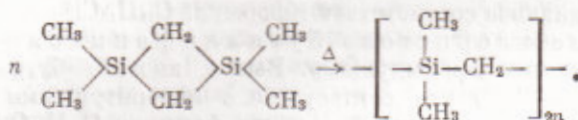


Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН,
В. А. ПОЛЕТАЕВ, В. И. ЗАВЬЯЛОВ, В. М. ВДОВИН

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМОИНИЦИИРОВАННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-1,
3-ДИСИЛАЦИКЛОБУТАНА

Ранее было показано (¹⁻³), что методом термической полимеризации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана удается получать высокомолекулярные диметилсилметиленовые полимеры с выходами, близкими к количественным. Реакция во всех случаях протекала по схеме:



Образующиеся полимеры представляют собой новый тип эластомеров, обладающих повышенной термической и химической стабильностью (^{2, 4, 5}). Указанная реакция, как и в случае термической полимеризации 1,1-диметил-1-силациклобутана (⁴), протекает через гетеролитическое расщепление циклической связи Si—C; в присутствии радикальных реагентов кремнийуглеродное четырехчленное кольцо вполне устойчиво (^{3, 7}), тогда как ионные (особенно нуклеофильные) реагенты легко разрушают это кольцо (^{7, 8}).

В настоящей работе определены основные кинетические закономерности реакции термоинициированной полимеризации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана. Кинетическое исследование процесса термической полимеризации дисилациклобутана (чистота > 99,8%) проводили дилатометрическим методом. В качестве растворителя использовали абсолютный толуол. Введение компонентов в реакционный сосуд осуществлялось в условиях, исключающих попадание кислорода, двуокиси углерода и влаги* (в вакууме 10⁻³ мм рт. ст.). Опыты проводили при начальной концентрации мономера 0,45—1,25 мол/л и температуре 160°, а также при концентрации мономера 0,556 мол/л в интервале 140—175°.

Несмотря на сравнительно высокую температуру реакции и связанные с этим трудности воспроизведения результатов, полученные данные (рис. 1) свидетельствуют об удовлетворительной сходимости. При вычислении отклонения от среднего значения степени превращения на участке конверсии от 2 до 25% величина среднеквадратичной ошибки опыта не превышала 3,7%. Кинетические кривые полимеризации (рис. 2) дисилациклобутана в растворе толуола при 160° имеют S-образный характер с индукционным периодом, который постепенно вырождается с увеличением концентрации мономера. На основании прямолинейного участка кривых рис. 2 (после индукционного периода) вычислены скорости полимеризации и определен порядок реакции.

Прямо пропорциональная зависимость скорости полимеризации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана от начальной концентрации мономера свидетельствует о первом порядке по мономеру. Зависимость скорости

* Примеси этих веществ ингибируют полимеризацию и снижают молекулярный вес полимера.

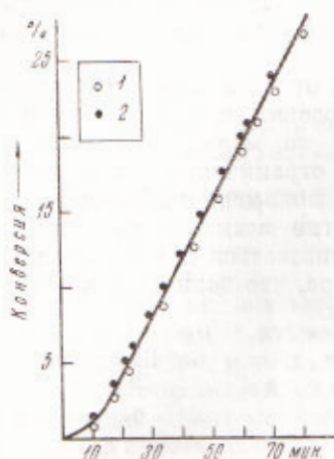


Рис. 1

Рис. 1. Термоиницированная полимеризация дисилациклобутана. Две серии опытов (1 и 2). Растворитель — толуол. Концентрация дисилациклобутана 0,565 мол/л. Температура полимеризации 160°

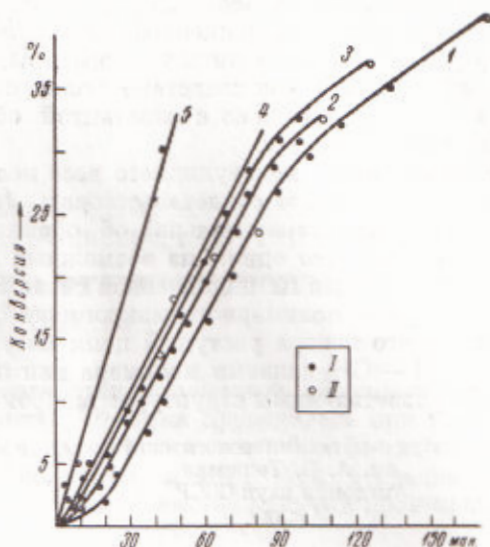


Рис. 2

Рис. 2. Влияние концентрации мономера на кинетику термоиницированной полимеризации. Растворитель — толуол. Концентрация 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана (мол/л): 1 — 0,45; 2 — 0,565; 3 — 0,675; 4 — 0,932; 5 — 1,36. Температура полимеризации 160°. Данные получены расчетом конверсии по усадке (I) и гравиметрическим методом (II)

полимеризации дисилациклобутана от температуры исследована при 140—175° и концентрации мономера 0,556 мол/л. Значение суммарной энергии активации процесса полимеризации, определенное графическим методом (аррениусова зависимость), оказалось равным 17,1 ккал/моль. Общее уравнение скорости термоиницированной полимеризации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана может быть представлено так

$$w = 1,2 \cdot 10^8 e^{-17,1/RT} (M).$$

В работе была исследована зависимость молекулярного веса полимера от конверсии и условий полимеризации. Во всех случаях опыты проводили в растворе абсолютного толуола. В табл. 1 приведены данные о влиянии температуры, времени процесса и начальной концентрации мономера на молекулярный вес (характеристическую вязкость) диметилсилилметиленового полимера. Из приведенных результатов следует, что характеристи-

Таблица 1

Зависимость молекулярного веса (характеристической вязкости $[\eta]$) диметилсилилметиленового полимера от условий полимеризации

$t, ^\circ\text{C}$	$[\eta]$, 100 мл/г полимера	Продолжитель- ность опыта τ , час.	$[\eta]$, 100 мл г полимера	$[M]_{\text{нач}}$, мол/л	$[\eta]$, 100 мл г полимера
$[M]_{\text{нач}} = 0,565$ мол/л; $\tau = 3,5$ час.		$[M]_{\text{нач}} = 0,565 \frac{\text{мол}}{\text{л}}; t = 175^\circ$		$\tau = 3,5$ час.; $t = 175^\circ$	
140	2,9	1,5	6,45	0,45	6,25
160	4,7	2,1	6,40	0,68	6,35
165	5,4	3	6,35	0,83	6,55
175	6,3	3,6	6,30	1,06	6,45
185	7,8	4	6,30	1,19	6,50
205	10,2	4,5	6,35	—	—
240	12,3	5	6,30	—	—

ческая вязкость полимера ($[\eta]$, 100 мл/г, в бензоле при 25°) почти не зависит от начальной концентрации мономера и продолжительности опыта, но возрастает с повышением температуры. Последнее, по-видимому, можно интерпретировать как следствие более сильного возрастания константы роста (k_2) сравнительно с константой обрыва (k_3) по мере повышения температуры реакции.

Независимость молекулярного веса полимера от начальной концентрации мономера может свидетельствовать (при условии, что роль реакции передачи цепи незначительна) об обрыве цепи на молекуле мономера. Не исключено, что одним из возможных путей ограничения длины цепи является ее обрыв на циклической связи Si — C мономера с образованием в этом случае полимерного макроцикла*. Другие возможности обрыва реакционного центра растущей цепи могут реализоваться при взаимодействии с Si — CH₃-связями мономера или полимера, что должно приводить к слабо разветвленным структурам макромолекул.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Пат. ФРГ, 1226310, 1966. ² Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Высокомолек. соед., 7, 4, 757 (1965). ³ Н. С. Наметкин, В. А. Полетаев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 195. ⁴ W. R. Bamford, J. C. Lovie, J. A. C. Watt, J. Chem. Soc. C, 1966, 1137. ⁵ J. C. Lovie, J. A. C. Watt, Brit. Pat., 1023797, 1966. ⁶ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1448. ⁷ P. A. Griffen, R. N. Hasseldine, M. J. Nowlands, II Symp. intern. sur la chimie composés organiques du silicium. Resumés des comm., Bordeaux 85 (1968). ⁸ И. Л. Гринберг, Кандидатская диссертация ИХХС СССР, 1968.

* В связи с этим отметим сделанное нами наблюдение о цикломеризации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисиладиклобутана. Последняя становится особенно заметной при нагревании гетероцикла в полярных растворителях (*).