

Radikálová polymerizácia tetravinylsilánu (I) Kinetika polymerizácie

I. ŠIMEK

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Výskum polymerizačných vlastností nenasýtených kremíkoorganických zlúčenín sa v nedávnych rokoch rýchlo rozvinul najmä v smere hľadania nových typov kremíkoorganických monomérov a všeobecných vzťahov medzi ich štruktúrou a polymerizačnou schopnosťou. Neobyčajne cenné sú práce sovietskych vedeckých pracovníkov, ktorí systematicky až do súčasnej doby rozpracovávajú naznačenú oblasť polymerizácie alkenylsilánov na širokej základni [1—8]. Snaha hlbšie vniknúť do problematiky polymerizačných procesov pri tejto skupine monomérov sa v posledných rokoch [9—16] prejavila aj v prípade iónovej polymerizácie [17—20]. Početne dosť obsiahla časť literatúry vyjadruje snahu po technickej aplikácii polymérov [24—35]. V užšom slova zmysle sa jednotlivé otázky radikálovej polymerizácie vinylových zlúčenín kremíka súhrnne hodnotia v literatúre [21—23].

Doterajšie výsledky prác v tomto odbore už poskytujú určitý kvalitatívny obraz o polymerizačnej schopnosti vinylovej skupiny viazanej priamo na kremík. Avšak ani na tomto základe nemožno robiť jednoznačné závery. K úplnosti problematiky chýba najmä experimentálny materiál o kinetike a mechanizme polymerizačných procesov. Z tohto hľadiska je potrebné na základe súčasných poznatkov rozšíriť predovšetkým základný výskum v oblasti polymerizácie týchto kremíkoorganických derivátov.

Podľa dostupnej literatúry nemožno vôbec posúdiť priebeh polymerizačného procesu v prípade tetravinylsilánu. Sovietski autori [3] zodpovedne, avšak len kvalitatívne posudzujú jeho polymerizačnú schopnosť a vznik trojrozmernej štruktúry za daných experimentálnych podmienok. Samotné metódy jeho prípravy sú pomerne obťažné [36—38]. Hoci už v skoršej dobe sa uplatňujú patentové nároky [27] na kopolymerizáciu tetravinylsilánu s organickými monomérmi, skutočná hodnota týchto údajov je sporná. Preto bolo potrebné získať základné poznatky o jeho polymerizačnej schopnosti za špecifikovaných podmienok, ako aj kinetické údaje v porovnateľnej forme.

Experimentálna časť

Charakteristika surovín

Tetravinylsilán — pripravil sa Wurtzovou syntézou z chloridu kremičitého a vinylchloridu [38]. Pred použitím sa znovu predestiloval pri 90 tor a uschoval sa v tmavej nádobe pri -20°C .

Dibenzoylperoxyd — čistý, Lachema, n. p., Brno. Prečistil sa podľa [39].

Metylalkohol — čistý, Lachema, n. p., Brno, redestilovaný.

Hydrochinón, p. a. — Lachema, n. p., Brno.

Dusík technický — Technoplyn, n. p., Ostrava. Čistil sa podľa [44].

Benzén, p. a. — Lachema, n. p., Brno.

Pracovný postup

Polymerizácia sa uskutočnila v sklených ampulkách o obsahu približne 3 ml, ktoré sa po naplnení zatavili. Monomér, resp. jeho roztok v benzéne s obsahom iniciátora sa dávkoval z ciachovanej mikrobyrety (KPG) s delením 1/100 ml. Ampulky sa pred zatavením 30 sekúnd prefukovali miernym prúdom dusíka. Po zatavení sa vložili do Höpplerovho ultratermostatu, kde pri určenej teplote $\pm 0,02^\circ\text{C}$ prebiehala vlastná polymerizácia. Presnosť regulovanej teploty sa kontrolovala nastaveným Beckmannovým teplomerom s tisícinným delením.

V určenom čase sa ampulky z termostatu vyberali a chladili sa chladiacou zmesou ľad + soľ. Po ochladení sa obsah ampuliek kvantitatívne preniesol do 50 ml kadičiek. Vzniknutý polymér sa vyzrážal prídavkom 20 ml metylalkoholu s obsahom 0,1 % hydrochinónu a odfiltraval sa cez zvážené frity S-3 s papierovou filtračnou vložkou. Konverzia sa určovala vázkove po premytí metylalkoholom a po sušení pri 2 tor a laboratórnej teplote do konštantnej váhy.

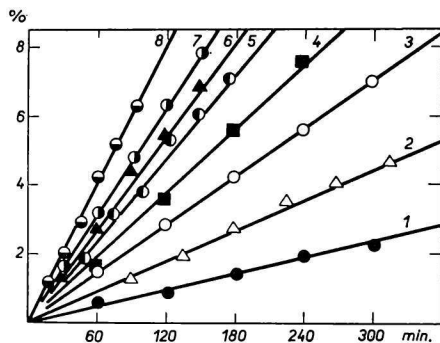
Zo závislosti konverzie od času sa zistila polymerizačná rýchlosť monoméru za daných podmienok. Polymerizačné podmienky sa volili také, aby bolo možné v primeranom časovom intervale zachytiť oblasť polymerizácie približne do 10 % konverzie.

Všetky konverzie sa stanovovali ako aritmetický priemer dvoch paralelných vzoriek.

Výsledky

Vplyv koncentrácie iniciátora na celkovú polymerizačnú rýchlosť

Z predbežných pokusov sa určila optimálna oblasť koncentrácií iniciátora s ohľadom na polymerizačný čas a na množstvo vzniknutého polyméru. Priebeh polymerizácie sa sledoval pri teplote 70°C a v rozsahu koncentrácií iniciátora dibenzoylperoxydu 0,05—0,5 % váh.



Obr. 1. Konverzné krivky pre radikálovú blokovú polymerizáciu tetravinylsilánu. Iniciátor dibenzoylperoxyd, polymerizačná teplota 70°C .

Os úsečiek: čas v min.; os poradnic: konverzia v %.

1. 0,05 % DBP; 2. 0,10 % DBP; 3. 0,18 % DBP; 4. 0,25 % DBP; 5. 0,30 % DBP; 6. 0,36 % DBP; 7. 0,42 % DBP; 8. 0,50 % DBP.

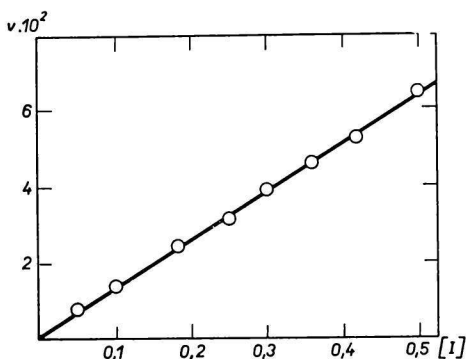
Experimentálne výsledky tejto série pokusov sú zhrnuté na obr. 1.

Konverzné krivky majú v rozsahu sledovaných konverzií lineárny priebeh. Vynesením závislosti smerníc týchto priamok pre rôzne koncentrácie iniciátora sa získala experimentálna závislosť celkovej polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie iniciátora (obr. 2).

Z obr. 2 je zrejmé, že medzi celkovou polymerizačnou rýchlosťou a prvou mocninou koncentrácie iniciátora je lineárny vzťah, ak považujeme koncentráciu monoméru v oblasti nízkych konverzií za konštantnú:

$$v = - \frac{d[M]}{dt} = k \cdot [I].$$

Pomer $v/[I]$ musí byť pre rôzne koncentrácie iniciátora konštantnou hodnotou, čo v rámci experimentálnych chýb súhlasí.



Obr. 2. Závislosť celkovej polymerizačnej rýchlosti v (g/100 g · min.) tetravinylsilánu od koncentrácie iniciátora $[I]$ (%). Polymerizačná teplota 70 °C.

Vplyv koncentrácie monoméru na celkovú polymerizačnú rýchlosť

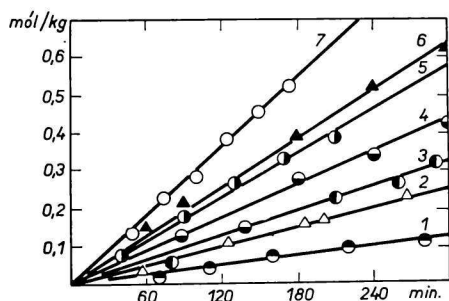
Pre úplnejšie kinetické charakterizovanie polymerizácie bolo treba overiť funkčnú závislosť celkovej polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie uvažovaného monoméru za predpokladu použitia inertného rozpúšťadla, ktoré by v podstate neovplyvňovalo charakter polymerizačného procesu prenosovými reakciami.

Reakcia prenosu v niektorých prípadoch neovplyvňuje celkovú polymerizačnú rýchlosť, v iných prípadoch ju znižuje až do úplnej inhibície. Stredná dĺžka polymérnych reťazcov sa však vždy znižuje [40, str. 136]. Na základe oznámení autorov [41, 42] o relatívnej neochote zúčastniť sa prenosových reakcií zvolil sa za takéto „inertné“ rozpúšťadlo benzén.

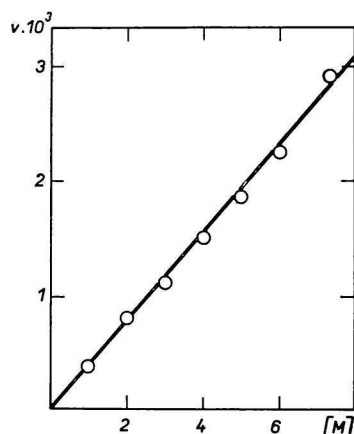
V zmysle pracovného postupu sa vykonali roztokové polymerizácie tetravinylsilánu v benzéne v celom rozsahu koncentrácií monoméru až po polymerizáciu v bloku. Príslušné konverzné krivky pre rôzne koncentrácie monoméru pri konštantnej koncentrácii iniciátora sú znázornené na obr. 3.

Hodnoty polymerizačných rýchlostí pre rôzne koncentrácie monoméru, odčítané z údajov konverzií na obr. 3, zhrnuje obr. 4.

Výsledný obr. 4 poukazuje na úplne lineárnu závislosť medzi polymerizačnou rýchlosťou a prvou mocninou koncentrácie monoméru, čo je zrejmé aj z vypočítanej konštantnej hodnoty pomeru $v/[M]$.

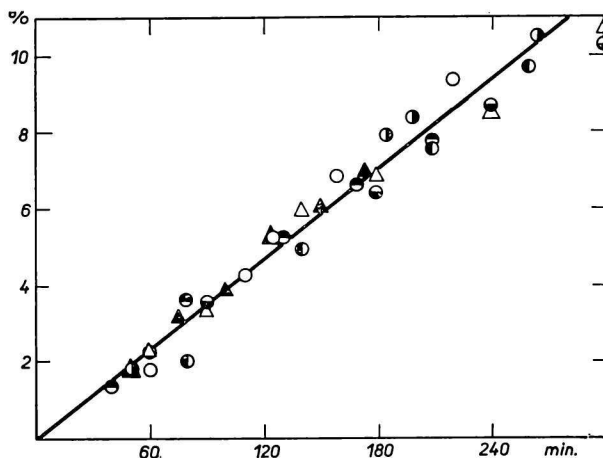


Obr. 3. Konverzné krivky pre radikálovú roztokovú polymerizáciu tetravinylsilánu v benzéne. Iniciátor dibenzoylperoxyd 0,3 % váh., polymerizačná teplota 70 °C. Os úsečiek: čas v min.; os poradnic: konverzia mól/kg.
 1. 1 mól/kg; 2. 2 mól/kg; 3. 3 mól/kg;
 4. 4 mól/kg; 5. 5 mól/kg; 6. 6 mól/kg;
 7. 7,34 mól/kg.



Obr. 4. Závislosť celkovej polymerizačnej rýchlosti v (mól/kg . min.) tetravinylsilánu od koncentrácie monoméru $[M]$ (mól/kg) v benzéne. Polymerizačná teplota 70 °C, koncentrácia iniciátora 0,3 % váh.

Obr. 5. Konverzná závislosť pre roztokovú polymerizáciu tetravinylsilánu v benzéne. Polymerizačná teplota 70 °C, koncentrácia dibenzoylperoxydu 0,3 % váh. Os úsečiek: čas v min.; os poradnic: konverzia g/100 g monoméru v zmesi. Jednotlivé body sú prepočítané hodnoty konverzií podľa obr. 3.



Po prepočítaní celkových konverzií na rozmer g/100 g monoméru v zmesi a po vynesení takto získaných hodnôt na obr. 5 sa odčítaná hodnota polymerizačnej rýchlosti s rozmerom g/100 g monoméru . min. ako smernica konverznej krivky nelíši od polymerizačnej rýchlosti v bloku za inak rovnakých podmienok.

Priebeh konverznej závislosti sa vypočítal metódou najmenších štvorcov [43] na základe všetkých nameraných konverzií pri rôznych koncentráciách monoméru. Takto vypočítaná polymerizačná rýchlosť 0,038 g/100 g mono-

méru . min. je prakticky totožná s polymerizačnou rýchlosťou v bloku za tých istých podmienok.

Na základe uvádzaných experimentálnych výsledkov celková polymerizačná rýchlosť tetravinylsilánu pri radikálovej polymerizácii teda vyhovuje vzťahu

$$-\frac{d[M]}{dt} = k \cdot [M] \cdot [I].$$

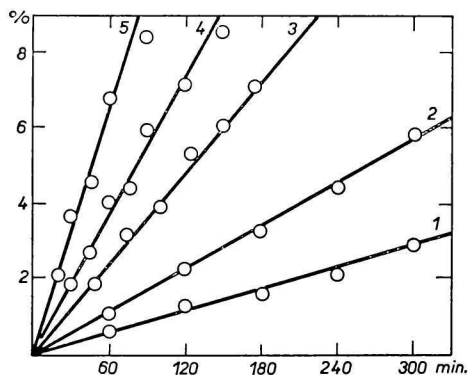
Vplyv teploty na polymerizačnú rýchlosť

Experimentálne zistený tvar polymerizačnej rovnice je pre vinylové monoméry dosť neobvyklý. Na dokreslenie predstavy o zvláštnostiach kinetického chovania monoméru za daných podmienok sa preto určil charakter vplyvu polymerizačnej teploty na celkovú polymerizačnú rýchlosť. Z experimentálnych údajov sa riešením Arrheniovej rovnice zistila efektívna aktivačná energia polymerizačného procesu.

Vplyv teploty na polymerizačnú rýchlosť tetravinylsilánu sa prešetril v rozsahu teplôt 60—80 °C pri konštantnej koncentrácii iniciátora. Pracovný postup zostal v podstate nezmenený.

Experimentálne zistené konverzie pri daných polymerizačných podmienkach sú zhrnuté na obr. 6.

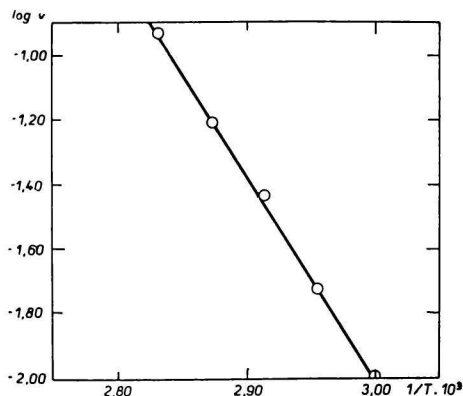
Z lineárnych oblastí konverzných kriviek na obr. 6 možno odčítat konštantnú hodnotu polymerizačnej rýchlosti pre danú teplotu. Zo zistených hodnôt možno určiť priebeh lineárnej závislosti logaritmu celkovej polymerizačnej



Obr. 6. Konverzné krivky pre blokovú polymerizáciu tetravinylsilánu pri rôznych teplotách, iniciovanú 0,3 % dibenzoylperoxydom.

Os úsečiek: čas v min.; os poradnic: konverzia v %.

1. 60 °C; 2. 65 °C; 3. 70 °C; 4. 75 °C; 5. 80 °C.



Obr. 7. Grafické riešenie Arrheniovej rovnice pre polymerizáciu tetravinylsilánu iniciovanú dibenzoylperoxydom.

rýchlosti od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty v zmysle upraveného tvaru Arrheniovej rovnice (obr. 7).

Koeficient k v lineárnom tvare Arrheniovej rovnice sa riešil metódou najmenších štvorcov [45].

Z vypočítaného údaju smernice $k = -6,432$ sa zistila efektívna hodnota aktivačnej energie polymerizácie tetravinylsilánu $E = 29,4$ kcal/mól pri použití dibenzoylperoxydu ako iniciátora.

Ak sa polymerizácia iniciuje dibenzoylperoxydom alebo azozlúčeninami, energia iniciácie je $E_1 = 30$ kcal/mól [40, str. 14, 19], resp. 29,6 kcal/mól [46].

Záverom možno teda usúdiť, že celková aktivačná energia polymerizácie tetravinylsilánu sa približne rovná aktivačnej energii iniciácie.

Súhrn

V práci sa kvantitatívne posudzuje polymerizačná schopnosť tetravinylsilánu za štandardných podmienok na základe sledovania kinetiky radikálového polymerizačného procesu. V oblasti nízkych konverzií do 10 % vzniká rozpustný nezosietený polymér. Experimentálne získané závislosti celkovej polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie monoméru a iniciátora majú lineárny charakter. Za daných experimentálnych podmienok celková polymerizačná rýchlosť tetravinylsilánu vyhovuje vzťahu

$$-d[M]/dt = k [M] [I].$$

Celková aktivačná energia radikálovej polymerizácie $E = 29,4$ kcal/mól, zistená pomocou Arrheniovej rovnice, rovná sa približne aktivačnej energii iniciácie.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАВИНИЛСИЛАНА (I) КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

И. Шимек

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института, Братислава

В работе проведена количественная оценка полимеризационной способности тетравинилсилана в стандартных условиях на основе исследования кинетики радикального полимеризационного процесса. В области низких конверсий до 10 % возникает растворимый не сетообразный полимер. У экспериментально полученных зависимостей общей полимеризационной скорости от концентрации мономера и инициатора прямой линейный характер. При данных экспериментальных условиях общая скорость полимеризации тетравинилсилана соответствует соотношению

$$-d[M]/dt = k \cdot [M] [I].$$

При помощи уравнения Аррениуса определенная общая энергия активации радикальной полимеризации $E = 29,4$ ккал/моль приблизительно равняется энергии активации инициации.

RADIKALPOLYMERISATION DES TETRAVINYLISILANS (I) KINETIK DER POLYMERISATION

I. Šimek

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Polymerisationsfähigkeit des Tetravinylsilans unter Standardbedingungen auf der Grundlage der Untersuchung der Kinetik des Radikalpolymerisationsprozesses quantitativ beurteilt. Im Gebiet niedriger Konversionen bis zu 10 % entsteht ein lösliches nichtvernetztes Polymer. Die experimentell erhaltenen Abhängigkeiten der Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Monomeren und des Initiators weisen einen linearen Charakter auf. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen entspricht die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit des Tetravinylsilans der Beziehung

$$-d[M]/dt = k \cdot [M] \cdot [I].$$

Die unter Zuhilfenahme der Arrhenius-Gleichung festgestellte Gesamtaktivierungsenergie der Radikalpolymerisation $E = 29,4$ kcal/Mol ist annähernd gleich der Aktivierungsenergie der Startreaktion.

LITERATÚRA

1. Petrov A. D., Poljakova A. M. a spolupracovníci, *Dokl. Akad. nauk SSSR* **99**, 785 (1954).
2. Koršak V. V., Poljakova A. M. a spolupracovníci, *Ž. obšč. chim.* **27**, 2445 (1957).
3. Poljakova A. M., Koršak V. V. a spolupracovníci, *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1956**, 879.
4. Petrov A. D., Mironov V. F. a spolupracovníci, *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1958**, 954.
5. Koršak V. V., Poljakova A. M., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **112**, 436 (1957).
6. Koršak V. V., Poljakova A. M., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **119**, 282 (1958).
7. Koršak V. V., Petrov A. D. a spolupracovníci, *Ž. obšč. chim.* **26**, 1609 (1956).
8. Jakovlev B. I., Vinogradova N. V., *Ž. obšč. chim.* **22**, 1469 (1952).
9. Mikulášová D., *Kandidátska dizertačná práca*, 1956. *Habilitačná dizertačná práca* 1959. Chemická fakulta SVŠT, Bratislava.
10. Mikulášová D., Hrivík A., *Chem. zvesti* **11**, 641 (1957).
11. Hrivík A., Mikulášová D., *Chem. zvesti* **11**, 708 (1957).
12. Mikulášová D., Hrivík A., *Chem. zvesti* **11**, 32 (1957).
13. Mikulášová D., Pavlinec J., Šimek I., Hrivík A., *Chem. zvesti* **13**, 228 (1959).
14. Šimek I., Mikulášová D., *Sborník vedeckých prác Chemickej fakulty*, 433. Bratislava 1959.

15. Mixer R. Y., Bailey D. L., *J. Polymer Sci.* **18**, 573 (1953).
16. Scott Ch. E., Price Ch. C., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2670 (1959).
17. Bogomoľnyj B. J., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **1**, 1469 (1959).
18. Natta G., Mazzanti G. a spolupracovníci, *Chim. è Ind.* **40**, 813 (1958).
19. Natta G., Mazzanti G. a spolupracovníci, *J. Polymer Sci.* **31**, 181 (1958).
20. Sommer L. H., Tyler L. J., Whitmore F. C., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2872 (1948).
21. Kotton M. M., *Uspechi chim.* **26**, 1125 (1957).
22. Šimek I., *Chem. zvesti* **14**, 388 (1960).
23. Šimek I., *Kandidátska dizertačná práca*. Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1962.
24. Brit. pat. 641 268; *Chem. Abstr.* 391 i (1951).
25. Swiss J., Arntzen C. E., U. S. pat. 2 595 729 (1952).
26. Kroppa E. L., U. S. pat. 2 388 161 (1946).
27. Pyle J. J., U. S. pat. 2 448 391 (1946).
28. Brit. pat. 616 320 (1946).
29. McKenzie Ch. A., Rust J. B., U. S. pat. 2 438 612 (1948).
30. Clark H. A., U. S. pat. 2 762 717 (1956).
31. Byron M., Vanderbit, *Modern Plastics* **37**, No. 1, 125, 198 (1959).
32. Bjorksten J., Yazger L. L., *Modern Plastics* **29**, No. 11, 124, 188 (1952).
33. Jellinek M. H., Hanson N. D., *Modern Plastics* **35**, No. 1, 178, 180, 274 (1957).
34. Baker W., Grisdale R. O., Winslow F. H., U. S. pat. 2 697 029 (1954).
35. U. S. pat. 2 469 154 (1949).
36. Rosenberg S., Walburn J. a spolupracovníci, *J. Org. Chem.* **22**, 1200 (1957).
37. Petrov A. D., Mironov V. F., Gluchovcev V. G., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1956**, 461.
38. Kanazashi M., *Bull. Chem. Soc. Japan* **20**, 493 (1953).
39. Rafikov S. R., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1953**, 54.
40. Bagdasarjan C. S., *Teoriya radikalnoj polimerizacii*. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1959.
41. Sen J., Basu S., Palit S., *J. Sci. Ind. Res.* **15**, 481 (1956).
42. Gregg R., Mayo F., *Discussions Faraday Soc.* **2**, 328 (1947).
43. Pechoč V., *Vyhodnocování měření a početní úlohy v chemickém inženýrství*, 106. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.
44. Houben J., Weyl P. H., *Methoden der organischen Chemie*, Bd I/2, 331. Georg Thieme, Stuttgart 1959.
45. Felix M., Bláha K., *Matematickostatistické metody v chemickém průmyslu*, 127. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1962.
46. Bagdasarjan C. S., Milutinskaja R. I., *Ž. fiz. chim.* **17**, 420 (1953).

Do redakcie došlo 15. 1. 1963

V revidovanej podobe 27. 5. 1963

Adresa autora:

Inž. Ivan Šimek, Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.