

УДК 66.095.26+678.745

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЛЛИЛСИЛАНОВ

*Юн Бокен, Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин,
Л. С. Полак, Т. И. Чернышева*

Диаллил- и триаллилсиланы полимеризуются в растворимые полимеры в присутствии органических перекисей, систем Циглера и под действием радиации [1—5]. В настоящей работе изучались некоторые кинетические закономерности радиационной полимеризации полифункциональных аллилсиланов на примере диэтилдиаллилсилана (ДЭДАС).

На рис. 1 представлены дилатометрические кривые усадки в зависимости от дозы облучения для этил-, метил-, фенилдиаллилгидридсиланов и диэтил-, диметил- и метилфенилдиаллилсиланов. Как видно из рисунка, диаллилгидридсиланы полимеризуются быстрее, чем диаллилсиланы, причем скорость полимеризации уменьшается в следующем ряду:

$\text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5$.

Зависимости выхода полимера и усадки системы при полимеризации ДЭДАС в массе изображаются кривыми рис. 2. Вплоть до 60% выход полимера линейно зависит от времени облучения. Это, по-видимому, объясняется участием полимерных молекул в реакции. Остаточная ненасыщенность полимеров, полученных радиационной полимеризацией в массе, составляет 30% от ненасыщенности мономера. Поэтому образующийся полимер, благодаря наличию в нем аллильных группировок, может также участвовать в реакции. В результате этого можно ожидать, что будет образовываться сильно разветвленный полимер, который по своим свойствам будет существенно отличаться от линейного полимера того же молекулярного веса. Ранее нами было показано, что полимеры, полученные радиационной полимеризацией полифункциональных аллилсиланов, имеют низкую характеристическую вязкость [5]. Определение молекулярных весов этих полимеров методом светорассеяния показало,

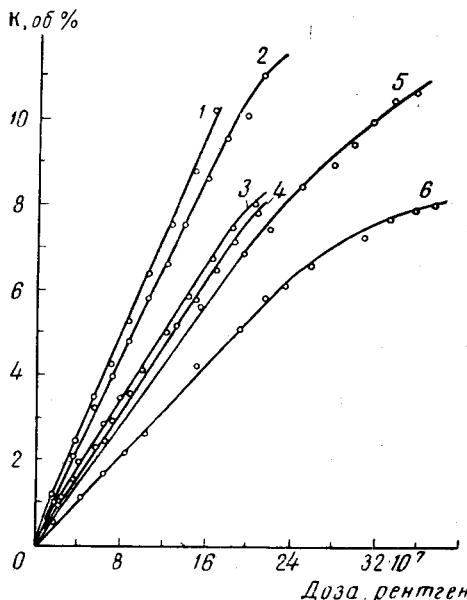


Рис. 1. Зависимость усадки системы от дозы облучения ($t = 25^\circ$, $I = 350$ рентген/сек):

1 — этилдиаллилсилан, 2 — метилдиаллилсилан, 3 — фенилдиаллилсилан, 4 — диэтилдиаллилсилан, 5 — диметилдиаллилсилан, 6 — фенилметилдиаллилсилан

что все они имеют молекулярный вес порядка 10^6 . Такое несоответствие

вязкостных свойств с размерами макромолекул может быть объяснено особой структурой полимера в растворе. Наиболее вероятным нам кажется образование в процессе радиационной полимеризации растворимого микрогеля [6]. Рассматривая зависимость выхода полимера от времени полимеризации, отметим, что при глубинах превращения, превышающих 60 %, скорость реакции заметно увеличивается и после 90 %-ного выхода наблюдается запределивание кривой. Это автоускорение совпадает с образованием нерастворимого геля во всем объеме. Было изучено также влияние растворителей на скорость конверсии при различных молярных долях мономера (рис. 3). Все исследованные растворители увеличивали скорость конверсии по сравнению со скоростью конверсии в массе. Эффективность растворителей падает в следующем ряду: *n*-пропиловый спирт > > циклогексан > метанол > бензол > то-

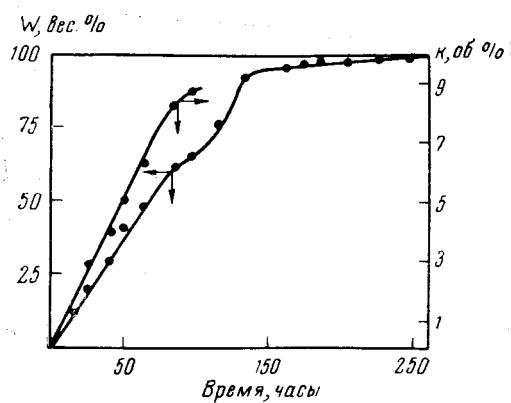


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода полимера и усадки ДЭДАС при полимеризации ($t = 50^\circ$, $I = 700$ рентген/сек)

Рис. 3. Влияние растворителей на скорость конверсии ($t = 50^\circ$, $I = 700$ рентген/сек):

1 — *n*-пропиловый спирт, 2 — циклогексан, 3 — метанол ($I = 490$ рентген/сек), 4 — бензол, 5 — толуол

луол. Известно [7], что влияние растворителей для случая радиационной полимеризации аллильных мономеров, когда нет передачи цепи, описывается уравнением:

$$c_s/c_m = 1 + \frac{G_{R^s} \cdot e_s}{G_{R^m} \cdot e_m} \frac{1-m}{m}, \quad (1)$$

где G_{R^s} и G_{R^m} — радиационнохимические выходы радикалов из растворителя и мономера, c_s и c_m — скорость конверсии мономера при полимеризации в растворителе и массе, а e_s и e_m — число электронов в молекуле растворителя и мономера, m — молярная доля мономера в растворе. Как видно из рисунка, экспериментально найденная кривая не соответствует кривой, рассчитанной по уравнению. Это может быть обусловлено тем, что механизм полимеризации диаллилсиланов отличается от механизма полимеризации обычных аллильных мономеров, для которых уравнение (1) справедливо. Скорость реакции при 25° прямо пропорциональна мощности дозы при полимеризации в массе и растворителях (ацетон, циклогексан). Для radicalной полимеризации аллилсиланов (в присутствии перекиси третичного бутила) показано, что первый порядок по концентрации инициатора является результатом отрыва α -метиленового атома водорода аллильной группировки [1]. Возможно, что и в случае радиационной полимеризации обрыв цепи происходит главным образом на мономере.

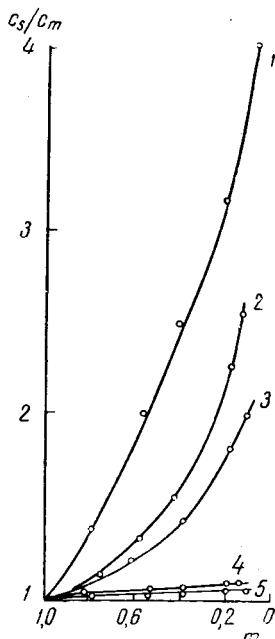


Рис. 3

Однако при 120° скорость реакции пропорциональна $I^{0.74}$, что указывает на смешанный характер этой реакции (мономолекулярный — бимолекулярный обрыв цепи).

Изучение влияния температуры на скорость полимеризации показало, что в интервале температур от 0 до 120° она подчиняется уравнению Аррениуса ($E = 2,5$ ккал/моль) при полимеризации в массе и в растворителях (циклогексан, эфир и триэтиламин). При температурах -196 и -78° наблюдается излом на графике Аррениуса. Анализ остаточной ненасыщенности продуктов, полученных при этих температурах, показал, что она практически совпадает с ненасыщенностью мономера (аллильные группировки не участвуют в реакции), т. е. образование олигомерных продуктов происходит за счет рекомбинации радикалов, образующихся при действии излучения на аллилсиланы.

Таким образом, из изложенного выше можно сделать предположение, что радиационная полимеризация полифункциональных аллилсиланов происходит по свободнорадикальному механизму с малой длиной кинетической цепи (радиационнохимический выход исчезновения мономера $G_{(-m)} = 25$ моль / 100 эв). Высокомолекулярный полимер получается за счет инициирования боковых цепей через остаточные двойные связи полимера и в меньшей степени за счет рекомбинационных актов, в результате чего образуется полимер, имеющий структуру растворимого микротеля.

Экспериментальная часть

Зависимость усадки системы (K) при радиационной полимеризации различных диаллилсиланов от дозы облучения (D) определяли в дилатометрах объемом 2,5 мл и ценой деления 0,01 мл при 25° и мощности дозы 350 рад/сек. Усадку ДЭДАС при мощности дозы 700 рентген/сек и 50° определяли в дилатометре с ценой деления 0,005 мл. Влияние растворителей определяли сравнением выхода полимера в присутствии растворителя с выходом полимера при полимеризации в массе при одной и той же дозе облучения. Порядок по мощности дозы и энергию активации рассчитывали по скорости конверсии мономера на начальном участке полимеризации (до 15%-ного выхода).

Выводы

Изучено влияние растворителей, мощности дозы и температуры на радиационную полимеризацию диэтилдиаллилсилана.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
24 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Mikulasova, A. Hrivik, Chem. zvesti, 11, 641, 1957.
2. G. S. Marvel, R. G. Woolford, J. Organ. Chem., 25, 1641, 1960.
3. G. B. Butler, R. W. Stacman, J. Organ. Chem., 25, 1643, 1960.
4. D. S. Trifan, S. S. Hoglen, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2021, 1961.
5. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева,
Высокомолек. соед., 6, 2002, 1964; Изв. АН СССР, Серия химич., 1964, 2072.
6. W. O. Baker, Industr. and Engng. Chem., 41, 511, 1949.
7. С. А. Долматов, Диссертация, 1964.

RADIATION INDUCED POLYMERIZATION OF POLYFUNKTIONAL ALLYLSILANES

*Yun Boken, L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, L. S. Polak,
T. I. Chernysheva*

Summary

It were studied some kinetic features of radiation induced polymerization of diallylsilanes on example of polymerization of diethyldiallylsilane in block. It were determined the reaction order on the doze rate, activation energy and the solvents effects for the reaction.