

## Radikálová polymerizácia tetravinylsilánu (II) Kopolymerizácia tetravinylsilánu s metylmetakrylátom

I. ŠIMEK, L. KOMORA

*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava**Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky*

Experimentálny materiál z oblasti polymerizácie tetrasubstituovaných vinylových derivátov kremíka podáva v prevažnej miere kvalitatívny obraz o polymerizačnej spôsobilosti jednotlivých monomérov. V prípade tetravinylsilánu sa prejavila snaha získať kvantitatívne údaje o radikálovej polymerizácii tohto monoméru [1] s cieľom ich využitia pri riešení základných otázok reakčného mechanizmu.

Presnejšie údaje o kopolymerizačnej spôsobilosti tetravinylsilánu sú zatiaľ v literatúre neznáme. Hoci už J. J. Pyle [2] si nárokuje na patentovú ochranu kopolymerizácie tetravinylsilánu s niektorými organickými monomérmi a sovietski autori [3] v rozvinutom výskume polymerizácie nenasýtených kremíkoorganických zlúčenín takisto venujú pozornosť tomuto problému, údaje o kopolymerizácii majú len opisný charakter. Kvantitatívne sa kopolymerizačné charakteristiky zistili pri iných vinylových derivátoch kremíka [4].

S ohľadom na zvláštnosti samotného priebehu radikálovej polymerizácie ukázalo sa užitočným kvantitatívne posúdiť chovanie tetravinylsilánu aj vo vzťahu so známymi monomérmi. V experimentálnom riešení problému sme sa teda pokúsili o kvantitatívne posúdenie kopolymerizačnej spôsobilosti tetravinylsilánu v kombinácii s metylmetakrylátom predovšetkým formou stanovenia kopolymerizačných parametrov pre túto dvojicu monomérov.

Na stanovenie kopolymerizačných parametrov sme použili grafický spôsob [5, 6, str. 98] na základe upraveného integrálneho tvaru kopolymerizačnej rovnice:

$$r_2 = \frac{\log \frac{[B_0]}{[B]} - \frac{1}{p} \log \frac{1-p \frac{[A]}{[B]}}{1-p \frac{[A_0]}{[B_0]}}}{\log \frac{[A_0]}{[A]} + \log \frac{1-p \frac{[A]}{[B]}}{1-p \frac{[A_0]}{[B_0]}}}$$

kde  $[A_0]$ ,  $[B_0]$ ,  $[A]$  a  $[B]$  sú molárne koncentrácie tetravinylsilánu a metylmetakrylátu pri kopolymerizácii vo vsádzke monomérov a nezreagovanej zmesi. Volená hodnota  $p$  sa vypočíta zo vzťahu

$$p = \frac{1 - r_1}{1 - r_2}.$$

Voľba konštant  $p$  sa riadi požiadavkou, aby spätne vypočítané hodnoty pomocných bodov  $r_1$  a  $r_2$  ležali vo vhodnej blízkosti súradníc skutočných kopolymerizačných parametrov. Pomocné body o súradniciach  $r_1$  a  $r_2$  sa určia z analytických údajov molárneho zloženia monomérskej zmesi na začiatku kopolymerizácie a po dosiahnutí žiadaného stupňa konverzie. Grafickým znázornením závislosti  $r_1$  od  $r_2$  pre rôzne molárne zloženie monomérskej zmesi a vhodné hodnoty  $p$  získavame sústavu nezávislých priamok. Plocha ohraničená priesečníkmi určuje pravdepodobnú polohu skutočných kopolymerizačných parametrov  $r_1$  a  $r_2$  pre danú dvojicu monomérov. Rozptyl jednotlivých priesečníkov od strednej hodnoty je mierou chýb stanovenia. Numerický výpočet parametrov sa spresňuje použitím metódy najmenších štvorcov [7—9].

Z takto vypočítaných kopolymerizačných parametrov možno potom podľa vzťahu

$$F_A = \frac{f_A^2(r_1 - 1) + f_A}{f_A^2(r_1 + r_2 - 2) + 2f_A(1 - r_2) + r_2}$$

(kde  $F_A$  a  $f_A$  sú molárne zlomky zložky A v kopolymére a východiskovej zmesi monomérov) zistiť priebeh teoretického kopolymerizačného diagramu [6, str. 95].

## Experimentálna časť

### Použité chemikálie

*Tetravinylsilán*, pripravený Wurtzovou syntézou podľa [11—13];  $n_D^{25} = 1,4615$ ,  $d_4^{20} = 0,800$ , b. v. = 130 °C/740 tor, 66 °C/90 tor, obsah kremíka 20,35 % (v súhlase s literatúrou [10, 13]).

*Dibenzoylperoxyd čistý*, n. p., Lachema, Brno, prečistený podľa S. R. Rafikova [14].

*Metylalkohol p. a.*, Lachema, n. p., Brno.

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

*Metylmetakrylát čistý*, Chemické závody Wilhelma Piecka, n. p., Žilina, stabilizovaný hydrochinónom, prečistený bežným postupom alkalickým prepieraním, destiláciou a predpolymerizáciou.

*Dusík technický*, Technoplyn, n. p., Ostrava, čistený prebublávaním cez alkalický roztok pyrogalolu, koncentrovanú kyselinu sírovú a silikagél.

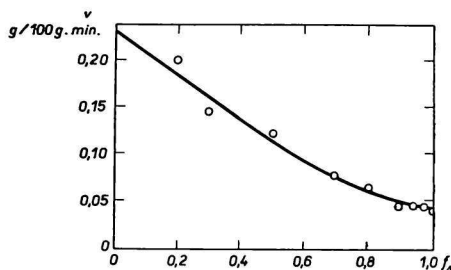
### Pracovný postup

Obidva monoméry s obsahom 0,3 % váh. dibenzoylperoxydu ako iniciátora sa dávkovali z temperovaných KPG mikrobyriet do sklenených ampuliek vo vypočítanom pomere. Objem ampuliek bol asi o 1,5 ml väčší než objem zmesi monomérov. Po vypudení vzduchu prúdom dusíka a po zatavení sa ampulky vložili do Höpplerovho ultratermostatu, kde pri teplote  $70 \pm 0,05$  °C prebiehala vlastná kopolymerizácia. Presnosť polymerizačnej

teploty sa kontrolovala nastaveným Beckmannovým teplomerom s tisícovou stupnicou. Po dosiahnutí žiadaného stupňa konverzie sa po ochladení na  $-10^{\circ}\text{C}$  vzniknutý kopolymér vyzrážal nadbytkom metylalkoholu a kvantitatívne sa izoloval na frite  $\text{S}_3$  s papierovou filtračnou vložkou. Konverzia sa určovala vážkovo po premytí metylalkoholom a sušením pri 2 tor a laboratórnej teplote do konštantnej váhy. Zloženie kopolymérov sa určilo na základe ich analýzy na obsah kremíka podľa modifikovanej metódy Z. Šíra a R. Komersa [15].

### Výsledky

Výsledky orientačných kopolymerizačných pokusov poukazovali na skutočnosť, že celková rýchlosť kopolymerizácie uvedených monomérov plynule klesá so zvyšujúcim obsahom tetravinylsilánu. Prešetrila sa teda celková polymerizačná rýchlosť ako funkcia molárneho zloženia monomérovej vsádzky v celom rozsahu molárnych koncentrácií tetravinylsilánu pri udaných reakčných podmienkach. Na základe konverzných kriviek pre rôzne zloženie zmesi monomérov získaný graf (obr. 1) poskytuje názorný obraz o vplyve koncentrácie tetravinylsilánu na rýchlosť kopolymerizácie.



Obr. 1. Závislosť celkovej rýchlosti kopolymerizácie zmesi tetravinylsilán—metylmetakrylát od jej zloženia.  $f_A$  — molárny zlomok tetravinylsilánu.

Podľa pracovného postupu sa urobili kopolymerizačné pokusy s rôzne zvoleným molárnym zložením monomérovej zmesi v rozmedzí 0,2—0,95 molárneho zlomku tetravinylsilánu pri  $70^{\circ}\text{C}$  a 0,3 % váh. dibenzoylperoxydu ako iniciátora. Po dosiahnutí žiadanej konverzie sa kopolymér izoloval a podrobil sa analýzám na obsah kremíka. Prehľad zvolených, zistených a vypočítaných hodnôt, potrebných na výpočet, je uvedený v tab. 1. Na základe analyticky stanoveného obsahu kremíka v kopolymére sa vypočítali molárne množstvá nezreagovaného monoméru a molárny zlomok tetravinylsilánu v kopolymére.

Dosadením údajov do integrovaného tvaru kopolymerizačnej rovnice pre každý pokus osobitne a pre rôzne zvolené hodnoty  $p$  sa vypočítali súradnice pomocných bodov na priamkach lineárnej závislosti  $r_1$  od  $r_2$ .

Grafickým riešením na obr. 2 bolo už možné určiť hľadanú oblasť priesečníkov všetkých experimentálnych priamok. Získalo sa sedem priamok pretínajúcich sa približne v jednom bode, ktorý udáva najpravdepodobnejšiu hodnotu kopolymerizačných parametrov  $r_1$  a  $r_2$  pre túto dvojicu monomérov.

Skutočné hodnoty kopolymerizačných parametrov sa určili numerickým riešením rovníc

$$\begin{aligned} \Sigma q &= n r_1 - (\Sigma k) \cdot r_2, \\ \Sigma kq &= (\Sigma k) \cdot r_1 - (\Sigma k^2) \cdot r_2, \end{aligned}$$

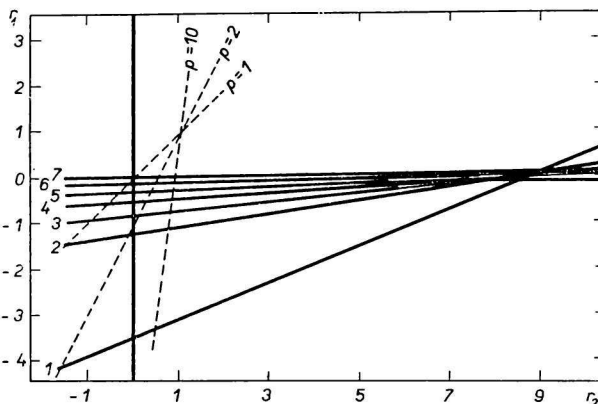
kde  $n$  = počet nezávislých kopolymerizačných pokusov,  
 $k$  = smernica priamky,  
 $q$  = príslušný úsek na osi  $r_1$ .

Tabuľka 1

Monomér			Konverzia %	Monomér		$F_A$
	$f_A$	mól . 10 <sup>-3</sup>		mól . 10 <sup>-3</sup>		
				v kopolymére	nezreagovaný	
TVSi	0,2	5,162	9,33	0,074	5,088	0,029
MMA		20,096		2,432	17,664	
TVSi	0,4	9,066	9,82	0,194	8,872	0,078
MMA		13,647		2,274	11,373	
TVSi	0,5	7,226	9,37	0,177	7,049	0,116
MMA		7,226		1,352	5,874	
TVSi	0,6	8,279	9,75	0,256	8,023	0,165
MMA		5,547		1,296	4,251	
TVSi	0,7	9,274	9,05	0,341	8,933	0,248
MMA		3,966		1,034	2,932	
TVSi	0,8	10,160	9,62	0,522	9,638	0,351
MMA		2,546		0,862	1,678	
TVSi	0,95	11,383	7,22	0,653	10,730	0,710
MMA		0,599		0,266	0,333	

Na ocenenie chyby stanovenia kopolymerizačných parametrov sme použili smerodajnú odchýlku aritmetického priemeru jednotlivých priesečníkov, definovanú vzťahom

$$s(r_1, r_2) = \sqrt{\frac{\Delta_i^2(r_1, r_2)}{n(n-1)}}$$



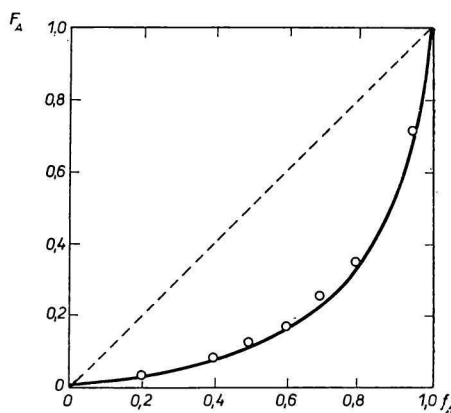
Obr. 2. Stanovenie kopolymerizačných parametrov pre kopolymerizáciu tetravinylsilánu s metylmetakrylátom podľa integrovaného tvaru kopolymerizačnej rovnice. 1.  $f_A = 0,2$ ; 2.  $f_A = 0,4$ ; 3.  $f_A = 0,5$ ; 4.  $f_A = 0,6$ ; 5.  $f_A = 0,7$ ; 6.  $f_A = 0,8$ ; 7.  $f_A = 0,95$ .

Na základe uvedeného vzťahu vypočítané stredné chyby stanovenia kopolymerizačných parametrov sú pomerne nízke.

Kopolymerizačné parametre monomérovej dvojice tetravinylsilán—metylmetakrylát teda sú:

$$r_1 = 0,133 \pm 0,006; \quad r_2 = 8,87 \pm 0,07.$$

Zo stanovených kopolymerizačných parametrov sa vypočítal priebeh teoretického kopolymerizačného diagramu (obr. 3).



Obr. 3. Kopolymerizačný diagram pre dvojicu monomérov tetravinylsilán—metylmetakrylát.

$F_A$  — molárny zlomok tetravinylsilánu v kopolymére;  $f_A$  — molárny zlomok tetravinylsilánu v počiatočnej zmesi monomérov.

Vypočítaný priebeh funkcie  $F_A = f(f_A)$  veľmi dobre súhlasí s experimentálne zistenými hodnotami.

### Diskusia

Experimentálne výsledky potvrdzujú skutočnosť, že pri radikálovej kopolymerizácii s metylmetakrylátom sa tetravinylsilán aktívne zúčastňuje na rastovom procese. Celková polymerizačná rýchlosť metylmetakrylátu sa však so zvyšujúcim obsahom silánovej zložky pri kopolymerizácii značne a plynule znižuje, pričom úbytok rýchlosti je až do oblasti vysokých koncentrácií tetravinylsilánu takmer konštantný.

Grafické riešenie dáva už dosť presný obraz o vzťahoch medzi obidvoma monomérmi. Z hodnôt kopolymerizačných parametrov  $r_1 = 0,133 \pm 0,006$  a  $r_2 = 8,87 \pm 0,07$  možno posúdiť relatívnu reaktivitu obidvoch monomérov. Polymérny radikál zakončený metylmetakrylátovou koncovou skupinou približne deväťkrát neochotnejšie sa zúčastňuje na rastovej reakcii s tetravinylsilánom než s vlastným monomérom. Na druhej strane polymérny radikál zakončený tetravinylsilánovou štruktúrnou jednotkou uprednostňuje v pomere 7,5 k rastovú reakciu s monomérnym metylmetakrylátom v porovnaní s rýchlosťou rastu samotného tetravinylsilánu. Zníženie celkovej polymerizačnej rýchlosti metylmetakrylátu spôsobené vplyvom tetravinylsilánu možno pripísať nižšej reaktivite polymérneho radikálu s tetravinylsilánovou koncovou skupinou. Z uvedenej úvahy vyplýva, že v priebehu kopolymerizácie sa vznikajúci kopolymér v súhlase s teoretickým kopolymerizačným diagramom prednostne obohacuje relatívne reaktívnejšou zložkou — metylmetakrylátom.

### Súhrn

Sledovala sa kopolymerizácia tetravinylsilánu s metylmetakrylátom. Celková rýchlosť kopolymerizácie je nepriamo úmerná koncentrácii silánovej zložky. Za pomoci integrovaného tvaru kopolymerizačnej rovnice sa na základe analýzy kopolymérov zistili kopolymerizačné parametre dvojice tetravinylsilán—metylmetakrylát:

$$r_1 = 0,133 \pm 0,006; \quad r_2 = 8,87 \pm 0,07.$$

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАВИНИЛСИЛАНА (II)  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАВИНИЛСИЛАНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

И. Шимек, Л. Комора

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Исследовательский институт петрохимии, Новаки

В работе наблюдалось за сополимеризацией тетравинилсилана с метилметакрилатом. Общая скорость сополимеризации обратно пропорциональна концентрации силового компонента. При помощи интегрированной формы уравнения сополимеризации определены на основании анализа сополимеров параметры сополимеризации пары тетравинилсилан—метилметакрилат:

$$r_1 = 0,133 \pm 0,006; \quad r_2 = 8,87 \pm 0,07.$$

RADIKALPOLYMERISATION VON TETRAVINYLSILAN (II)  
KOPOLYMERISATION VON TETRAVINYLSILAN  
MIT METHYLMETHACRYLAT

I. Šimek, L. Komora

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kopolymerisation von Tetravinylsilan mit Methylmethacrylat untersucht. Die Gesamtgeschwindigkeit der Kopolymerisation ist der Konzentration der Silankomponente indirekt proportional. Mit Hilfe der integrierten Form der Kopolymerisationsgleichung wurden auf Grund der Analyse von Kopolymeren die Kopolymerisationsparameter des Paares Tetravinylsilan—Methylmethacrylat ermittelt:

$$r_1 = 0,133 \pm 0,006; \quad r_2 = 8,87 \pm 0,07.$$

## LITERATÚRA

1. Šimek I., *Chem. zvesti* **17**, 640 (1963).
2. Pyle J. J., U. S. pat. 2 448 391 (1948).
3. Poljakova A. M., Koršak V. V., Sacharova A. A., Petrov A. D., Mironov V. F., Nikišin G. J., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1956**, 979.
4. Scott C. E., Price C. C., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2670 (1959).
5. Mayo F. R., Lewis F. M., *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944).
6. Veselý K., *Polyreakce*. Státní nakladatelství technické literatury, 95. Praha 1955.
7. Felix M., Bláha K., *Matematickostatistické metody v chemickém průmyslu*, 126. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1962.

8. Pechoč V., *Vyhodnocování měření a početní metody v chemickém inženýrství*, 10č. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1962.
9. Milne W. E., *Numerical Calculus*, 393. University Press Princeton, New Jersey 1949.
10. Petrov A. D., Mironov V. F., Ğluhovcev V. G., *Izv. Akad. nauk SSSR*, otd. chim. nauk **1956**, 461.
11. Kanazashi M., *Bull. Chem. Soc. Japan* **26**, 493 (1953).
12. Šimek I., *Chem. zvesti* (v tlači).
13. Rosenberg S. D., Walburn J. J., Stankovich T. D., Balint A. E., Ramsden H. E., *J. Org. Chem.* **22**, 1200 (1957).
14. Rafikov S. R., *Izv. Akad. nauk SSSR*, otd. chim. nauk **1953**, 54.
15. Šír Z., Komers R., *Chem. listy* **50**, 88 (1956).

Do redakcie došlo 15. 5. 1963

*Adresa autora:*

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

*Inž. Ladislav Komora, Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.*