

POLYMERIZÁCIA TETRASUBSTITUOVANÝCH ALYLMETYL SILÁNOV (III) KINETIKA POLYMERIZÁCIE TRIALYLMETYL SILÁNU A TETRAALYLSILÁNU

A. HRIVÍK, D. MIKULÁŠOVÁ

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pri štúdiu polymerizácie tetrasubstituovaných alylmetylsilánov sa ukázalo [1], že polymerizačná rýchlosť dialyldimethylsilánu je podstatne vyššia ako alyltrimethylsilánu. Za účelom overenia vysloveného predpokladu o zvyšovaní polymerizačnej rýchlosti so stúpajúcim počtom alylových skupín v molekule vykonali sme aj polymerizáciu triallylmetylsilánu a tetraallylsilánu, ktorú opisujeme v tejto práci. Súčasne sme chceli zistiť, či závislosť medzi polymerizačnou rýchlosťou a koncentráciou iniciátora, zistená pri polymerizácii alyltrimethylsilánu a dialyldimethylsilánu, bude platiť aj pri derivátoch s viacerými alylovými skupinami.

Experimentálna časť

Charakteristika surovín

Triallylmetylsilán bol pripravený Grignardovou syntézou z metyltrichlórsilánu a alylmagnéziumbromidu [2. 3]. B. v. = 180—181 °C/745 mm Hg, $d_4^{20} = 0,8055$, $n_D^{20} = 1,4662$.

Tetraallylsilán bol pripravený Grignardovou syntézou z chloridu kremičitého a alylmagnéziumbromidu [3. 4]. B. v. = 102—103 °C/15 mm Hg, $d_4^{20} = 0,8353$, $n_D^{20} = 1,4864$.

Di-*tert*-butylperoxyd bol pripravený z *tert*-butylalkoholu a peroxydu vodíka [5]. B. v. = 12—13 °C/20 mm Hg, $n_D^{20} = 1,3863$.

Pracovný postup

Polymerizáciu triallylmetylsilánu a tetraallylsilánu sme za prítomnosti di-*tert*-butylperoxydu ako iniciátora sledovali do ca 10 % konverzie. Pracovný postup bol rovnaký ako v predchádzajúcej práci [1]. Na základe vážkove stanovenej konverzie sme graficky zisťovali polymerizačnú rýchlosť v oblasti 5 % konverzie.

Polymerizácia triallylmetylsilánu

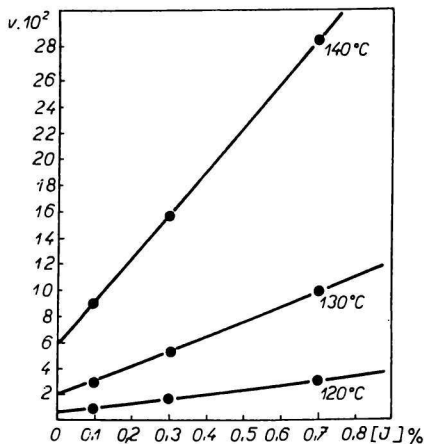
Polymerizáciu triallylmetylsilánu sme uskutočňovali pri teplotách 120 °C, 130 °C a 140 °C za prítomnosti 0,1 %, 0,3 % a 0,7 % iniciátora. Konverziu sme určovali odparením monoméru z presne navážených vzoriek pri 60 °C/30 mm Hg do konštantnej váhy.

Priebeh polymerizácie triallylmetylsilánu za uvedených podmienok bol obdobný ako pri skôr skúmaných alylsilánoch [1]. Výsledné hodnoty zistených polymerizačných rýchlostí sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Teplota °C	[I] %	$v \cdot 10^2$ g/100 g/min.	$v_0 \cdot 10^2$ odčítané z grafu 1	$(v-v_0)10^2$	$\frac{(v-v_0)}{[I]} \cdot 10^2$
120	0,1	0,93	0,6	0,33	3,30
	0,3	1,60	—	1,00	3,33
	0,7	2,92	—	2,32	3,32
130	0,1	3,01	2,0	1,01	10,1
	0,3	5,32	—	3,32	11,0
	0,7	9,90	—	7,90	11,2
140	0,1	8,77	5,7	3,07	30,7
	0,3	15,63	—	9,93	33,1
	0,7	28,8	—	23,1	33,0

V oblasti skúmanej konverzie platí aj pre polymerizáciu trialylmetylsilánu lineárna závislosť medzi polymerizačnou rýchlosťou a prvou mocninou koncentrácie iniciátora (graf 1).



Graf 1. Závislosť polymerizačnej rýchlosti trialylmetylsilánu v oblasti 5 % konverzie od koncentrácie iniciátora pri teplotách 120 °C, 130 °C a 140 °C.

Grafickým riešením Arrheniovej rovnice sme zistili, že celková aktivačná energia radikálovej polymerizácie trialylmetylsilánu je 60–63 kcal/mól. Po prepočítaní na jednu dvojitú väzbu $E = 20$ –21 kcal/mól.

Polymerizácia tetraalylsilánu

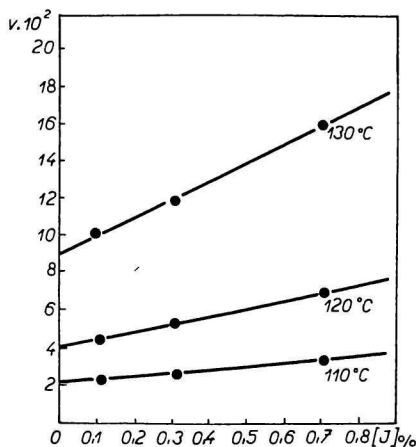
Polymerizáciu tetraalylsilánu sme uskutočňovali pri teplotách 110 °C, 120 °C a 130 °C za prítomnosti 0,1 %, 0,3 % a 0,7 % di-*tert*-butylperoxydu. Konverziu sme určovali odparením monoméru z presne navážených vzoriek pri 70 °C/10 mm Hg do konštantnej váhy.

Polymerizácia tetraalylsilánu za uvedených podmienok prebiehala do ca 10 % konverzie obdobne ako pri ostatných alylsilánoch. Zistené hodnoty polymerizačných rýchlostí uvádzame v tab. 2.

Tabuľka 2

Teplota °C	$[I]$ %	$v \cdot 10^2$ g/100 g/min.	$v_0 \cdot 10^2$ odčítané z grafu 2	$(v-v_0)10^2$	$\frac{(v-v_0)}{[I]} \cdot 10^2$
110	—	2,08	—	—	—
	0,1	2,29	2,1	0,19	1,90
	0,3	2,63	—	0,53	1,77
	0,7	3,43	—	1,33	1,89
120	0,1	4,46	4,0	0,46	4,60
	0,3	5,32	—	1,32	4,40
	0,7	7,03	—	3,03	4,32
130	0,1	10,1	9,0	1,10	11,0
	0,3	11,9	—	2,9	9,6
	0,7	15,9	—	6,9	9,8

Lineárna závislosť medzi polymerizačnou rýchlosťou a prvou mocninou koncentrácie iniciátora je aj pre tetraalylsilán zachovaná (graf 2).



Graf. 2. Závislosť polymerizačnej rýchlosti tetraalylsilánu v oblasti 5 % konverzie od koncentrácie iniciátora pri teplote 110 °C, 120 °C a 130 °C.

Grafickým riešením Arrheniovej rovnice sme zistili, že aktivačná energia radikálovej polymerizácie tetraalylsilánu je 75,5—78 kcal/mól. Po prepočítaní na jednu dvojitú väzbu $E = 18,8$ — $19,5$ kcal/mól.

Diskusia

Experimentálne výsledky potvrdzujú vyslovený predpoklad o zvyšovaní polymerizačnej rýchlosti tetrasubstituovaných alylmetylsilánov so stúpajúcim počtom alylových skupín v molekule. Kým napr. pri dialyldimetylsiláne pri 120°C s 0,7 % iniciátora polymerizačná rýchlosť mala hodnotu 0,0095 g/100 g/min. [1], pri trialylmetylsiláne, resp. tetraalylsiláne sa za tých istých podmienok dosiahla polymerizačná rýchlosť 0,029, resp. 0,070 g/100 g/min.

So zväčšovaním počtu alylových skupín v molekule zväčšuje sa aj rýchlosť termickej polymerizácie. Zatiaľ čo alyltrimetylsilán termicky vôbec nepolymerizoval [1], pri tetraalylsiláne hodnota polymerizačnej rýchlosti termickej polymerizácie pri 110°C dosahuje relatívne značnú hodnotu (0,02 g/100 g/min.).

Platnosť závislosti polymerizačnej rýchlosti od prvej mocniny koncentrácie iniciátora, ako je znázornená na grafe 1 a 2, poukazuje na to, že v oblasti skúmanej konverzie nemôžu byť podstatné rozdiely v mechanizme polymerizácie skúmaných alylsilánov. Je pravdepodobné, že sa v tejto oblasti uplatňuje pri polymerizácii vždy len jedna alylová skupina, čo na jednej strane podmieňuje prejavenie sa rovnakých závislostí bez ohľadu na počet alylových skupín v molekule, kým na druhej strane vysvetľuje vznik rozpustných polymérov. Na základe predbežných pokusov predpokladáme, že k vytvoreniu trojrozmerných polymérov z trialylmetylsilánu a tetraalylsilánu dochádza až v oblasti vyšších konverzií.

Súhrn

V práci sa sledovala polymerizácia trialylmetylsilánu a tetraalylsilánu za prítomnosti di-*tert*-butylperoxydu v rozmedzí teplôt 110 — 140°C do ca 10 % konverzie. Zistilo sa, že polymerizačná rýchlosť rastie s počtom dvojitých väzieb v molekule. Lineárna závislosť medzi polymerizačnou rýchlosťou a prvou mocninou koncentrácie iniciátora je zachovaná pre trialylmetylsilán, ako aj pre tetraalylsilán.

Zistili sa celkové aktivačné energie polymerizácie obidvoch skúmaných monomérov.

Na základe získaných výsledkov možno usudzovať na obdobný priebeh polymerizácie skúmaných tetrasubstituovaných alylmetylsilánov v oblasti sledovanej konverzie.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ
АЛЛИЛМЕТИЛСИЛАНОВ (III)
КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТРИАЛЛИМЕТИЛСИЛАНА И ТЕТРААЛЛИЛСИЛАНА

А. ГРИВИК, Д. МИКУЛАШОВА

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

В работе исследовалась полимеризация триаллилметилсилана и тетрааллилсилана в присутствии ди-*tert*-бутилперекиси в интервале температур 110—140 °C до приблизительно 10 % конверсии. Установлено, что скорость полимеризации возрастает с числом двойных связей в молекуле. Линейная зависимость между скоростью полимеризации и концентрацией инициатора в первой степени сохраняется как для триаллилметилсилана, так и для тетрааллилсилана.

Установлены общие энергии активации полимеризации двух исследованных мономеров.

На основании полученных данных можно предполагать подобный ход полимеризации исследованных тетразамещенных аллилметилсиланов в области исследованной конверсии.

Поступило в редакцию 5. 7. 1957 г.

POLYMERISATION VON TETRASUBSTITUIERTEN
ALLYLMETHYLSILANEN (III)
KINETIK DER POLYMERISATION VON TRIALLYLMETHYLSILAN
UND TETRAALLYLSILAN

A. HRIVÍK, D. MIKULÁŠOVÁ

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Polymerisation von Triallylmethylsilan und Tetraallylsilan in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxyd im Temperaturbereich von 110—140 °C bis zu cca. 10 % Konversion verfolgt. Es wurde festgestellt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Anzahl der Doppelbindungen im Molekül anwächst. Die lineare Abhängigkeit zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit und der ersten Potenz der Konzentration des Initiators bleibt gewahrt, sowohl für Triallylmethylsilan, als auch für Tetraallylsilan.

Es wurde die gesamte Aktivierungsenergie der Polymerisation beider untersuchter Monomere festgestellt.

Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse lässt sich auf einen analogen Verlauf der Polymerisation der untersuchten tetrasubstituierten Allylmethylsilane im Gebiet der beobachteten Konversion schliessen.

In die Redaktion eingelangt den 5. 7. 1957

LITERATÚRA

1. Mikulášová D., Hrivík A., Chem. zvesti 11, 708 (1957). — 2. Pyle I. I., USP 2 448 391 (1948). — 3. Mikulášová D., Hrivík A., *Výskumná zpráva*, Chemická fakulta, Bratislava 1956. — 4. Kropa E. L., USP 2 388 161 (1945). — 5. Milas N. A., Surgenor D. M., J. Am. Chem. Soc. 68, 205 (1946).

Došlo do redakcie 5. 7. 1957