac{d[\varrho]}{dt} = k_1[\text{I}] - (k_a + k_b + k_c) [\text{M}] [\varrho] = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{R}]}{dt} = (k_b + k_c) [\text{M}] [\varrho] - k_3 [\text{M}] [\text{R}] = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{r}]}{dt} = k_a[\text{M}] [\varrho] + k_3 [\text{M}] [\text{R}] - k_4 [\text{r}]^2 = 0 \quad (5)$$

Z rovníc (3, 4, 5) možno vyjadriť koncentrácie jednotlivých voľných radikálov:

$$[\varrho] = \frac{k_1 [\text{I}]}{k^x [\text{M}]}, \quad (6)$$

pričom $k^x = k_a + k_b + k_c$.

$$[\text{R}] = \frac{k_1 (k_b + k_c) [\text{I}]}{k^x k_3 [\text{M}]} \quad (7)$$

$$[\text{r}] = \sqrt{\frac{k_1 [\text{I}]}{k_4}} \quad (8)$$

Celková spotreba monoméru pri polymerizácii je daná rovnicou

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = (k_a + k_b + k_c) [\text{M}] [\varrho] + k_2 [\text{M}] [\text{R}] + k_3 [\text{M}] [\text{R}]$$

Ak za koncentrácie voľných radikálov dosadíme hodnoty vyplývajúce z rovníc (6, 7, 8), dostaneme:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = \left(k + \frac{k_1 (k_2 + k_3) (k_b + k_c)}{k^x k_3} \right) [\text{I}]$$

Z toho vyplýva, že pri uvedenom mechanizme polymerizácie alyltrimetyl-silánu polymerizačná rýchlosť lineárne závisí od prvej mocniny koncentrácie iniciátora, čomu nasvedčujú aj experimentálne zistené závislosti.

Súhrn

V práci sa opisuje metóda na stanovenie *tert*-butylalkoholu v polymerizačnom systéme.

Zistilo sa, že pri polymerizácii alyltrimetylsilánu pri 140 °C s 1 % di-*tert*-butylperoxydu prebieha vedľajšia reakcia za vzniku *tert*-butylalkoholu. Táto vedľajšia reakcia zúčastňuje sa priemerne 24,6 % na celkove zistenej konverzii.

Diskutuje sa o mechanizme radikálovej polymerizácie alyltrimetylsilánu. Odvodené kinetické vzťahy sú v súlade s experimentálnymi výsledkami.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ
АЛЛИЛМЕТИЛСИЛАНОВ (II)
МЕХАНИЗМ РАДИКАЛОВОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

Д. МИКУЛАШОВА, А. ГРИВИК

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

В работе описывается метод для определения *терц*-бутилспирта в полимеризационной системе.

Установлено, что при полимеризации аллилтриметилсилана при 140 °C с 1 % ди-*терц*-бутилперекиси происходит побочная реакция с возникновением *терц*-бутилспирта. В общепредельной конверсии эта побочная реакция принимает участие в среднем на 24,6 %.

Обсуждается о механизме радикаловой полимеризации аллилтриметилсилана. Выведенные кинетические отношения находятся в согласии с экспериментальными результатами.

Поступило в редакцию 5. 7. 1957 г.

POLYMERISATION VON TETRASUBSTITUIERTEN
ALLYLMETHYLSILANEN (II)
MECHANISMUS DER RADIKALPOLYMERISATION
DES ALLYLTRIMETHYLSILANS

D. MIKULÁŠOVÁ, A. HRIVÍK

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der Bestimmung von *tert*-Butylalkohol im Polymerisationssystem beschrieben.

Es wurde festgestellt, dass bei der Polymerisation von Allyltrimethylsilan bei 140 °C mit 1 % Di-*tert*-butylperoxyd eine Nebenreaktion unter Bildung von *tert*-Butylalkohol verläuft. An dieser Nebenreaktion beteiligen sich durchschnittlich 24,6 % berechnet auf die insgesamt festgestellte Konversion.

Es folgt eine Diskussion über den Mechanismus der Radikalpolymerisation des Allyltrimethylsilans. Die abgeleiteten kinetischen Beziehungen stehen in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

In die Redaktion eingelangt den 5. 7. 1957

LITERATÚRA

1. Mikulášová D., Hrivík A., Chem. zvesti *11*, 641 (1957). — 2. Razuvajev G. A., Oldekon J. A., Fedotova E. I., Usp. Chim. *21*, 379 (1952). — 3. Raley J. H., Rust F. F., Vaughan W. E., J. am. chem. Soc. *70*, 1336 (1948). — 4. Dickey F. H., Raley F. F., Rust F. F., Treseder R. S., Vaughan W. E., Ind. Eng. Chem. *41*, 1673 (1949). — 5. Kharash M. S., Fono A., Nudenberg W., J. Org. Chem. *16*, 105 (1951). — 6. Farmer E. H., Moore G. G., J. chem. Soc. *1951*, 131. — 7. Dorfman L. M., Salsburg Z. W., J. am. chem. Soc. *73*, 255 (1951). — 8. Mikulášová D., Hrivík A., Výskumná zpráva, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1956. — 9. Milas N. A., Surgenor D. M., J. am. chem. Soc. *68*, 205 (1946). — 10. Robey R. F., Robertson N. C., Anal. Chem. *19*, 310 (1947).

Došlo do redakcie 5. 7. 1957