ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XX 1978 № 5

УДК 541.64:547.1'128

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНЫХ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

Брык М.Т., Варавко И.А., Куриленко О.Д.

Исследована каталитическая (КОН) полимеризация октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС) в присутствии дисперсных окислов. Установлено, что все окислы оказывают ингибирующее влияние на анионную полимеризацию, однако в разной степени в зависимости от кислотно-основных свойств их поверхности. Окислы цинка и кобальта практически не влияют на процесс полимеризации ОМЦТС. Наименьшие величины конверсии мономера и молекулярной массы полимера отмечены в присутствии сильнокислотных окислов алюминия и кремния. Для всех систем характерно увеличение выхода и молекулярной массы полимера с ростом температуры обработки окислов. Обрыв полимерной цепи происходит преимущественно на бренстедовских кислотных центрах.

В последние годы были предприняты исследования [1, 2] по влиянию твердой поверхности окислов металлов на процессы ионной полимеризации циклосилоксанов (гексаметилциклотрисилоксана и октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС)). По данным работы [1], окислы железа, кобальта и меди, введенные в ОМЦТС в количестве 10 вес.%, полностью подавляют процесс анионной полимеризации, катализируемой КОН. Этот эффект связывают с образованием устойчивого комплекса между активным центром роста макромолекулы и катионом металла окисла.

Согласно [2], халькогениды цинка (ZnO, ZnS, ZnSe, ZnFe), предварительно термоактивированные при 200—500°, катализируют полимеризацию циклосилоксанов с образованием высокомолекулярных эластомеров.

Исследование влияния дегидратированных и дегидроксилированных окислов металлов, введенных в ОМЦТС в различных концентрациях, на процесс расщепления циклических молекул показало [3], что конверсия тетрамера под каталитическим влиянием поверхности окислов не превышает 3—4%.

Представляет интерес выяснить более детально влияние указанных окислов на процесс анионной полимеризации ОМЦТС, катализируемой КОН.

Разнообразие активных центров на поверхности окислов металлов (катионы металлов, анионы кислорода, ОН-группы различной степени кислотности) создает условия для более полного изучения влияния природы поверхности окислов на процесс анионной полимеризации ОМЦТС.

Исследуемые окислы значительно отличаются по протонодонорной [4] и электроноакцепторной [5] способности.

Исходя из различия донорно-акцепторных свойств поверхности окислов, можно ожидать, что их влияние на анионную полимеризацию ОМЦТС будет существенно отличаться.

Введение малых количеств дегидратированных окислов, поверхность которых обладает слабоосновными или слабокислотными свойствами (Co_2O_3, ZnO, CdO, MgO, Fe_2O_3, CuO), оказывает незначительное влияние на конверсию ОМЦТС (рис. 1), тогда как при введении в тетрамер Al_2O_3

или SiO_2, поверхность которых обладает сильнокислотными бренстедовскими (SiO_2, Al_2O_3) и льюисовскими (Al_2O_3) центрами, глубина превращения ОМЦТС резко понижается и не превышает 1—6%. Аналогичная зависимость характерна и для системы ОМЦТС — Bi_2O_3.

С дальнейшим увеличением концентрации окислов (5 вес.%) глубина превращения тетрамера постепенно уменьшается до 25 (PbO, CuO) и 50% (TiO_2, Fe_2O_3). Окислы магния, кадмия и особенно цинка и кобальта в указанном количестве незначительно понижают конверсию тетрамера.

При введении в ОМЦТС 10% большинства окислов конверсия тетрамера незначительная; лишь в присутствии 10 вес.% окислов цинка и кобальта конверсия ОМЦТС составляет 85—88%.

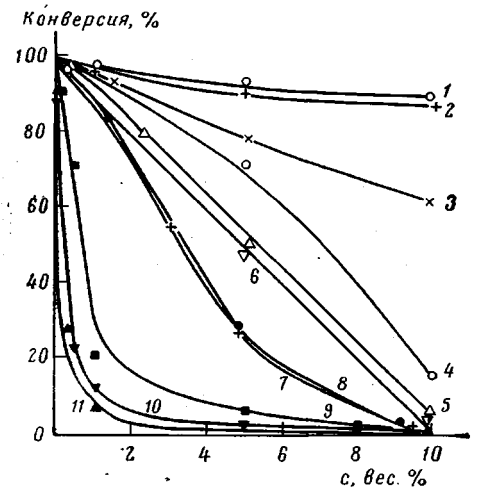


Рис. 1

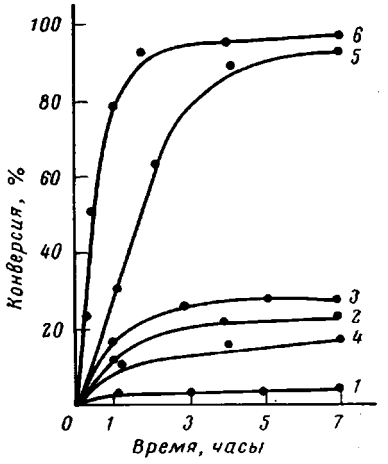


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии ОМЦТС от концентрации дегидратированных окислов кобальта (*1*), цинка (*2*), кадмия (*3*), магния (*4*), титана (*5*), железа (*6*), меди (*7*), свинца (*8*), висмута (*9*), кремния (*10*) и алюминия (*11*); продолжительность полимеризации 7 час.

Рис. 2. Полимеризация ОМЦТС в присутствии 5 вес%. термообработанных окислов: *1–3* – SiO_2 (400, 600, 800° соответственно); *4–5* – MgO (400, 800°); *6* – ОМЦТС без окислов

Дальнейшее увеличение концентрации окислов практически не влияет на степень превращения ОМЦТС в полимер, которая составляет 3—5% для большинства исследуемых окислов.

По влиянию на конверсию ОМЦТС в анионной полимеризации исследуемые окислы можно расположить в следующий ряд (при концентрации окислов до 10%): $Co_2O_3 \leqslant ZnO < CdO < MgO < TiO_2 \leqslant Fe_2O_3 < CuO \leqslant PbO < Bi_2O_3 < SiO_2 < Al_2O_3$. Следует отметить, что влияние окислов на анионную полимеризацию ОМЦТС практически обратное по сравнению с соответствующими им металлами [6]. Это указывает на различную природу поверхностных центров, взаимодействующих в том и другом случаях с растущими полимерными молекулами. Для полимеризации ОМЦТС в присутствии окислов в отличие от металлов не наблюдается отчетливо выраженной корреляции между глубиной конверсии тетрамера, ионными радиусами металлов и их электроотрицательностью. Это, вероятно, связано с дополнительным влиянием на процесс превращения ОМЦТС кислотности (концентрации и природы кислотных центров) твердой поверхности окислов.

Сравнение литературных данных по кислотности поверхности твердых окислов [4, 5] с их влиянием на анионную полимеризацию ОМЦТС приводит к заключению, что кислотность поверхности является фактором,

определяющим скорость и глубину каталитического превращения тетрамера. Чем выше кислотность и концентрация поверхностных активных центров окислов, тем эффективнее их ингибирующее влияние на анионную полимеризацию ОМЦТС. Дезактивирование центра роста полимерной цепи происходит за счет его взаимодействия с кислотным центром поверхности окисла.

В связи с этим возникает вопрос о природе кислотных центров, обрывающих рост полимерных цепей на поверхности окислов.

Как известно [7], с повышением температуры прокаливания в вакууме протонная кислотность поверхности окислов понижается, а апротонная — возрастает. Проведенные нами исследования по анионной полимеризации ОМЦТС на поверхности окислов, обладающих различной кислотностью и в различной степени дегидроксилированных, показали, что для всех систем характерно увеличение выхода полимера с повышением температуры термообработки окислов (рис. 2). Следовательно, обрыв растущей полимерной цепи происходит на бренстедовских кислотных центрах

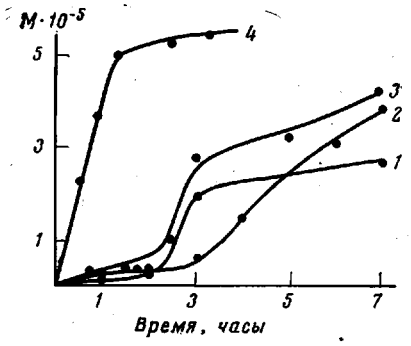


Рис. 3

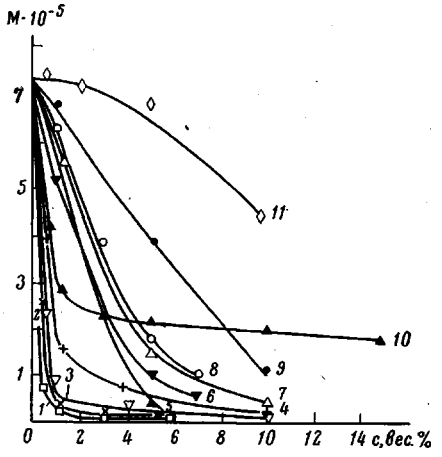
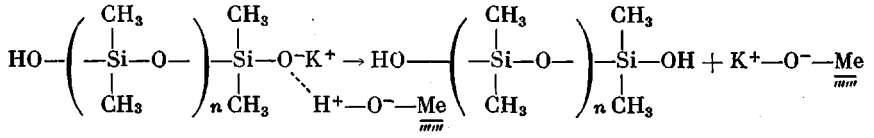


Рис. 4

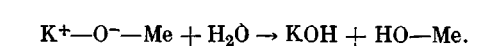
Рис. 3. Изменение во времени молекулярной массы полимера, образующегося при полимеризации ОМЦТС в присутствии 5% ZnO (*1*), 5% CdO (*2*), 3% MgO (*3*) и без окислов (*4*)

Рис. 4. Зависимость молекулярной массы полимера от концентрации окислов, введенных в ОМЦТС:

1 — Co_2O_3; *2* — ZnO; *3* — CdO; *4* — MgO; *5* — TiO_2; *6* — Fe_2O_3; *7* — CuO; *8* — PbO; *9* — Bi_2O_3; *10* — SiO_2; *11* — Al_2O_3; продолжительность полимеризации 7 час.



Образовавшиеся в этих условиях низкомолекулярные полимеры могут вступать в реакцию поликонденсации с выделением воды, которая взаимодействует с поверхностным солеобразным соединением с регенерацией KOH



О течении последнего процесса на поверхности окислов, содержащих слабоосновные или слабокислотные центры, свидетельствует наличие индукционного периода на кинетических кривых превращения ОМЦТС, когда

в течение первого часа полимеризации глубина превращения не превышает 5—10%, а за следующий час увеличивается до 80—90%.

Рост молекулярной массы полимера во времени при использовании этих окислов также подчиняется этой закономерности (рис. 3).

Зависимость величины молекулярной массы полидиметилсилоксана, образующегося на поверхности окислов, от их концентрации (рис. 4) удовлетворительно коррелирует с аналогичной зависимостью конверсии ОМЦТС.

Малые количества (до 1 вес.%) окислов кобальта, кадмия, магния, меди, титана и железа оказывают несущественное влияние на величину молекулярной массы (рис. 4, кривые *5—9*, *11*). Более эффективно влияют на молекулярную массу образующегося полимера малые добавки цинка, свинца, алюминия и кремния (рис. 4, кривые *1—4*, *10*).

Увеличение концентрации окислов (за исключением CdO и Co_2O_3) до 10 вес.% и более не влияет на величину молекулярной массы полимера: при концентрациях большинства окислов выше 10 вес.% молекулярная масса полидиметилсилоксана лежит в пределах 10 000—50 000.

С увеличением температуры термовакуумной обработки исследуемых окислов величина молекулярной массы полимера возрастает, хотя общий характер ее зависимости от концентрации наполнителей не меняется.

Различный характер влияния исследуемых окислов на молекулярную массу полидиметилсилоксана, образующегося на поверхности в процессе анионной полимеризации ОМЦТС, обусловлен природой поверхности окислов.

По характеру влияния на конверсию и величину молекулярной массы полимера исследуемые окислы можно разделить на следующие группы.

1. Сильнокислотные окислы (SiO_2, Al_2O_3) подавляют полимеризацию ОМЦТС. Обрыв реакционной цепи происходит вследствие взаимодействия макроиона с кислотным центром поверхности.

2. Кислотные (льюисовского типа) и основные окислы (TiO_2, Fe_2O_3, CuO и MgO) не оказывают существенного влияния на глубину конверсии и величину молекулярной массы полимера в области малых наполнений вследствие слабого влияния основных OH-групп и льюисовских кислотных центров на блокирование активных центров роста полимерной цепи.

3. Слабоосновные окислы (Co_2O_3 и CdO) оказывают незначительное влияние на глубину конверсии и молекулярную массу полимера. К указанным окислам примыкает ZnO, которая не влияет на конверсию ОМЦТС, однако существенно понижает молекулярную массу полимера, очевидно, вследствие ее участия в образовании активного центра роста полимерных цепей.

4. Окислы PbO и Bi_2O_3 по влиянию на величину молекулярной массы полимера и конверсию тетрамера близки к окислам, содержащим сильнокислотные бренстедовские и льюисовские центры. Их ингибирующее влияние на процесс анионной полимеризации ОМЦТС, вероятно, связано с эффективным взаимодействием макроиона с катионами окислов.

ОМЦТС перегоняли в вакууме над металлическим натрием; т. кип. 175° (64° при 10 *тор*); показатель преломления 1,3968.

Характеристики используемых окислов приведены в работах [8—10].

Полимеризацию ОМЦТС в присутствии окислов вели при 145° в сухой инертной атмосфере в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Полимеризацию ОМЦТС вели только в присутствии дегидратированных и дегидроксилированных окислов; концентрация катализатора (KOH) составляла 0,1 вес.% от веса ОМЦТС.

Окислы, подвергнутые термовакуумной обработке и запаянные в тонкостенные ампулы, вводили в реактор, температура в котором достигала заданной, и продували его в течение 1 часа сухим азотом. После этого вводили в реактор ОМЦТС, разбивали в нем ампулу с навеской окисла и вносили катализатор при интенсивном перемешивании системы.

Глубину конверсии ОМЦТС определяли методом отбора проб реагирующей системы с последующим испарением тетрамера в вакууме.

Молекулярную массу полимера рассчитывали по формуле: $[\eta]=2{,}15\cdot10^{-4}\cdot M^{0{,}65}$ [11].

Характеристическую вязкость полимера определяли в толуоле при 25±0,01°.

Для определения молекулярной массы полимера его образцы, содержащие наполнители, растворяли в бензоле и отделяли дисперсную фазу фильтрованием или центрифугированием.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР

Поступила в редакцию
8 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *К. Б. Пиотровский, А. И. Иванов, Б. А. Долгоплоск,* Докл. АН СССР, *141*, 677, 1964.
2. *E. E. Bostik.* Пат. США 34115777, 1968.
3. *М. Т. Брык, И. А. Варавко, О. Д. Куриленко,* Докл. АН УССР, серия Б, 1977, 513.
4. *Н. Е. Третьяков, В. Н. Филимонов,* Кинетика и катализ, *13*, 815, 1972.
5. *Н. Е. Третьяков, В. Н. Филимонов,* Кинетика и катализ, *14*, 803, 1973.
6. *И. А. Варавко,* Кандидатская диссертация, Киев, Ин-т коллоидной химии и химии воды АН УССР, 1977.
7. *K. Tanabe, M. Katayama,* J. Res. Inst. Catalysis, Sapporo, *7*, 106, 1959.
8. *М. Т. Брык, И. А. Варавко, О. Д. Куриленко,* Высокомолек. соед., *A17*, 2434, 1975.
9. *М. Т. Брык, И. А. Павлова, О. Д. Куриленко,* Коллоидн. ж., *37*, 3, 1975.
10. *М. Т. Брык, И. А. Павлова, О. Д. Куриленко,* Докл. АН УССР, серия Б, 1973, 241.
11. *А. Я. Королев, К. А. Андрианов, Л. С. Утешева, Т. Е. Введенская,* Докл. АН СССР, *89*, 65, 1953.

ANIONIC POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE IN THE PRESENCE OF DISPERSE METAL OXIDES

Bryk M. T., Varavko I. A., Kurilenko O. D.

Summary

The investigation of the catalytic (KOH) polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) in the presence of disperse oxides has shown that all oxides have an inhibiting effect on anionic polymerization, though to a different degree depending on the acid-basic properties of their surface. Zinc and cobalt oxides virtually do not affect the polymerization process of OMCTS. The lowest values of monomer conversion and polymer mass were observed in the presence of strongly acid aluminium and silicon oxides. For all systems the yield and molecular mass of polymer increase with rising treatment temperature of oxides. The termination of the polymeric chain occurs mainly at Bronsted acid centers.