

УДК 541.64 : 547.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕРАСИЛОКСАНА,
КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КАОЛИНИТОМ В ВОДОРОДНОЙ ФОРМЕ*Баглей Н. Н., Брык М. Т.*

Проведены кинетические исследования ионной полимеризации октаметилциклотрасилюксана на поверхности H^+ -формы каолинита. Рассмотрено влияние температуры полимеризации, концентрации, влажности каолинита на процесс превращения циклосилюксана и молекулярную массу образующегося полимера. Определена эффективная энергия активации полимеризации и степень прививки полимера. Приведены схемы основных реакций, протекающих на поверхности H^+ -каолинита, в процессе полимеризации октаметилциклотрасилюксана (декликлизация, рост, обрыв цепи, поликонденсация, конденсационная прививка и структурирование). Выяснена роль воды, связанной с обменными центрами и поверхностью минерала, в указанных реакциях.

Ранее нами исследована полимеризация октаметилциклотрасилюксана (ОМЦТС, тетramer) в присутствии ионообменной сульфокислотной смолы в водородной форме [1]. Представляло интерес изучить некоторые закономерности каталитической полимеризации ОМЦТС на поверхности других ионообменных дисперсных материалов, находящихся в H^+ -форме, в частности на минеральном ионообменнике с жесткой кристаллической решеткой — каолините [2]. Обменные центры каолинита в отличие от ионообменных смол находятся только на поверхности кристаллов и, следовательно, их доступность для молекул тетрамера не зависит от способности кристаллической решетки минерала набухать.

Процесс каталитической полимеризации циклосилюксанов на активированных кислотами природных алюмосиликатах нашел практическое применение в синтезе линейных α , ω -дигидроксиполидиорганосилюксанов [3], являющихся исходными продуктами для получения многих высокомолекулярных кремний- и элементоорганических полимеров и блок-сополимеров [3—6]. Однако в литературе известна лишь одна работа [7], в которой предпринята попытка объяснить механизм каталитической полимеризации циклосилюксанов в линейные полимерные продукты в присутствии кислотноактивированных минералов.

Успехи в изучении химии поверхности природных алюмосиликатов, достигнутые в последние годы [8—10], позволяют развить исследования по механизму каталитических реакций, в том числе по декликлизации и полимеризации циклосилюксанов на их поверхности.

Исследование полимеризации ОМЦТС на поверхности H^+ -формы природных алюмосиликатов, в частности каолинита, представляет интерес как с точки зрения топохимии процесса, так и влияния на него степени гидратации обменных протонов, являющихся активными центрами декликлизации ОМЦТС [1].

Водородную форму каолинита Глуховского месторождения готовили по методу, обеспечивающему получение монодисперсных и гомоизомных препаратов [8]. Обменная емкость каолинита составляла 180 $\text{мкэкв}/\text{г}$, суммарная концентрация поверхностных структурных OH-групп 140 $\text{мкмоль}/\text{г}$, удельная поверхность 70 $\text{м}^2/\text{г}$.

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

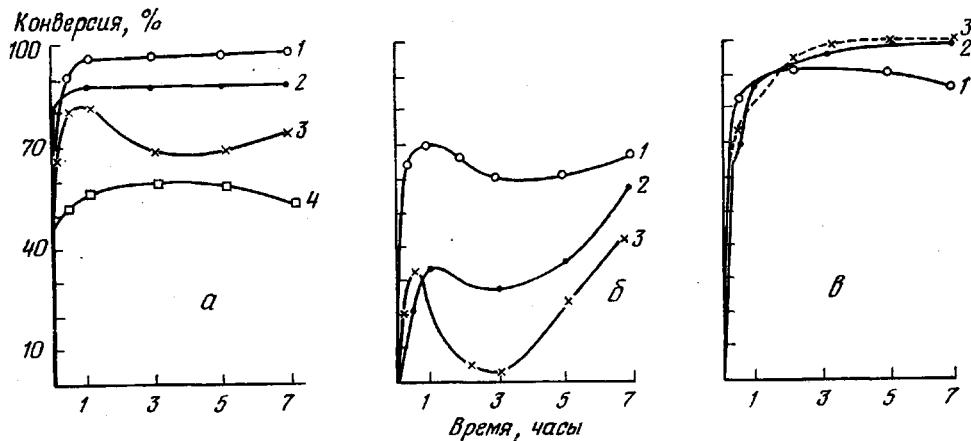


Рис. 1. Кинетические кривые конверсии ОМЦТС при 90 (а), 110 (б) и 140° (в). Концентрация воздушно-сухого H^+ -каолинита, 1 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 вес. % (4)

Полимеризацию ОМЦТС вели в сухой инертной атмосфере с интенсивным перемешиванием реакционной системы, содержащей от 1 до 15 вес.% H^+ -каолинита, в температурном диапазоне 70–140°.

Конверсию ОМЦТС определяли вакуумной отгонкой непрореагированного мономера. ММ полимера рассчитывали по вязкости его толуольных растворов при 25°, используя уравнение из работы [11].

Для определения ММ и степени прививки образцы полимера, содержащие каолинит, экстрагировали горячим бензолом в течение 70 час. Полимер из бензольного раствора осаждали этиловым спиртом и высушивали до постоянного веса. Прививку полимера на поверхности каолинита определяли качественно методом ИК-спектроскопии по характеристическим полосам поглощения полидиметилсилоксана (ПДМС) [12] и поверхностных ОН-групп каолинита [13], а также количественно (по привесу). ИК-спектры полимера и каолинита снимали на спектрометре UR-20 в области 4000–400 cm^{-1} .

Комплексный термический анализ исследуемых объектов выполнен на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия). Скорость нагревания образцов 5 град/мин, навеска 200 мг, атмосфера воздушная. Эталоном служила окись алюминия, прокаленная при 1000°.

Исследование катализитической полимеризации ОМЦТС на поверхности воздушно-сухих образцов H^+ -каолинита показало сложную зависимость глубины конверсии тетрамера от температуры, концентрации дисперсного минерала и времени контакта компонентов реакции. На рис. 1 представлены кинетические кривые конверсии четырех параллельных опытов, отличающихся друг от друга не более чем на 3–5%. Увеличение содержания наполнителя в системе при 90° (рис. 1, а) повышает скорость превращения мономера, а величина конверсии мономера падает. Значительное снижение глубины конверсии тетрамера с ростом концентрации каолинита наблюдалось также при 110° (рис. 1, б). При температуре полимеризации 140° скорость реакции незначительно зависит от концентрации катализатора, глубина конверсии мономера достигает 90–97%; на кинетических кривых отсутствуют явно выраженные экстремумы (рис. 1, в).

Наличие четких экстремумов на кривых, отражающих протекание процесса при 110°, по-видимому, можно объяснить особенностю влияния воды, связанной воздушно-сухими образцами каолинита, на полимеризацию ОМЦТС.

Согласно данным комплексного термического анализа (рис. 2), воздушно-сухие образцы H^+ -каолинита содержат ~5 вес.% слабо связанный с поверхностью воды, которая начинает удаляться уже при 50°, а при 100–110° удаляется полностью. Повышение температуры до 250° вызывает потерю веса минералом еще на ~1 вес.%, которая, вероятно, вызвана уда-

лением остаточных молекул воды, прочно связанных с обменными протонами. Потеря веса каолинитом вследствие дегидроксилирования поверхности кристаллов начинается лишь при 280° [14]. Расчет гидратации обменных протонов каолинита, исходя из данных о его обменной емкости и из общего количества связанной воды, показал, что с одним обменным протоном после нагревания до 110° остаются прочно связанными 3–4 молекулы воды из их общего количества $\sim 20 \text{ H}_2\text{O}/\text{H}^+$ (воздушно-сухие образцы). Вакуумная сушка минерала при комнатной температуре с параллельным вымораживанием влаги жидким азотом в течение 7 час. позволяет получить образцы каолинита, содержащие 1–2 молекулы $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$.

Введение в ОМЦТС образцов H^+ -каолинита, обезвоженных вымораживанием, приводит к быстрой полимеризации тетрамера даже при комнатной температуре с образованием линейного ПДМС молекулярной массы

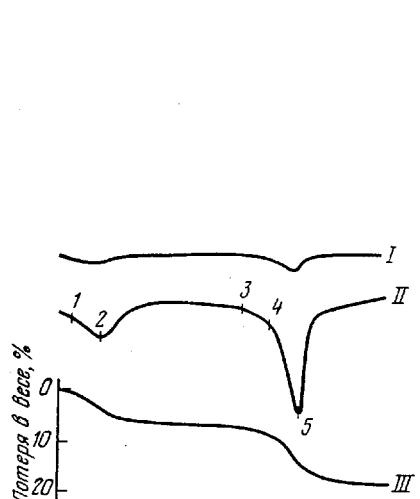


Рис. 2

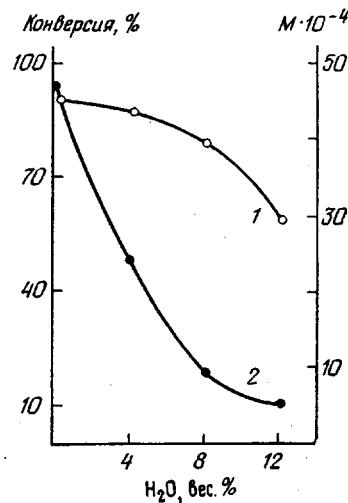


Рис. 3

Рис. 2. Дериватограмма H^+ -каолинита: I – кривая ДТГА, II – ДТА, III – ТГА; I – 60, 2 – 125, 3 – 440, 4 – 500°.

Рис. 3. Зависимость глубины конверсии ОМЦТС (1) и ММ ПДМС (2) от влажности H^+ -каолинита. Время полимеризации 5 час.; 90° ; концентрация H^+ -каолинита 5 вес. %

$5 \cdot 10^5$; глубина конверсии ОМЦТС достигает 90–95 %, что подтверждает предположение о специфической роли воды в процессе ионной полимеризации как на набухающих органических ионообменниках [1], так и на естественных природных алюмосиликатах. В отличие от обезвоженных H^+ -сульфокатионитов высущенные образцы H^+ -каолинита сохраняют высокую каталитическую активность в процессах дециклизации и полимеризации циклосилоксанов, что объясняется сохранением подвижности и доступности дегидратированных обменных протонов для больших молекул ОМЦТС.

Учитывая различную природу полианионов ионообменников (каолинит, КУ-2), представляется необходимым в данном сообщении сравнить каталитическую активность обезвоженного и увлажненного каолинита и, следовательно, выяснить влияние связанной воды на течение полимеризации.

Было установлено, что связанные с поверхностью каолинита вода влияет на величину ММ полимера больше, чем на конверсию тетрамера (рис. 3). Так, если при 8 %-ной влажности каолинита глубина конверсии мономера понижается от 92 до 80 %, то ММ – почти в три раза (от $4,8 \cdot 10^5$ до $1,8 \cdot 10^5$). При этом наиболее резкое понижение ММ полимера наблюдается при содержании воды до 4,0 % (более чем в полтора раза). С увели-

чением влажности каолинита от 8 до 12% ММ полимера изменяется незначительно, а глубина конверсии ОМЦТС уменьшается до 62%. Следовательно, наиболее активной в реакциях обрыва и переноса полимерных цепей является вода, связанная с обменными протонами (конституционная вода, 20 молекул H_2O/H^+); вода, физически адсорбированная на поверхности (например, за счет H-связей), в вышеупомянутых процессах малоактивна.

Из основных представлений о механизме ионной полимеризации циклосилоксанов следует, что каждая молекула катализатора (или активный центр на твердой поверхности), реагируя с силоксановой связью, образует одну растущую полимерную цепь. В отсутствие добавок, ингибирующих

Зависимость степени полимеризации \bar{P}_n и концентрации макромолекул ПДМС [N] от содержания воды на поверхности H^+ -каолинита *

H_2O , вес. %	$\bar{P}_n \cdot 10^{-2}$	$[N] \cdot 10^{-3}$, ммоль/г	[N]/c
0–1	16,20	1,35	1,2
4	10,00	2,94	2,6
8	5,88	4,50	3,9
12	3,34	4,30	3,8

* Концентрация H^+ -каолинита 5 вес.% или 9 мк-экв/г ОМЦТС.

полимеризацию, число молекул полимера должно соответствовать числу активных центров полимеризации. Такой характер зависимости концентрации макромолекул от содержания катализатора действительно наблюдается в области низких концентраций катализатора [15], если в системе отсутствуют примеси, являющиеся передатчиками цепи. Следовательно, отклонение реальных систем от этой закономерности может служить количественной мерой влияния примесей как передатчиков и обрывателей полимерных цепей.

Содержание молекул полимера, образующихся в присутствии определенной концентрации H^+ -каолинита, может быть рассчитано из уравнения [15]

$$[N] = ([M]_0 - [M]_p) / \bar{P}_n,$$

где $[N]$ — концентрация макромолекул, $[M]_0$ — исходная концентрация тетрамера; $[M]_p$ — равновесная концентрация тетрамера; \bar{P}_n — средняя степень полимеризации.

Нами предпринята попытка количественно выяснить влияние воды, находящейся на поверхности H^+ -каолинита, на концентрацию макромолекул, образующихся при постоянном содержании катализатора.

Как видно из таблицы, число макромолекул, образующихся на одном активном центре поверхности минерала, сначала растет с концентрацией воды, т. е. вода играет роль передатчика реакционной цепи в катионной полимеризации. С увеличением количества избыточной, физически адсорбированной воды, число макромолекул, образующихся на одном активном центре, остается приблизительно постоянным. Следовательно, роль воды как фактора переноса цепи, незначительна. Эти данные хорошо согласуются с представлениями о влиянии воды на величину молекулярной массы полимера (рис. 3).

Сравнение кинетических кривых (рис. 1) позволяет допустить протекание в полимеризующейся системе на глубоких стадиях превращения вторичных реакций (деполимеризация, поликонденсация). Экстремальный характер зависимости глубины и скорости конверсии тетрамера от степени наполнения при температурах полимеризации 100–110° можно объяс-

нить деполимеризационными и поликонденсационными явлениями, происходящими на поверхности минерала с участием слабосвязанной воды, и, возможно, поверхностных OH-групп.

Это предположение подтверждается данными об изменении во времени молекулярной массы ПДМС (рис. 4), из которых следует, что на начальных стадиях полимеризации скорость роста молекулярной массы симметрично меняется с температурой, а величина ММ мало зависит от температуры (что подтверждает ионный механизм полимеризации). Однако на более глубоких стадиях полимеризации наблюдается существенное различие в ММ полимеров, полученных при постоянной концентрации катализатора и разных температурах (рис. 4), причем ММ полимера, образующегося при температурах до 90° С, всегда выше, чем при 110 и 140°. Кроме того,

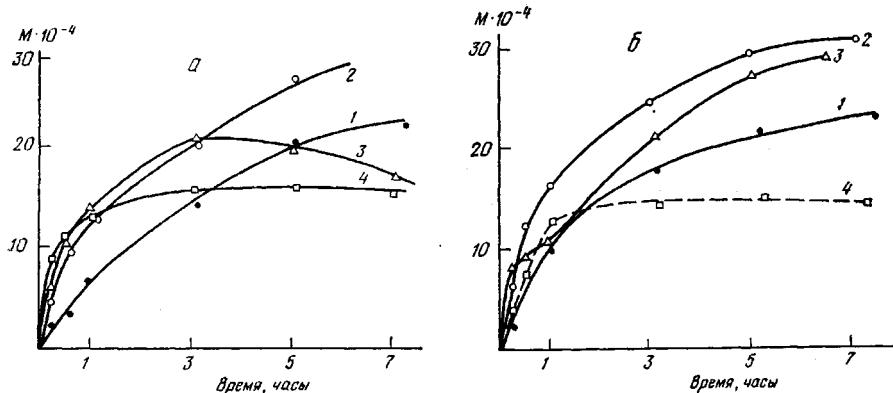


Рис. 4. Изменение молекулярной массы ПДМС в процессе полимеризации ОМЦТС в присутствии 1 (а) и 5 вес.% H^+ -каолинита (б) при 70 (1), 90 (2), 110 (3) и 140° (4)

величина ММ ПДМС, образовавшегося при данной температуре, мало зависит на конечной стадии полимеризации от концентрации каолинита.

Обрыв растущих цепей в катионной полимеризации ОМЦТС на поверхности H^+ -каолинита происходит при взаимодействии макроионов с молекулами воды с образованием концевых силанольных групп [1], которые могут вступать в реакции гомоконденсации между собой и с поверхностными OH-группами каолинита с выделением H_2O и образованием привитого полимера. О течении этих процессов свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, согласно которым экстрагированный полимер содержит силанольные группы (полосы поглощения 3700 и 3645 cm^{-1} [12]) (рис. 5, кривая 1), а в ИК-спектре H^+ -каолинита, экстрагированного от полимера, наблюдаются полосы поглощения в области 2955 и 1260 cm^{-1} (рис. 5, кривая 2), относящиеся к валентным колебаниям C—H- и CH₃-групп в ПДМС [12]. Кроме того, обнаружено снижение относительной интенсивности широкой полосы поглощения в области 3600–3200 cm^{-1} для ИК-спектров образцов экстрагированного H^+ -каолинита по сравнению с исходным H^+ -каолинитом (рис. 5, кривая 3). Это свидетельствует о понижении концентрации поверхностных гидроксильных групп минерала, возмущенных H-связью.

Прививка полимера на поверхности H^+ -каолинита в зависимости от времени контакта мономера с минералом составляет 20–50% от веса минерала (3,6–14,3 mg/m^2).

Влияние связанной воды на процессы полимеризации на поверхности H^+ -каолинита вызвано не только ее непосредственным воздействием на реакции роста, передачи и обрыва цепи, но и изменением типа активных центров полимеризации. Известно [10, 16], что в присутствии воды при повышенных температурах происходит старение H^+ -форм природных ми-

нералов, т. е. имеет место гетерогенная химическая реакция превращения H^+ -формы в Al^{3+} -форму.

Действительно, обменная емкость воздушно-сухих образцов H^+ -каолинита по водороду после полимеризации в течение различного времени снижается, однако, с различной скоростью, зависящей от температуры. С повышением температуры от 70 до 110° скорость старения H^+ -формы каолинита резко увеличивается, а при 140° она ниже, чем при 90 и 110°. Обменная емкость H^+ -каолинита за 7 час. полимеризации при 110° уменьшается от 180 до 97 мк-экв/г. Причем за первый час она снижается до 120 мк-экв/г.

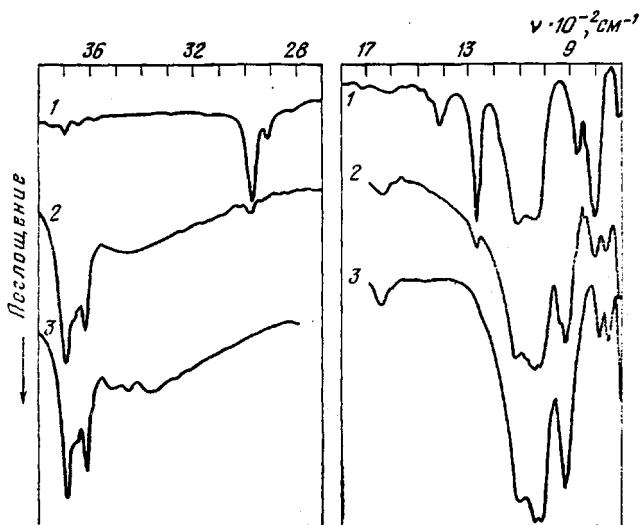


Рис. 5. ИК-спектры: 1 – ПДМС, образовавшийся на поверхности H^+ -каолинита, 2 – H^+ -каолинит, отделенный от ПДМС, 3 – исходный H^+ -каолинит

Таким образом, исходя из данных термического анализа (рис. 2) и данных о старении H^+ -каолинита в процессе полимеризации ОМЦТС при повышенных температурах, можно считать, что снижение глубины конверсии при 110° вызвано влиянием слабосвязанной с обменными протонами, а также с обменными катионами алюминия в H^+ -, Al^{3+} -форме каолинита воды [10], являющейся передатчиком и обрывателем роста полимерных цепей в катионной полимеризации [17].

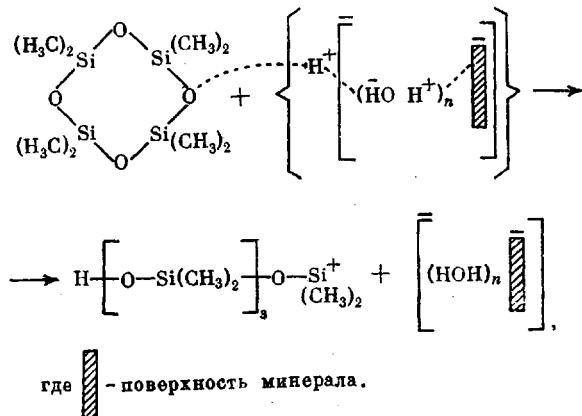
Следует отметить еще одну особенность полимеризации ОМЦТС на поверхности H^+ -каолинита. При концентрациях катализатора более 5 вес. % и температуре полимеризации выше 110° наблюдается гелеобразование полимера, которое происходит через 1–1,5 часа от начала процесса и достигает 60–80% от общего количества образовавшегося полимера. Гелеобразование ПДМС, вероятно, вызвано гетеролитическим расщеплением не только силоксановых связей макромолекул, но и $Si-CH_3$ -группы [17] под влиянием сильнокислотных центров поверхности. Рекомбинация осколков макромолекул приводит к образованию геля – структурированного полимера, не растворяющегося в растворителях (бензole, толуоле, гептане и др.). По этой причине на рис. 1, б, в кинетические кривые конверсии тетramerра при содержании 15 вес. % каолинита не приводятся.

В связи с вышеупомянутыми осложнениями при полимеризации тетрамера на поверхности H^+ -каолинита (старение, дегидратация поверхности, деполимеризация, поликонденсация и поликонденсационная прививка, гелеобразование) кинетические параметры полимеризации определяли только лишь на начальных стадиях процесса (до 30 мин. от начала полимеризации) и концентрациях каолинита 1–5 вес. %. Определенная эффектив-

ная энергия активации полимеризации ОМЦТС на H^+ -каолините равна $7,0 \pm 0,5$ ккал/моль, что ниже значений ее для гомогенного процесса (15–30 ккал/моль), катализируемого кислотами [17], и несколько выше, чем для процесса полимеризации на поверхности H^+ -сульфокатионитов (5 ккал/моль) [1]. Низкое значение энергии активации свидетельствует о том, что лимитирующей стадией полимеризации ОМЦТС на поверхности H^+ -каолинита является диффузия молекул тетрамера к активным центрам инициирования и роста, находящимся на поверхности раздела.

Учитывая полученные экспериментальные данные, можно следующим образом представить основные реакции, протекающие на поверхности H^+ -каолинита в процессе полимеризации ОМЦТС.

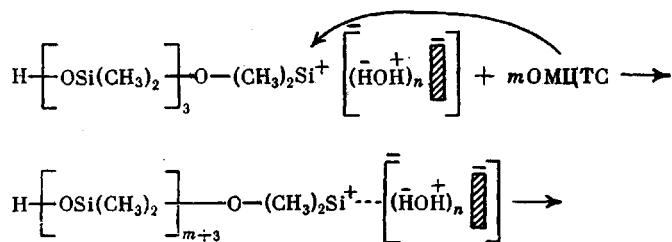
1. Инициирование полимеризации (расщепление циклов) на воздушно-сухих образцах H^+ -каолинита



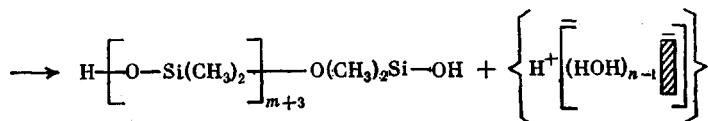
На полностью дегидратированном H^+ -каолините инициирование полимеризации может происходить не ионами гидроксония, а протонами, обладающими достаточно высокой подвижностью за счет протонного обмена на кислородных атомах решетки минерала [10].

Инициирование полимеризации на H^+ , Al^{3+} -форме (после старения H^+ -формы) происходит как обменными (ионами гидроксония), так и необменными протонами, образовавшимися за счет координационно-связанных с обменными ионами алюминия, молекул воды ($4\text{--}6$ молекул H_2O/Al^{3+}) [18].

2. Рост макрокатионов

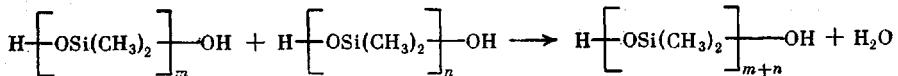


3. Обрыв полимерной цепи

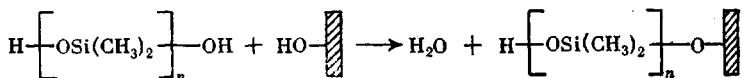


Таким же образом происходит обрыв цепи на гидратированных Al^{3+} -центрах (H^+ , Al^{3+} -форма каолинита после старения).

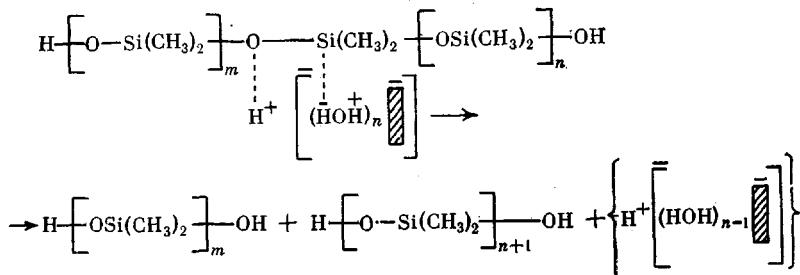
4. Поликонденсация макромолекул



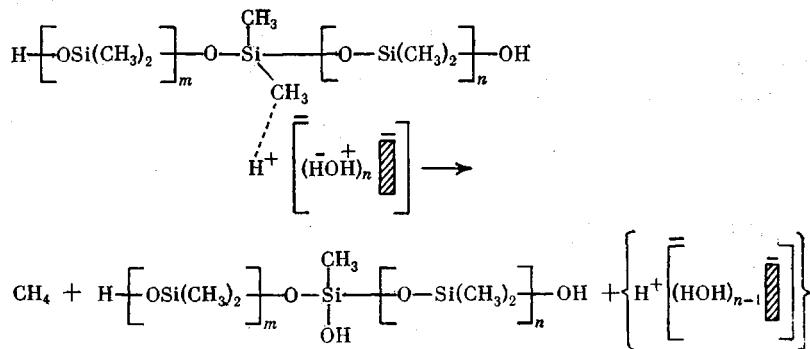
5. Конденсационная прививка



6. Гидролитическое расщепление силоксановых связей в макромолекулах ПДМС



7. Гетеролитическое расщепление Si—C-связей в макромолекулах



Конденсация OH-групп полифункциональных макромолекул приводит к образованию разветвленного трехмерного геля полимера. Возможно взаимодействие осколков $\sim \bar{\text{Si}}\text{O}$ и $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$, образовавшихся вследствие расщепления макромолекул по Si—O- и Si—C-связям, с образованием также структурированного полимера.

Кинетические данные полимеризации ОМЦТС в присутствии H^+ -каолинита и влияние небольших количеств воды, связанных с обменными ионами, на полимеризацию свидетельствуют о том, что она протекает только в поверхностном слое на границе раздела мономер — твердая поверхность. Сильное электростатическое взаимодействие между обменными протонами и поверхностью минерала, которое усиливается при дегидратации минерала, не позволяет предположить, что раскрытие циклов происходит с образованием свободных ионов [19], продолжающих полимеризацию в объеме мономера. Полимеризация тетрамера с большой скоростью на глу-

боко дегидратированной поверхности H^+ -каолинита подтверждает гетерогенный характер процесса полимеризации с участием контактных и разделенных пар, которыми являются протон (обменный или необменный в случае полимеризации на гидратированном Al^{3+} -центре) и гидратированная или дегидратированная поверхность кристалла каолинита (анион).

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР

Поступила в редакцию
2 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Брык, Н. Н. Баглеи, О. Д. Куриленко, Высокомолек. соед., **A17**, 1034, 1975.
2. Г. В. Бриндли, М. Накахира, Вопросы минералогии глин, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. M. Schätz, Пат. ЧССР 416688, 1965; РЖХим, 1966, 19C186.
4. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, **138**, 361, 1961.
5. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, **140**, 1310, 1961.
6. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
7. К. А. Андрианов, Т. А. Красовская, Химич. пром-сть, 1956, № 8, 462.
8. Н. Г. Васильев, Л. В. Головко, Ф. Д. Овчаренко, А. Г. Савкин, Коллоидн. ж., **38**, 847, 1976.
9. Н. Г. Васильев, Л. В. Головко, Ф. Д. Овчаренко, Коллоидн. ж., **38**, 843, 1976.
10. Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Васильев, Вестник АН УССР, 1973, № 12, 38.
11. А. Я. Королев, К. А. Андрианов, Л. С. Утешева, Т. Е. Введенская, Докл. АН СССР, **89**, 65, 1953.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. Л. Литлл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, «Мир», 1969.
14. М. Т. Брык, И. Е. Скобец, Н. Г. Васильев, О. Д. Куриленко, Сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, «Наукова думка», 1976, вып. 8, стр. 51.
15. М. Кучера, М. Елинек, Высокомолек. соед., **2**, 1860, 1960.
16. Н. Г. Васильев, Кандидатская диссертация, Киев, ИОНХ АН УССР, 1967.
17. Химия и технология кремнийорганических эластомеров, под ред. В. О. Рейхсфельда, «Химия», 1973.
18. К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая химия, «Химия», 1976.
19. М. Кучера, М. Елинек, Collect. Czechosl. Chem. Commun., **25**, 536, 1960.

THE POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRAZILOXANE AS CATALYZED BY KAOLINITE IN THE HYDROGEN FORM¹

Baglej N. N., Bryk M. T.

Summary

The kinetic studies of the ionic polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane at a surface of kaolinite of the H^+ -form have been carried out. The effect of the polymerization temperature, kaolinite moisture on the process of the cyclosiloxane transformation into the molecular mass of the polymer being formed has been considered. The effective energy of polymerization activation and the degree of polymer grafting have been determined. The schemes are given for the main reactions running at the surface of H^+ -kaolinite in the process of polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (decyclization, the propagation and termination (break) of a chain, polycondensation, condensational grafting and structurization). The role of water related to exchangeable centers and a surface of mineral in the said reactions is revealed.
