

УДК 541(64+127):547.39

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ α -СПИРТОВ И МЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ**

***К. А. Андрианов, Д. В. Ктоян, А. К. Дабагова,
Э. В. Прут, Н. Ф. Кедрина***

Изучены кинетические закономерности радикальной полимеризации кремнийсодержащих эфиров, различающихся характером заместителей у атома кремния: (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисилана (ММД) и (метакрилоксиметил)метилгентаметилтрисилоксана (ММТ). Полимеризацию осуществляли в среде толуола в присутствии перекиси бензоила при температурах 50–90°. Показано, что реакция характеризуется первым порядком относительно мономера. Порядок реакции по инициатору 0,5 в случае ММТ и 0,4 в случае ММД. Рассчитана эффективная энергия активации реакции, равная 10 ± 2 ккал/моль. Предложен механизм полимеризации ММД, предполагающий реакцию передачи цепи через мономер. Найдены различия в кинетических параметрах реакций полимеризации метакрилоксиметильных производных кремния и метилметакрилата. Высказано предположение, что эти различия связаны с влиянием стерического фактора в реакции обрыва, обусловленного наличием силоксигрупп в боковой цепи кремнийсодержащего полимера.

Известно, что метакрилоксиметилпроизводные кремния более реакционноспособны в радикальной полимеризации, чем винил- и аллилсилины [1]. В связи с этим кремнийорганические метакрилатные соединения могут быть использованы для получения кремнийсодержащих полимеров с органическими главными цепями молекул и при модификации карбоцепных полимеров. Определенный интерес представляют соединения с реакционноспособными группировками у атома кремния, так как на основании этих мономеров можно получить разветвленные, лестничные и пространственно сплитые полимеры.

Задача настоящей работы состояла в исследовании общих кинетических закономерностей радикальной полимеризации двух кремнийсодержащих эфиров, различающихся характером заместителей у атома кремния: (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисилана (ММД)



и (метакрилоксиметил)метилгентаметилтрисилоксана (ММТ)



Проводя сравнение кинетических параметров полимеризации этих мономеров между собой и с величинами, полученными для метилметакрилата (ММА), можно сделать вывод о влиянии кремнийсодержащих группировок и природы заместителей при атоме кремния на механизм полимеризации.

Полимеризацию ММД и ММТ проводили в среде толуола в присутствии инициатора — перекиси бензоила (ПБ) ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при температурах 50–90°). Исходные ММД и ММТ синтезированы по методике [2]. ММД т. кип. 66–70°/2 тор, n_D^{20} 1,4260, ММТ т. кип. 89–92°/2 тор, n_D^{20} 1,4150. Степень чистоты мономеров

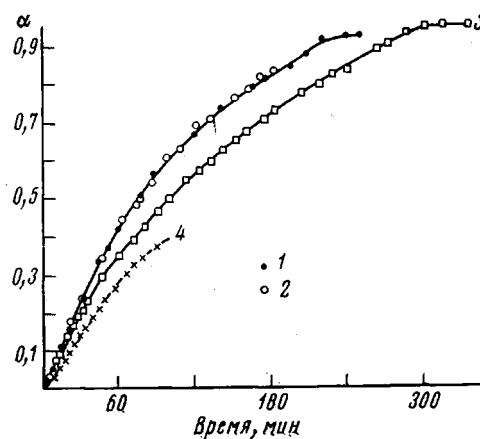


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММД (1), ММТ (2, 3), ММА (4) в толуоле при 80° (α – степень превращения); $[ПБ]_0=1, 2, 4-2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $3-2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M]_0=0,96$ моль/л

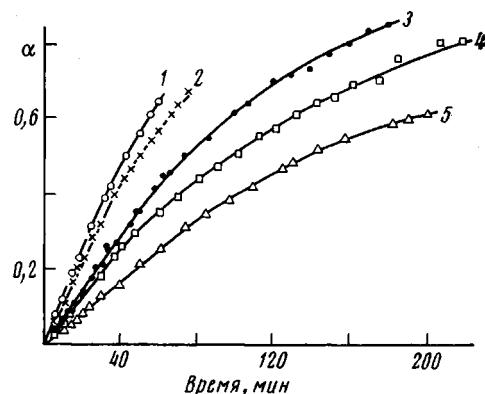


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММТ при различных концентрациях инициатора:

$[ПБ]_0=9,3 \cdot 10^{-3}$ (1); $6,8 \cdot 10^{-3}$ (2); $2,8 \cdot 10^{-3}$ (3); $2,5 \cdot 10^{-3}$ (4); $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л (5). $[M]_0=0,96$ моль/л. Полимеризация в среде толуола при 80°

определяли хроматографически: хроматограф ЛХМ-8МА-3, неподвижная фаза – силикагель ДС-550, пропитанный 15%-ным силанизированным ДМЦС, на хроматоне N-AW; температура колонки 180°, температура в испарителе 250°. Степень чистоты мономеров – 98–99%. Очистку ММА проводили по методике [3], чистоту ММА контролировали хроматографически; неподвижная фаза ПЭГ 6000, 100°. Степень чистоты ММА – 99,8%. ПБ очищали по методике [3]. Чистота ПБ, определенная по методу Германа и Гелиссена, составляет 99%. Полимеризацию осуществляли в запаянных стеклянных дилатометрах объемом 4–6 мл; цена деления градуированной капиллярной трубки 0,01 см³. Дегазацию, заполнение и запаивание стеклянных дилатометров проводили на вакуумной установке при остаточном давлении $8 \cdot 10^{-3}$ тор. Дилатометры нагревали в термостате У-10, точность регулирования температуры $\pm 0,1$ °. Коэффициенты контракции, определенные гравиметрическим методом, равны 0,11 для ММД и 0,08 для ММТ. Полученные полимеры очищали путем переосаждения абсолютным метанолом из раствора в толуоле и сушили до постоянного веса при вакуумировании.

При полимеризации ММТ получен высокомолекулярный каучукообразный полимер (ПММТ). $\bar{M}_w=2,6 \cdot 10^5$ при $[ПБ]=2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $3,6 \cdot 10^6$ при $[ПБ]=9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Молекулярную массу ПММТ определяли методом светорассеяния в растворе хлороформа. Данные элементного анализа ПММТ свидетельствуют о соответствии структуры звена макромолекулы структуре мономера.

Найдено, %: С 44,51; Н 8,50; Si 26,47. $(C_{12}H_{28}O_4Si_3)_n$. Вычислено, %: С 44,97; Н 8,80; Si 26,39.

Этот вывод подтверждают также данные ИК-спектроскопии. ИК-спектры растворов ПММТ в четыреххлористом углероде снимали на приборе UR-20. В ИК-спектре ПММТ отсутствует полоса валентных колебаний двойных связей ($v_{C=C} 1642$ см⁻¹); остальные характерные полосы ($v_{Si-CH_3} 1250-1265$ см⁻¹, $v_{C=O} 1727$ см⁻¹, $v_{Si-O-Si} 1075$ см⁻¹) в спектрах мономера и полимера идентичны.

Молекулярную массу поли(метакрилоксиметил)метилдиэтоксисилана (ПММД) не измеряли, так как полимер теряет растворимость при выделении из реакционной системы. Элементный анализ ПММД показал различие в составе полимера и мономера.

Найдено, %: С 50,01; Н 8,71; Si 13,35. $(C_{10}H_{20}O_4Si)_n$. Вычислено, %: С 51,71; Н 8,67; Si 12,05.

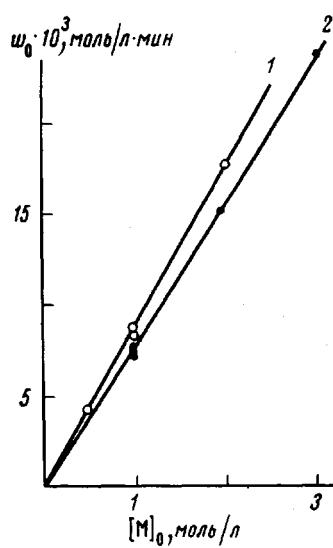


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от исходной концентрации мономера: ММТ (1) и ММД (2). Полимеризация в среде толуола при 80°. $[ПБ]_0 = 2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации от исходной концентрации инициатора в логарифмических координатах ММТ (1), ММД (2), $[M]_0 = 0,96$ моль/л

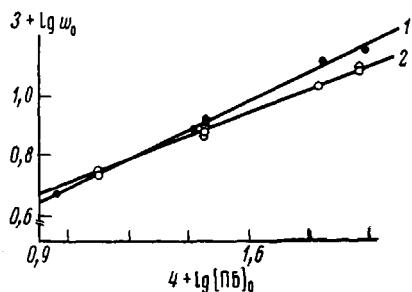


Рис. 4

В ИК-спектрах, полученных для порошкообразного ПММД, как и в случае ПММТ, отсутствует полоса $\nu_{C=C} 1642 \text{ см}^{-1}$. Помимо этого, наблюдается новая широкая полоса (3450 см^{-1}), соответствующая валентным колебаниям связанного гидроксила. В спектре мономера эта полоса отсутствует. Таким образом, потеря растворимости полимера, различие в элементном составе и ИК-спектрах полимера и мономера свидетельствуют о сопутствующих реакциях, которые могут протекать как в ходе полимеризации, так и после ее завершения. Наиболее вероятны реакции гидролиза алcoxильных групп.

Кинетические кривые, иллюстрирующие ход радикальной полимеризации ММД и ММТ до глубоких стадий реакции, представлены на рис. 1. Для сравнения приведена кинетическая кривая полимеризации ММА в тех же условиях. Характер кинетических кривых свидетельствует о том, что радикальная полимеризация ММД и ММТ, как и ММА, идет практически до полного исчерпания мономера. Индукционный период отсутствует. Скорость полимеризации кремнийсодержащих эфиров несколько выше скорости полимеризации ММА в тех же условиях. При этом порядок реакции относительно мономера (по ходу кинетической кривой) вплоть до глубины превращения 80–90% сохраняется постоянным и равным 1. Тот же характер имеют кинетические кривые, полученные при различных концентрациях инициатора. На рис. 2 приведены кинетические кривые для ММТ. Сравнение значений начальных скоростей полимеризации при различных концентрациях мономера (рис. 3) указывает на первый порядок реакции относительно мономера.

Зависимость начальной скорости полимеризации от исходной концентрации инициатора (рис. 4) различна для ММТ и ММД. Если для ММТ получен обычный для радикальной полимеризации порядок относительно инициатора, равный 0,5, то для ММД обнаружен более низкий порядок –0,4. Низкое значение порядка реакции по инициатору (0,4) указывает на тот факт, что механизм полимеризации этого мономера отличается от механизма полимеризации ММТ.

Учитывая соответствие кинетических параметров полимеризации ММТ типичным характеристикам радикальной полимеризации, для описания механизма полимеризации ММТ можно предложить обычную кинетиче-

скую схему [4]. Среднее значение $k_{\text{аф}} = k_p \cdot k_i^{1/2} / k_0^{1/2} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 80° .

Для оценки реакционной способности двойной связи кремнийсодержащего эфира проводили сополимеризацию ММТ с ММА. Реакцию осуществляли в блоке при 80° , $[\text{ПБ}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Данные о составе сополимера, полученные методом элементного анализа, приведены на рис. 5. Расчет констант сополимеризации на основании данных рис. 5 по методу Файнемана – Росса [5] привел к значениям: $r_1 = 0,94 \pm 0,2$; $r_2 = 0,84 \pm 0,1$. Близкие к единице значения констант сополимеризации ($r_1 = 0,93 \pm 0,1$ и $r_2 = 1,13 \pm 0,1$) для системы ММА – (метакрилоксиметил)пентаметилдисилоксан получены в работе [6]. Таким образом, ни присутствие атома кремния в γ -положении по отношению к двойной связи, ни наличие больших по объему метилсилоксигрупп в молекулах ММТ не оказывают заметного влияния на реакционную способность двойной связи метакрилатных группировок. Последний вывод согласуется с данными работы [7], свидетельствующими о постоянстве значений констант роста в ряду n -алкилметакрилатов, отличающихся размером алкильного радикала. Более существенно влияние объемных группировок в реакциях взаимодействия растущих радикалов. В том же ряду алкилметакрилатов [7] наблюдали уменьшение величины констант бимолекулярного обрыва

с ростом длины n -алкильного радикала. Сравним значения k_p/k_0 для ММТ с известными значениями для ММА: для ММТ $k_p/k_0^{1/2}$ нашли из значения $k_{\text{аф}}$, положив $k_i = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ [8]; $k_p/k_0^{1/2} = 0,4$. Для ММА $k_p/k_0^{1/2}$, равное 0,17, рассчитано по уравнению: $k_p/k_0^{1/2} = 85 e^{-4500/RT}$ [9]. Как видно, значение $k_p/k_0^{1/2}$ для мономера с силоксановой боковой цепью выше. Значения k_p для ММА и ММТ, по-видимому, близки, о чем можно судить по данным о сополимеризации. Следовательно, можно полагать, что различие величин $k_p/k_0^{1/2}$ связано с уменьшением константы обрыва в случае ММТ. Таким образом, наличие объемных метилсилоксигрупп в молекулах кремнийсодержащих мономеров, по-видимому, приводит к появлению стерических затруднений в реакции обрыва при радикальной полимеризации.

Как отмечали выше, механизм полимеризации ММД, содержащего лабильные этоксигруппы у атома кремния, отличается от механизма полимеризации ММТ. Низкое значение порядка реакции по инициатору (0,4) указывает на сложный характер протекающих реакций. Снижение порядка реакции по инициатору, наблюдавшееся в некоторых системах [10], обычно связывают с большим влиянием реакций обрыва с участием первичных радикалов. Однако следствием подобных реакций является увеличение порядка реакции относительно мономера. Первый порядок реакции по мономеру в случае ММД противоречит такому механизму. При анализе механизма полимеризации ММД следует учесть наличие этоксигрупп у атома кремния, активных в некоторых радикальных реакциях. Так, при исследовании радикальной полимеризации винилэтоксисиланов обнаружено [11], что этоксильная группа, связанная с атомом Si, способна принимать участие в реакции передачи за счет подвижного водорода метиленового остат-

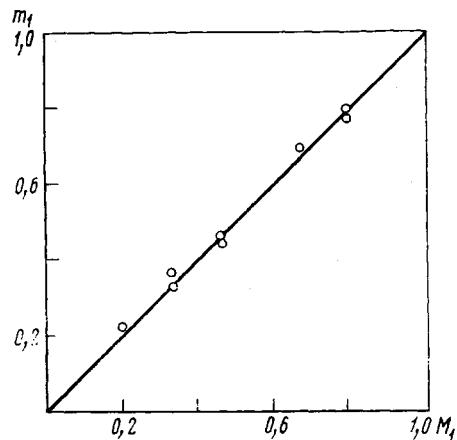
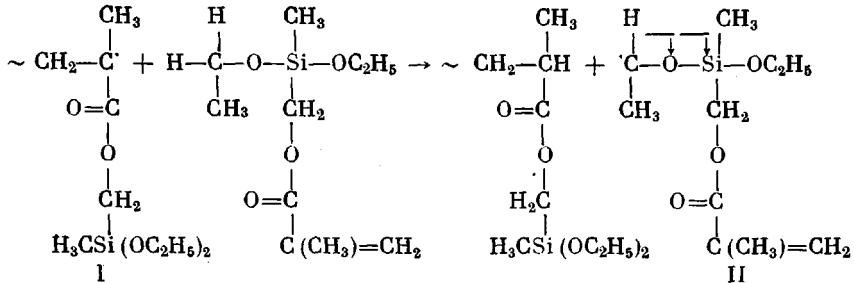


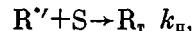
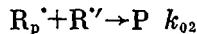
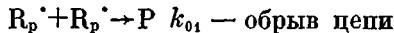
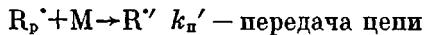
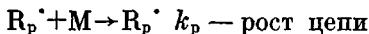
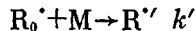
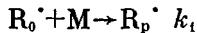
Рис. 5. Зависимость состава сополимера ММТ(M_1) с MMA от состава смеси мономеров. 80° ; $[\text{ПБ}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

ка. Возможная схема реакции следующая:



Следствием этой реакции может быть образование разветвленных и пространственно спицовых полимерных структур. Реакция может протекать, очевидно, с участием первичных и растущих радикалов и этоксигрупп как мономерных, так и полимерных молекул. Радикал структуры II, образующийся при передаче цепи по схеме реакции, по-видимому, менее активен, по сравнению с метакрилатным радикалом структуры I из-за смещения электронной плотности к атому кремния. Это предположение согласуется с низкой реакционной способностью в радикальной полимеризации винилоксиалкооксисилианов [12].

Рассмотрим кинетическую схему полимеризации ММД, учитывающую наличие передачи цепи через мономер по приведенной выше реакции:



где I — инициатор, R_0^\cdot — первичный радикал, R_p^\cdot — растущий радикал, R'' — радикал II, продукт реакции передачи цепи через мономер, M — мономер, P — полимер, S — растворитель, R_t — продукт взаимодействия R'' с растворителем.

Для упрощения кинетической схемы приняты следующие допущения: не учитывали реакцию передачи цепи с участием этоксильных групп полимерных молекул, поскольку в дальнейшем рассматривали кинетические данные для начальных стадий процесса. Роль реакций с участием полимерных молекул в этих условиях мала. Основываясь на предположении о низкой реакционной способности радикалов R'' , не учитывали реакции роста и рекомбинации этих радикалов. Система дифференциальных уравнений, соответствующая кинетической схеме, имеет вид

$$\frac{d[R_0^\cdot]}{dt} = k_a[I] - k_1[R_0^\cdot][M] - k'[R_0^\cdot][M] \quad (1)$$

$$\frac{d[R_p^\cdot]}{dt} = k_1[R_0^\cdot][M] - k_{01}[R_p^\cdot]^2 - k_{02}[R_p^\cdot][R''] - k_{a'}[R_p^\cdot][M] \quad (2)$$

$$\frac{d[R'']}{dt} = k'[R_0^\cdot][M] - k_{02}[R_p^\cdot][R''] - k_{a''}[S][R''] + k_{a'}[R_p^\cdot][M] \quad (3)$$

Находя из уравнений (1) и (3) в предположении квазистационарности значения R_0^\cdot и R'' и подставляя их в уравнение (2), после преобразований

получим выражение

$$[R_p \cdot]^3 + \left\{ \frac{k_n[S]}{k_{02}} + \frac{k_n'[M]}{k_{01}} \right\} [R_p \cdot]^2 + \left\{ \frac{k_n' k_n [S][M]}{k_{01} k_{02}} + \frac{k_n(k' - k_1)}{k_{01}(k' + k_1)} [I] \right\} [R_p \cdot] - \frac{k_1}{k_1 + k'} \cdot \frac{k_n \cdot k_n'}{k_{01} \cdot k_{02}} [I][S] = 0 \quad (4)$$

Анализ уравнения (4) возможен при условии $k_n' = 0$, т. е. в предположении, что вклад реакции передачи цепи через мономер с участием растворящих радикалов незначителен. В этом случае уравнение (4) принимает вид

$$[R_p \cdot]^3 + \frac{k_n}{k_{02}} [S][R_p \cdot]^2 - \frac{k_1 - k'}{k_1 + k'} \cdot \frac{k_n}{k_{01}} [I][R_p \cdot] - \frac{k_1}{k_1 + k'} \cdot \frac{k_n \cdot k}{k_{01} \cdot k_{02}} [I][S] = 0 \quad (5)$$

Анализируя уравнение (5), где $[R_p \cdot] = \frac{w_0}{k_p[M]_0}$, из экспериментальных

данных получим $k' = 0,9k_1$. Это означает, что скорости реакций взаимодействия первичных радикалов с двойной связью и подвижным атомом водорода мономера близки.

Решение уравнения (5) методом последовательных приближений показывает, что второй и третий члены уравнения малы. Пренебрегая ими, получаем следующее выражение для скорости полимеризации:

$$w_0 = k_p \left(\frac{k_1}{k_1 + k'} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_n}{k_{01}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_n}{k_{02}} \right)^{\frac{1}{2}} [S]_0^{\frac{1}{2}} [I]_0^{\frac{1}{2}} [M]_0 \quad (6)$$

Таким образом, более низкое значение порядка реакции по инициатору в случае ММД можно объяснить, предполагая реакцию передачи цепи через мономер с образованием менее реакционноспособного радикала.

Из уравнения (5) оценили величину $k_p/k_0^{1/2}$, положив $k_n = 3,31 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ [8]. $k_p/k_0^{1/2} = 0,9$, что, как и в случае ММТ, выше значения, найденного для ММА. Таким образом, наличие стерических затруднений при реакции обрыва, по-видимому, является общим для изучаемых мономеров.

Вывод о затрудненной реакции обрыва при взаимодействии радикалов кремнийсодержащих эфиров метакриловой кислоты находит подтверждение в данных об энергии активации полимеризации ММТ и ММД (рис. 6). Значение эффективной энергии активации, рассчитанное по методу наименьших квадратов из данных рис. 6, составляет 10 ± 2 ккал/моль для обоих мономеров. Эта величина почти в два раза ниже известной для ММА. Уменьшение энергии активации, очевидно, связано с повышением энергии активации обрыва. Однако не исключена возможность, что помимо этого фактора столь резкое снижение энергии активации связано также с увеличением скорости распада инициатора в присутствии эфирных группировок мономера [13].

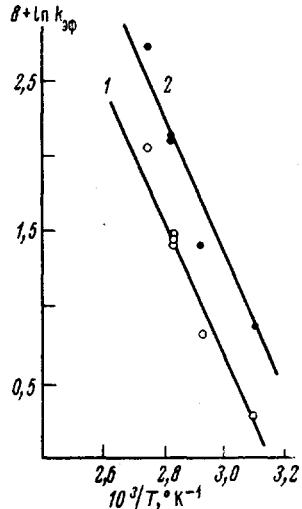


Рис. 6. Зависимость $\ln k_\phi$ от обратной температуры: ММД (1), ММТ (2); $[ПВ]_0 = 2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[M]_0 = 0,96$ моль/л

Используя данные рис. 6, из зависимости $k_{\text{эф}} = k_{\text{эф}}^{(0)} e^{-E_{\text{эф}}/RT}$ оценили значения $k_{\text{эф}}^{(0)}$. В случае ММД $k_{\text{эф}}^{(0)} = 2,5 \cdot 10^3$, ММТ — $4,5 \cdot 10^3$.

Рассмотрение всей совокупности экспериментальных данных свидетельствует о том, что наиболее характерные особенности кинетики полимеризации (метакрилоксиметил)производных кремния связаны со стерическим влиянием силоксигрупп в боковой цепи мономера и наличием реакционноспособных группировок у атома кремния.

Институт химической
физики АН СССР
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Н. С. Легнов, А. К. Дабагова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 458.
2. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, Докл. АН СССР, 119, 1149, 1958.
3. Общий практикум органической химии, под ред. А. Н. Коста, «Мир», 1965.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 13.
5. M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
6. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., 25, 115, 1957.
7. G. M. Barnett, P. Evans, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 49, 1105, 1953.
8. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971, стр. 11.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 118.
10. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 16.
11. R. J. Mixer, D. L. Baily, J. Polymer Sci., 18, 573, 1955.
12. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Р. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, Изд-во АН СССР, 1962.
13. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Джекинс, Н. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 240.