

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1975

УДК 541(64+183.12):547.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕРРАСИЛОКСАНА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛОЙ КУ-2

М. Т. Брык, Н. Н. Баглей, О. Д. Куриленко

При исследовании кинетических закономерностей полимеризации октаметилциклотрасилюксана в присутствии ионообменной смолы КУ-2 в H^+ -форме показано, что глубина превращения и молекулярный вес образующегося полимера определяются концентрацией катализатора, температурой и влажностью ионита. При температуре выше 100° наряду с полимеризацией протекают деполимеризационные процессы, которые усиливаются при введении в систему значительных количеств ионита (более 10%). Обнаружено, что оптимальным является $\sim 20-25\%$ -ное содержание воды в ионите. Высказано предположение, что полимеризация протекает через образование активного комплекса из гидратированного протона и молекулы циклосилюксана.

Использование ионообменных смол в качестве катализаторов различных реакций органического синтеза давно получило широкое распространение [1]. В последнее время ионообменные смолы начали также применять в качестве катализаторов полимеризации винильных мономеров [2, 3], ацетальдегида [4], ненасыщенных сложных эфиров [5] и др.

Получаемые продукты, за исключением полиацетальдегида [4] и полимера изобутилвинилового эфира [5], являются олигомерами и теломерами [1].

Чаще всего катализаторами полимеризации служат катиониты в H -форме или аниониты в OH -форме [1-5]. Во всех упомянутых работах сульфокатиониты оказались наиболее активными по сравнению с фосфорокислыми и карбоксильными катионитами.

Сведения о полимеризации циклосилюксанов с использованием в качестве катализаторов ионообменных смол в литературе немногочисленны. Можно указать на работу [6], посвященную синтезу олигоорганосилюксанов каталитической полимеризацией циклоорганосилюксанов на катионите КУ-23 (H^+ -форма).

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование некоторых закономерностей каталитической полимеризации октаметилциклотрасилюксана (D_4) на катионите КУ-2 (H^+ -форма).

Промышленный гранулированный катионит КУ-2 с обменной емкостью 4,35 мкэкв/г готовили по методике [1]. Влажность ионита регулировали сушкой воздушно-сухих образцов (влажность 21,5 вес.%) в термостате при 110° до постоянного веса с последующим добавлением необходимого количества воды.

Октаметилциклотрасилюксан D_4 , высущенный и перегнанный в вакууме, имел т. кип. 175° .

Для повышения эффективности катализатора его измельчали в фарфоровой шаровой мельнице до дисперсности частиц $\sim 70 \text{ мкм}$.

Полимеризацию вели в двухгорлой колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, в диапазоне температур $50-140^\circ$ и концентрации ионита 1-30 вес.% (в пересчете на сухую смолу).

Конверсию D_4 определяли вакуумной отгонкой непрореагировавшего мономера. Для определения молекулярного веса полимер растворяли в толуоле с последующим удалением катионита и осаждением полимера этиловым спиртом и рассчитывали по формуле $[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.65}$ [7]. Вязкость толуольных растворов полимера определяли в вискозиметре Уббелоде при $25 \pm 0,01^\circ$. ИК-спектры полимера, нанесенного в виде пленки на пластинки из КВг, снимали на спектрометре UR-20 в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$.

С целью установления закономерностей реакции каталитической полимеризации D_4 на катионите КУ-2 проведено кинетическое исследование

процесса при различных концентрациях катионита и температурах (рис. 1). Повышение температуры при сравнительно невысоких концентрациях ионита приводит к увеличению скорости и глубины превращения тетрамера. При более высокой степени наполнения (рис. 1, б) зависимость скорости и глубины превращения во времени приобретает более сложный характер. На кинетических кривых конверсии D_4 при температурах выше 110° и концентрациях ионита более 10 вес.% наблюдается перегиб, что свидетельствует о деполимеризационных процессах, протекающих весьма

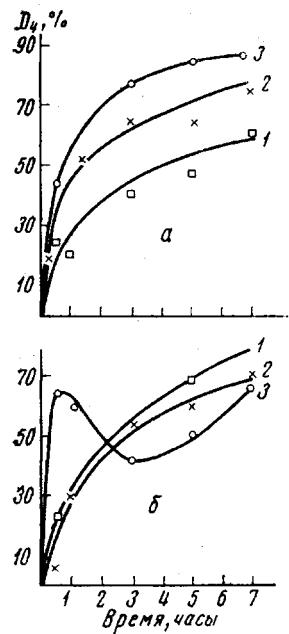


Рис. 1

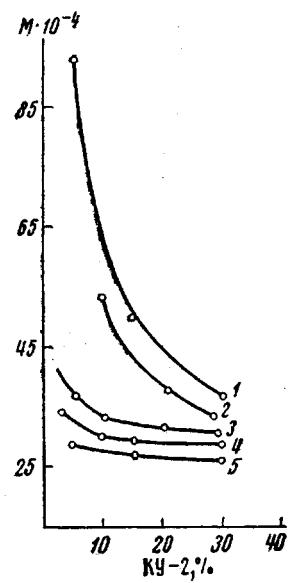


Рис. 2

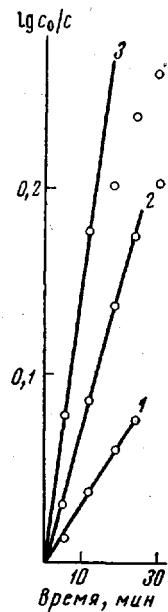


Рис. 3

- Рис. 1. Влияние температуры на скорость и глубину конверсии D_4 :
1 — 70; 2 — 110; 3 — 140°. Концентрация воздушно-сухого ионита КУ-2: 5 (а) и 15 вес.%(б)
Рис. 2. Зависимость величины молекулярного веса ПМДС от концентрации ионита КУ-2 при 50 (1); 70 (2); 90 (3); 110 (4) и 140° (5)
Рис. 3. Зависимость $\lg c_0/c$ от времени при 70 (1); 110 (2) и 140° (3). c_0 и c — начальная и текущая концентрация D_4

интенсивно на более глубоких стадиях превращения, а также термодеструкции ионита [1].

Снижение скорости и глубины превращения тетрамера при значительном содержании ионита в системе и при температурах выше 110° вызвано следующими причинами. При повышенной температуре в неполярной органической среде (например в среде D_4) интенсифицируются процессы термодеструкции ионообменных смол, причем обменная емкость последних необратимо понижается [1, 8]. В наших опытах обменная емкость смолы в процессе полимеризации D_4 в течение 7 час. при 140° снизилась до $2,03 \text{ мк-экв/г}$. Кроме того, повышение температуры реакционной системы выше 100° приводит к частичному удалению слабосвязанной воды в ионите, что уменьшает подвижность протона и, как будет показано ниже, катализитическую активность ионита. Подтверждением этому служит характер зависимости величины молекулярного веса от концентрации катализатора КУ-2 в тетрамере (рис. 2). При сравнительно низких температурах ($50-90^\circ$) увеличение концентрации смолы приводит к значительному уменьшению величины молекулярного веса (рис. 2, кривые 1—3), что обу-

словлено как увеличением концентрации активных центров полимеризации, так и агента обрыва цепи (H_2O) [9–10]. С повышением температуры и концентрации катализатора интенсивно протекающие в этих условиях процессы термодеструкции ионита и деполимеризации образующегося полимера способствуют выравниванию величины молекулярного веса независимо от исходной концентрации катализатора.

В связи с изложенным выше при полимеризации D_4 на КУ-2 (21,5 вес. % H_2O), введенного в больших количествах в тетрамер, а также учитывая побочные процессы при высоких температурах полимеризации (деполимеризация, термодеструкция ионита, удаление воды), кинетические параметры полимеризации определяли только лишь на начальных стадиях процесса до глубины 40% -ного превращения при концентрации катионита 5 вес. %. Данные кинетических измерений хорошо обрабатываются по уравнению реакции первого порядка [11].

Ниже приведены найденные по данным рис. 3 константы скорости и энергия активации полимеризации.

$T, ^\circ C$	70	110	140
$k, \text{мин}^{-1}$	0,291	0,483	1,130 ($E_a = 5 \text{ ккал/моль}$)

Малая по сравнению с данными [12] энергия активации реакции перегруппировки D_4 на катионите КУ-2 свидетельствует, очевидно,

о том, что реакция идет не в кинетической, а в диффузионной области. Сравнительно малая скорость и глубина конверсии, а также, как будет показано ниже, влияние степени набухания ионита (размер пор для молекул тетрамера) свидетельствуют о влиянии диффузионных факторов на кинетику полимеризации.

Зависимость глубины превращения D_4 и величины молекулярного веса полимера от влажности ионита имеет экстремальный характер (рис. 4): максимальная глубина превращения тетрамера достигается при ~ 25% -ной, а величина молекулярного веса — при ~ 20% -ной влажности ионита. Резкое понижение молекулярного веса и глубины превращения D_4 от влажности ионита вызвано обрывом и переносом цепи молекулами воды, а также затруднением образования активного комплекса полимеризации вследствие значительной гидратации протона катионита.

Расчет числа молекул воды, связанных с протоном ионообменной смолы (с учетом одной ее молекулы, не удаленной в процессе сушки ионита при 105° [13]), показывает, что оптимальным для величины молекулярного веса полимера и глубины превращения тетрамера является содержание в ионите 2–3 молекул воды на один протон. Это удовлетворительно соглашается с данными работы [14] о подвижности протонов в ионообменных смолах, определяемой методом ЯМР.

Снижение концентрации воды в ионите ниже оптимальных приводит к уменьшению подвижности протонов и, следовательно, возможности их взаимодействия с циклическими молекулами тетрамера и, в конечном счете, к уменьшению скорости полимеризации и глубины превращения. Поскольку протон водорода сохраняет определенную подвижность даже в полностью дегидратированном ионите [14], которая осуществляется за счет протонного обмена между местами локализации протона на атомах

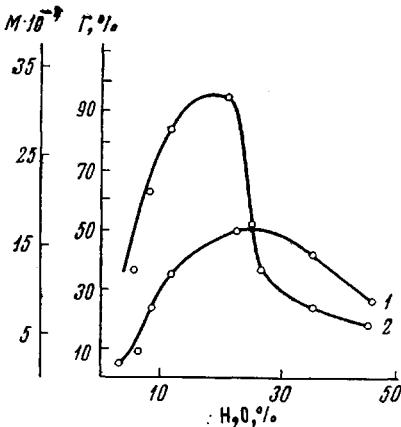


Рис. 4. Зависимость глубины превращения (Γ) (1) и молекулярного веса (2) ПДМС от влажности ионита КУ-2

кислорода сульфогрупп, то и в этих условиях наблюдается $\sim 5\%$ -ная конверсия тетрамера.

В случае концентраций воды 5—10 вес. %, прочно связанной ионитом, в торможении процесса полимеризации существенную роль играет не только подвижность, но и доступность протона для молекул тетрамера из-за малой степени набухания сетчатой структуры кationита. Об этом свидетельствуют данные по полимеризации тетрамера в присутствии 5 вес. % смолы, к которой в высушенному состоянии была добавлена водно-диоксановая смесь в весовом соотношении 3:7, что обеспечивало максимальное ее

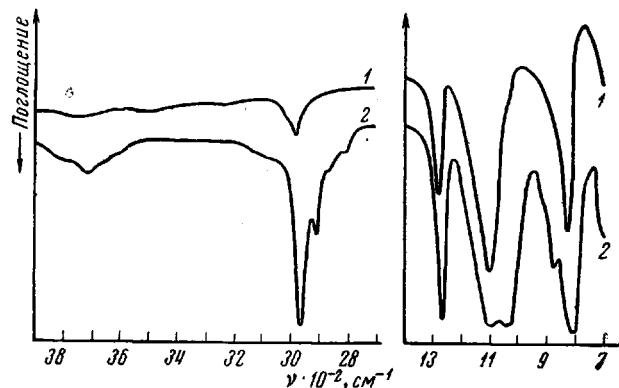


Рис. 5. ИК-спектры D_4 (1) и полидиметилсилоксана (2)

набухание при концентрации воды по отношению к иониту 7 вес. %. По данным работы [15], диоксан слабо взаимодействует с протонами ионита и, следовательно, мало влияет на их подвижность. Глубина превращения тетрамера в этих условиях увеличивалась до 70% (против 20% без диоксана), а величина молекулярного веса (220 000) совпадала с величиной, полученной для полимера, синтезированного в присутствии КУ-2 с влажностью 7 вес. %. Следовательно, концентрация обрывателей роста цепи в расчете на D_4 или число активных центров полимеризации не меняется.

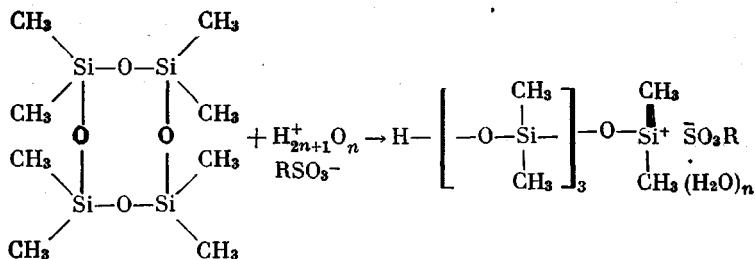
В случае же введения в ионит водно-диоксановой смеси того же состава, но из расчета 21% влажности смолы (~ 3 молекулы воды на протон) глубина превращения D_4 и величина молекулярного веса уменьшаются в ~ 2 раза. Это, очевидно, объясняется как существенным разбавлением тетрамера и катализатора растворителем [15], так и блокированием протонов (точнее иона $H_5^+O_2^-$ [14]) комплексом из молекул диоксана и слабо связанный с протонами воды [15], что равнозначно по действию введению в ионит ~ 25 — 30 вес. % воды.

До последнего времени в большинстве исследований по катализитической полимеризации циклосилоксанов предполагалось раскрытие циклов с образованием свободных ионов [9]. Поскольку этот процесс протекает с достаточно большими скоростями в средах с диэлектрическими проницаемостями ниже 10, то представляется более вероятным механизм ионной полимеризации циклосилоксанов с участием ионных пар [16]. Предполагается, что инициирование и рост цепи в катионной полимеризации циклосилоксанов происходит через третичный ион оксония, который перестраивается в переходный ион силикония [17]. Однако прямых доказательств существования иона силикония в указанном механизме нет.

Имеются и другие предположения о механизме катионной полимеризации циклосилоксанов [16—18]. Однако литературные данные не дают достаточных оснований для уверенного выбора между предложенными механизмами. Наиболее вероятным является протекание катионной полимеризации циклосилоксанов с участием контактных и разделенных ионных пар [16, 19], что подтверждается также нашими данными о полимеризации тетрамера в присутствии H^+ -катионита.

Учитывая существенное влияние диффузионных факторов на скорость полимеризации тетрамера на ионите, можно сделать следующие выводы о механизме полимеризации. Расщепление циклических молекул тетрамера

в присутствии H^+ -формы катионита, содержащего оптимальное количество воды, происходит вследствие взаимодействия иона гидроксения с молекулой тетрамера

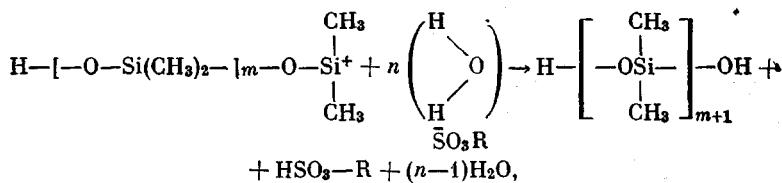


(R – матрица ионита).

В последующих стадиях молекулы тетрамера взаимодействуют по катионному механизму с продуктом раскрытия цикла, внедряясь между активным концом растущей макромолекулы (макрокатиона) и несколькими молекулами прочно связанной воды и сульфоанионом матрицы.

Максимальные величины конверсии и молекулярного веса полимера, как следует из опытов по набуханию ионита в водно-диоксановой смеси, определяются не только доступностью протона, но прежде всего его подвижностью, т. е. активностью.

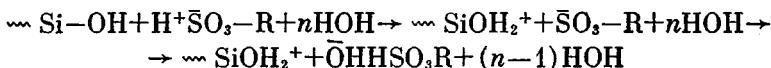
Наиболее активным является комплекс из растущей молекулы (или протона) ~2–3 молекул воды и аниона. Обрыв растущей цепи происходит за счет взаимодействия молекул воды и активного центра с образованием концевых групп OH



о чем свидетельствует появление в ИК-спектре полимера полос поглощения при 3700 и 3645 cm^{-1} , относящихся к валентным колебаниям групп Si—OH (рис. 5, кривая 2). Для сравнения на рисунке приведен спектр D₄.

Обрыв цепи полимера происходит за счет слабо протонизированных молекул воды, поставляемых главным образом из внешней сферы гидратной оболочки протона, что подтверждается резким понижением величины молекулярного веса полимера при незначительном увеличении концентрации воды в ионите выше оптимальной, т. е. прочно удерживаемой протоном (рис. 4).

Кроме рассмотренного механизма полимеризации тетрамера на гидратированном ионите в H^+ -форме можно предположить также возможность гомогенного катализа по схеме ионного обмена



Однако, как показали проведенные нами исследования, полимеризация тетрамера может протекать на H^+ -формах ионообменных материалов и без участия воды.

С целью исключения влияния воды и диффузии тетрамера на активные центры в объеме зерен ионита, что является неизбежным при использовании в качестве катализатора полимеризации ионита, нами были проведены дополнительные опыты по полимеризации тетрамера на поверхности полностью дегидратированной H^+ -формы каолинита [20], обладающего жесткой решеткой и только поверхностными активными центрами. Полимери-

зация тетрамера в этих условиях протекала с большей скоростью и образованием более высокомолекулярного полимера, чем в случае гидратированных каолинита и ионита, что обусловлено очень высокой подвижностью протона на поверхности сухого каолинита за счет протонного обмена на кислородных атомах решетки минерала. Таким образом, катионная полимеризация тетрамера в присутствии H^+ -формы ионита может протекать как с участием воды, так и в ее отсутствие. Вода играет в процессе полимеризации на ионите двоякую роль: при малых концентрациях она способствует главным образом повышению подвижности и доступности протона, а при более высоких концентрациях слабо связанные с протоном молекулы являются обрывателями растущей цепи.

Институт колloidной химии и
химии воды АН УССР

Поступила в редакцию
27 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Полянский, Катализ ионитами, «Химия», 1973.
2. А. Т. Джалилов, М. М. Ниязова, Узб. химич. ж., 1970, № 3, 69.
3. А. А. Аскarov, А. Т. Джалилов, М. М. Ниязова, Сб. Синтез высокомолекулярных соединений, «ФАН», 1972, стр. 40.
4. Н. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджанян, С. М. Восканян, О. А. Тононян, Авт. свид. 176681, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 23, 47.
5. S. Aoki, T. Otsu, M. Imoto, Makromolek. Chem., 99, 133, 1966.
6. С. Е. Васюков, В. В. Зверев, М. В. Соболевский, К. П. Гриневич, Л. В. Соболевская, Тезисы 18-й Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, «Наука», 1973.
7. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
8. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Успехи химии, 40, 2250, 1971.
9. М. Кучера, М. Елинек, Collect. Czechosl. Chem. Com., 25, 536, 1960.
10. Э. В. Коган, А. Г. Иванова, В. О. Рейсхфельд, Н. И. Смирнов, В. Н. Грубер, Высокомолек. соед., 5, 1183, 1963.
11. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Н. Н. Терентьева, Высокомолек. соед., A10, 1721, 1968.
12. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 1, 613, 1959.
13. Н. А. Словохотова, В. А. Никитина, М. М. Сенявин, Ж. физ. химии, 35, 2387, 1961.
14. В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, И. Ф. Зубенко, Ж. теорет. и экспер. химии, 9, 563, 1973.
15. В. П. Лещенко, Диссертация, 1970.
16. Химия и технология кремнийорганических эластомеров, под ред. В. О. Рексфельда, «Химия», 1973.
17. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 452.
18. Г. Оллок, Гетероциклические соединения и полимеры на их основе, «Мир», 1970, стр. 238.
19. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Коган, Н. Н. Федосеева, Докл. АН СССР, 190, 647, 1970.
20. Ф. Д. Овчаренко, М. Г. Васильев, Вестник АН УССР, 1973, № 12, 38.