

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпухин, Высокомолек. соед., А18, 1963, 1976.
2. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Докл. АН СССР, 214, 828, 1974.
3. B. Stevens, R. R. Williams, Chem. Phys. Letters, 36, 100, 1975.
4. J. P. Guillory, C. F. Cook, J. Amer. Chem. Soc., 95, 4885, 1973.

УДК 541(64+127):547.1'128

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-МЕТАКРИЛАТМЕТИЛГЕПТАМЕТИЛСИЛОКСАНА

**[Андранинов К. А.], Кудишина В. А., Минаков В. Т.,
Хананашвили Л. М., Андреева С. В., Метцель Г. В.,
Ягунов К. А.**

Одним из интересных путей синтеза полимеров с органонеорганическими цепями, сочетающих свойства полиорганосилоксанов и карбоцепных полимеров, является полимеризация соединений, содержащих двойную связь в α -углеводородном радикале у атома кремния. Ранее показано, чтоmono- и диметакриловые эфиры метил(фенил) — силоксанового ряда легко полимеризуются в присутствии перекиси бензоила с образованием твердых стеклообразных полимеров [1, 2], а 2-метакрилатметилгептаметилтрисилоксан (МТС) полимеризуются быстрее, чем остальные представители монометакриловых эфиров метилсилоксанового ряда [3].

В данной работе приведены результаты исследования полимеризации МТС в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК).

МТС синтезировали путем взаимодействия метакрилатметилдиэтоксисилана с триметилацетоксисиланом в присутствии этилсерной кислоты [3]. После разгонки выделен продукт с т. кип. 98–100°/4 tor, n_D^{20} 1,4160; d_4^{20} 0,9266. MR найдено 86,66, вычислено 87,48.

ЦПК очищали переосаждением из ацетона в воду и сушили на воздухе при комнатной температуре.

ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в области 1500–1700 cm^{-1} (призма NaCl) с использованием термостатирующей ячейки. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Среднечисленные молекулярные массы полимеров определяли динамическим методом нулевой скорости в метилэтилкетоне на модифицированном осмометре Шульца – Вагнера.

Изучение полимеризации МТС проводили методами ИК-спектроскопии и дилатометрии.

Изучение зависимости скорости реакции от концентрации инициатора при 25° и 60° (рис. 1) показало, что порядок реакции по инициатору равен 0,5. На начальных стадиях процесса не наблюдается отклонения от линейной зависимости, что косвенно указывает на отсутствие гель-эффекта и подтверждает положение о том, что с увеличением радикала в боковой цепи макромолекулы «эффект самоускорения» проявляется в меньшей степени и при более высоких степенях завершения процесса [4].

Кинетику полимеризации измеряли на начальных конверсиях при 50, 60 и 70° и концентрации инициатора (ЦПК) 0,1 вес. % (рис. 2).

Расчет кинетических параметров проводили по общезвестному уравнению для скорости радикальной полимеризации виниловых соединений. Методом Тобольского [5, 6] рассчитаны константы скоростей распада инициатора k_i и отношения констант скоростей роста и обрыва цепи k_p/k_o при различной температуре (табл. 1).

Из температурной зависимости константы скорости распада инициатора (рис. 3) получена эффективная энергия активации $E_a = 27,81 \text{ ккал/моль}$ и предэкспоненциальный множитель $A_a = 0,1756 \cdot 10^{15}$.

Значение эффективной энергии активации соизмеримо с величинами энергий активации распада большинства применяемых перекисных инициаторов [7] и очень близко к значению энергии активации разложения ЦПК в бензоле (29,7 ккал/моль) [8].

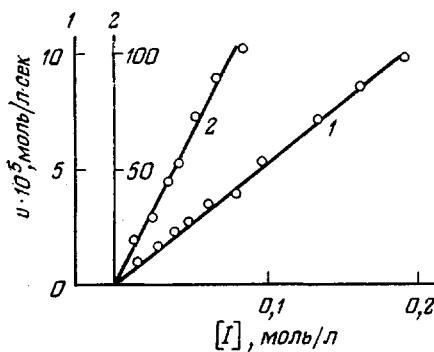


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации МТС от концентрации инициатора при 25 (1) и 60° (2)

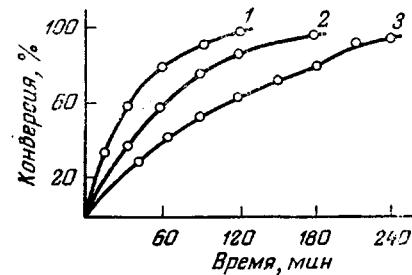


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени при 70 (1), 60 (2) и 50° (3)

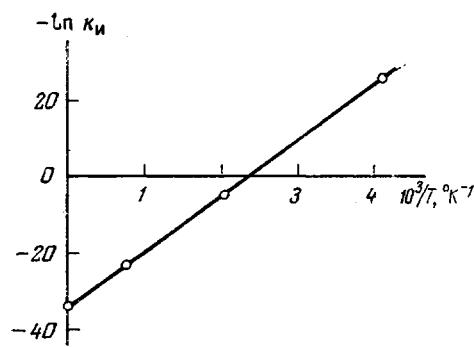


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\ln k_i$ от $1/T$

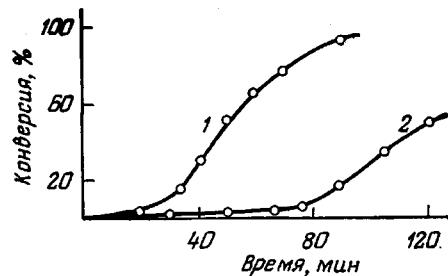


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость конверсии от времени при 60 (1) и 50° (2)

Концентрации бензохинона и ЦПК соответственно: 1 — $4,5 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; 2 — $2,0 \cdot 10^{-3}$ и $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

Определение скорости инициирования методом дилатометрии в условиях ингибирования полимеризации *n*-бензохиноном показало, что этот ингибитор не является эффективным, как и для других соединений с метакрильными группами, а выступает в роли активного замедлителя (рис. 4). Расчет кинетических параметров в условиях ингибирования проводили по методу «акцептор», полагая, что взаимодействие *n*-бензохинона и первичного радикала ЦПК происходит в эквимольном соотношении.

Значения констант распада инициатора и отношение констант роста и обрыва цепи при различных температурах, определенные методами ИК-спектроскопии и дилатометрии, удовлетворительно совпадают (табл. 2), что свидетельствует о возможности применения этих методов для полуколичественной оценки процесса полимеризации МТС.

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации ТМС в присутствии ЦПК

$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{и}} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1/2}$	$\frac{k_p}{k_0^{1/2}}, \text{л}^{1/2} (\text{сек}\cdot\text{моль})^{-1/2}$	Коэффициент корреляции ρ
50	0,2372	0,209	0,93
60	1,0528	0,252	0,92
70	3,0534	0,446	0,99

* Эффективность инициирования принята равной единице.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации МТС

Метод определения параметра	50°		60°		70°	
	$k_{\text{и}} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$\frac{k_p}{k_0^{1/2}}, \text{л}^{1/2} (\text{сек}\cdot\text{моль})^{-1/2}$	$k_{\text{и}} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$\frac{k_p}{k_0^{1/2}}, \text{л}^{1/2} (\text{сек}\cdot\text{моль})^{-1/2}$	$k_{\text{и}} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$\frac{k_p}{k_0^{1/2}}, \text{л}^{1/2} (\text{сек}\cdot\text{моль})^{-1/2}$
Метод Тобольского Ингибиование <i>n</i> -бензохиноном	0,24 0,25	0,209 0,181	1,05 1,06	0,252 0,223	3,05 —	0,446 —

Для полимеров, полученных полимеризацией МТС при 20° в присутствии 0,04–0,34 моль/л ЦПК методом осмосметрии, определена среднене- численная молекулярная масса. Полимеризация прекращалась при конверсии по мономеру 10% для получения достаточно узких ММР полимеров.

Для системы полимер-метилэтилкетон при 20° в диапазоне молекулярных масс (189–1610) · 10³ получено соотношение

$$[\eta] = 10,56 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,513}$$

Всесоюзный научно-исследовательский
институт авиационных материалов

Поступила в редакцию
12 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 459; 1959, 1769.
2. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, Н. Н. Яшвили, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2761.
3. А. К. Дабагова, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1960.
4. Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука», Алма-Ата, 1968.
5. A. V. Tobolsky, C. E. Rodger, R. D. Brickman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1277, 1960.
6. R. H. Gobran, M. B. Berembau, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 46, 431, 1960.
7. Органические перекисные инициаторы, под ред. В. Л. Антоновского, «Химия», 1972.
8. Г. А. Разуваев, Л. М. Герман, Ж. общ. химии, 30, 2387, 1960.