

POLYMERIZÁCIA TETRASUBSTITUOVANÝCH ALYLMETYLSILÁNOV (IV) KOPOLYMERIZÁCIA METYLMETAKRYLÁTU S TRIALYLMETYLSILÁNOM A TETRAALYLSILÁNOM

D. MIKULÁŠOVÁ, J. PAVLINEC, I. ŠIMEK, A. HRIVÍK

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Kopolymerizáciou metylmetakrylátu s triallylmetylsilánom, resp. tetraallylsilánom sa zapodieávajú I. I. Pyle [1] a Ch. A. MacKenzie [2]. V obidvoch prácach sa kopolymerizácia opisuje len kvalitatívne na základe vlastností pripravených polymérov. Priebeh kopolymerizácie uvedených monomérov sa zatiaľ nesledoval.

Z teoretického hľadiska sú v danom prípade zaujímavé tieto faktory:

1. Súčasná prítomnosť alylových skupín a atómu kremíka v molekule obidvoch silánov sa musí prejavíť na priebehu polymerizácie metylmetakrylátu. Možno predpokladať, že degradačný prenos reťazovej reakcie pozorovaný pri polymerizácii samotných silánov [3] sa bude v odpovedajúcej miere prejavovať aj pri polymerizácii metylmetakrylátu za ich prítomnosti.

2. Vyššia funkčnosť alylsilánov umožňuje priebeh trojrozmernej polymerizácie. Možno však predpokladať [4], že polymér s priestorovou štruktúrou bude vznikať až pri určitej konverzii.

Vo svojej práci sme sledovali priebeh polymerizácie metylmetakrylátu za prítomnosti 1—10 % triallylmetylsilánu, resp. tetraallylsilánu. Kinetické merania sme uskutočňovali v oblasti nižších konverzií, kým ešte nevznikal nerozpustný polymér. Na zisťovanie polymerizačnej rýchlosti sme použili dilatometrickú metódu.

Experimentálna časť

Aparatúra

Pri meraniach sme používali sklený dilatometer s valcovitou spodnou časťou o objeme 16,95 ml a priemere 23 mm. Natavená kapilára, kalibrovaná po 0,002 mm, mala celkový objem 1,7 ml a dĺžku 60 cm. V hornej štvrtine valcovitej časti dilatometra bol pritavený presne zabrúsený kohút. Počas merania bol celý dilatometer ponorený do valcovitej nádoby s vodou temperovanou ultratermostatom s presnosťou $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Charakteristika surovín

Triallylmetylsilán a tetraallylsilán sa použili ako v práci [5].

Dibenzoylperoxyd sa dvakrát prezrážal z chloroformového roztoku metanolom.

Methylmetakrylát po odstránení hydrochinónu pretrepaním s 15 % NaOH a po vysušení chloridom vápenatým sa vákuove predestiloval v dusikovej atmosfére cez kolónu s 20 TP. B. v. = 18,5—19,5 $^\circ\text{C}$ /16—18 mm Hg, $n_D^{20} = 1,4148$. Čistota metylmetakrylátu stanovená bromid—bromičnanovou metódou [6] bola 99,97 %. Všetky monoméry sa uchovávali v hnedých fľašiach pri -15°C .

Pracovný postup

Po naplnení zmesou známych množstiev oboch monomérov s obsahom 0,1 % dibenzoylperoxydu v atmosfére dusíka sme dilatometer vytemperovali na $70 \pm 0,1$ °C. Od dosiahnutia maximálnej výšky menisku sme sledovali zmenu objemu priebehom polymerizácie do 12—15 % konverzie. Polymerizačnú rýchlosť sme počítali ako priemernú hodnotu v oblasti medzi 2—3 % a 10—12 % konverzie z 5—8 nameraných hodnôt.

Konverziu sme vypočítali z nameraných hodnôt kontrakcie podľa vzťahu

$$U = \frac{100 \cdot \Delta V}{V \cdot K}$$

kde

U = konverzia v %,

ΔV = zmena objemu,

V = objem dilatometra,

$$K = \frac{v_{\text{mon}} - v_{\text{pol}}}{v_{\text{mon}}}$$

pričom v_{mon} a v_{pol} sú špecifické objemy monoméru, resp. polyméru. Pre výpočet hodnoty K sme pyknometricky stanovili špecifické váhy príslušných kopolymérov (tab. 1).

Tabuľka 1

	0	1	2	3	4	
TAMS	0,840	0,842	0,845	0,847	0,849	0,852
TAS	0,840	0,843	0,845	0,848	0,851	0,853
	6	7	8	9	10	—
TAMS	0,854	0,856	0,858	0,861	0,863	—
TAS	0,856	0,858	0,861	0,863	0,866	—

TAMS — triallylmetylsilán, TAS — tetraallylsilán.

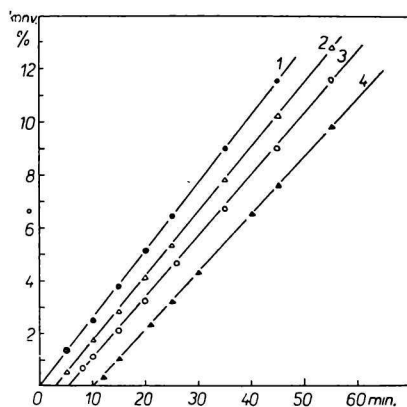
Špecifické váhy monomérov sa vypočítali zo špecifických váh jednotlivých monomérov za predpokladu, že špecifická váha je aditívnou vlastnosťou.

Priebeh polymerizácie metylmetakrylátu s triallylmetylsilánom je znázornený na grafe 1.

Vypočítané polymerizačné rýchlosti v závislosti od začiatočného zloženia monomérnej zmesi sú uvedené v tab. 2.

Polymerizácia metylmetakrylátu s rôznym obsahom tetraallylsilánu je charakterizovaná konverznými krivkami na grafe 2.

Závislosť polymerizačnej rýchlosti od začiatočného zloženia zmesi monomérov udáva tab. 3.



Graf 1. Vplyv triallylmetylsilánu na polymerizáciu metylmetakrylátu.
1. 0 %, 2. 3 %, 3. 5 %, 4. 10 % triallylmetylsilánu.

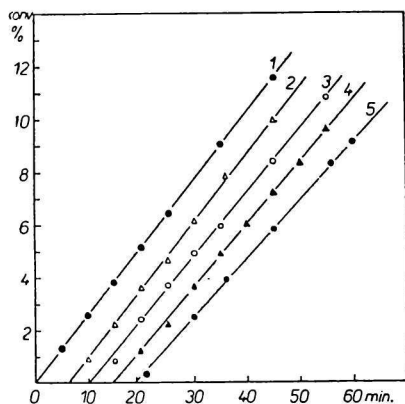
Tabuľka 2

TAMS %	v g/100 g/min.	TAMS %	v g/100 g/min.
0	0,2582	6	0,2342
1	0,2528	7	0,2310
2	0,2496	8	0,2274
3	0,2460	9	0,2253
4	0,2430	10	0,2210
5	0,2387	—	—

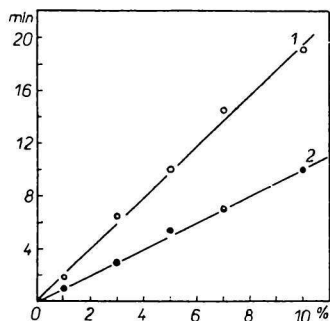
Tabuľka 3

TAS %	v g/100 g/min.	TAS %	v g/100 g/min.
0	0,2582	6	0,2427
1	0,2556	7	0,2380
2	0,2533	8	0,2361
3	0,2496	9	0,2332
4	0,2458	10	0,2278
5	0,2447	—	—

Na grafe 3 je znázornená závislosť inhibičnej periódy od množstva triallylmetylsilánu, resp. tetraallylsilánu v začiatočnej zmesi monomérov.



Graf 2. Vplyv tetraalylsilánu na polymerizáciu metylmetakrylátu.
1. 0 %, 2. 3 %, 3. 5 %, 4. 7 %, 5. 10 % tetraalylsilánu.



Graf 3. Závislosť dĺžky inhibičnej periódy od percentuálneho množstva tetraalylsilánu (1) a trialylmetylsilánu (2).

Výsledky a diskusia

Vplyv alylsilánov na polymerizáciu metylmetakrylátu sa prejavuje najmä vo dvoch smeroch.

1. Je to zrejmy inhibičný účinok, ktorý ako vidieť z grafu 3, výraznejšie sa prejavuje pri tetraalylsiláne než pri trialylmetylsiláne. Pomerne ťažko si vysvetliť najmä inhibičný účinok skúmaných alylsilánov, pretože sa nedá predpokladať, že by sa počas inhibičnej periódy vyčerpal celé množstvo silánu. Táto skutočnosť zvädza skôr k domnienke, že by mohlo ísť o inhibíciu prípadnými nečistotami. Aj keď sme čisteniu monomérov venovali značnú pozornosť, nemôžeme na danú otázku jednoznačne odpovedať. Prístupnou cestou by bolo uskutočnenie polymerizácie samotných alylsilánov za takých istých reakčných podmienok, avšak skúmané silány pri týchto podmienkach samy nepolymerizujú. Hoci sa pri polymerizácii alylsilánov za iných reakčných podmienok nezistila žiadna inhibičná perióda [5], nemožno túto skutočnosť použiť ako dôkaz postačujúcej čistoty monomérov.

2. V druhom rade sa pri kopolymerizácii prejavuje aj čiastočne retardačný vplyv skúmaných alylsilánov, ktorý je v uvažovanej oblasti lineárnou funkciou váhového percenta pridávaných alylsilánov.

Na základe uvedených skutočností možno predpokladať, že už v tomto štádiu, v ktorom sa ešte nevytvára nerozpustný polymér, dochádza k reakcii medzi metylmetakrylátom a alylsilánom. Potvrdením tohto predpokladu je retardačný účinok alylsilánov, ktorý možno vysvetliť menšou reaktivnosťou retazca zakončeného alylsilánovým radikálom, než je reaktivita rastúceho polymetylmakrylátového radikálu.

Skutočnosť, že výsledkom reakcie metylmetakrylátu s uvádzanými alylsilánmi je kopolymér, dokazujú jeho fyzikálne vlastnosti, predovšetkým rozpustnosť. Zatiaľ čo čistý polymetylmetakrylát sa v organických rozpúšťadlách (napr. v benzéne, chloroforme a i.) rozpúšťa, nami pripravené polyméry sa nerozpúšťajú, ale len napučiavajú. Už prídavok napr. 1 % tetraalylsilánu v monomérnej zmesi spôsobuje, že výsledný polymér sa v benzéne nerozpúšťa, ale len napučiava a má maximum napučania $Q_m = 194$ % [7].

Súhrn

V práci sa opisuje priebeh polymerizácie metylmetakrylátu s 1—10 % triallylmetylsilánu, resp. tetraalylsilánu za použitia dibenzoylperoxydu ako iniciátora. Zistilo sa, že do sledovanej konverzie (10—15 %) vzniká polymér ešte úplne rozpustný. Skúmané alylsilány pôsobia však na polymerizáciu metylmetakrylátu jednak retardačne, jednak inhibične. Diskutuje sa o predpokladoch tohto pôsobenia.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛМЕТИЛСИЛАНОВ (IV) СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ТРИАЛЛИЛМЕТИЛСИЛАНОМ И ТЕТРААЛЛИЛСИЛАНОМ

Д. МИКУЛАШОВА, Й. ПАВЛИНЕЦ, И. ШИМЕК, А. ГРИВИК

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

В работе описывается ход полимеризации метилметакрилата с 1—10 % триаллилметилсилана или же тетрааллилсилана при применении перекиси бензоила как инициатора. Обнаружено, что до следущей конверсии (10—15 %) получается полимер еще вполне растворимый. Исследуемые аллилсиланы все же действуют на полимеризацию метилметакрилата или ретардационным или ингибиционным способом. В работе обсуждается о предположениях этого действия.

Поступило в редакцию 4. 10. 1958 г.

POLYMERISATION VON TETRASUBSTITUIERTEN ALLYLMETHYLSILANEN (IV)

KOPOLYMERISATION VON METHYLMETHACRYLAT MIT TRIALLYLMETHYLSILAN UND TETRAALLYLSILAN

D. MIKULÁŠOVÁ, J. PAVLINEC, I. ŠIMEK, A. HRIVÍK

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Verlauf der Polymerisation von Methylmethacrylat mit 1—10 % Triallylmethylsilan, bzw. Tetraallylsilan, unter Verwendung von

Dibenzoylperoxyd als Initiator beschrieben. Es wurde festgestellt, dass bis zur beobachteten Konversion (10—15 %) ein Polymer entsteht, welches noch völlig löslich ist. Die geprüften Allylsilane wirken jedoch auf die Polymerisation des Methylmethacrylats einerseits retardierend, andererseits inhibierend. Über die Voraussetzungen zu dieser Wirkung folgt eine Diskussion.

In die Redaktion eingelangt den 4. 10. 1958

LITERATÚRA

1. Pyle I. I., USP 2 448 391 (1948). — 2. MacKenzie Ch. A., Rust J. B., USP 2 438 612 (1948). — 3. Mikulášová D., Hrivík A., Chem. zvesti 11, 708 (1957). — 4. Berlin A. A., Bogdanov I. F., Ž. obšč. chim. 17, 1699 (1947). — 5. Hrivík A., Mikulášová D., Chem. zvesti 12, 32 (1958). — 6. Vaculík P., *Chemie monomerů*, Praha 1956, 463. — 7. Mikulášová D., Hrivík A., Šimek I., Výskumná zpráva, Chemická fakulta, Bratislava 1957.

Došlo do redakcie 4. 10. 1958

Adresa autorov:

Inž. Darina Mikulášová, inž. Jiří Pavlinec, inž. Ivan Šimek, inž. Alexander Hrivík, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.