

УДК 541.64:547.315.2

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА, АДСОРБИРОВАННОГО  
НА КАОЛИНИТЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

***Полушкин В. А., Динер В. А., Зеленер З. Ф.,  
Локуциевский В. А., Якутин В. А.***

Исследована полимеризация изопрена, адсорбированного на каолините из газовой фазы. В процессе полимеризации часть полизопрена, наиболее близкая к поверхности подложки, свивается и не экстрагируется растворителями. Экстрагируемая часть полимера является смесью макромолекул обычного строения и макромолекул, каждое звено которых включает группу OH или C=O. В состав нерастворимого полизопрена также входят кислородсодержащие группы. Высказаны соображения о том, что внедрение кислородсодержащих групп в полимер происходит в результате реакций молекул воды, связанных с обменными катионами каолинита, с ненасыщенными связями полизопрена. Установлена микроструктура полизопрена.

Один из методов модифицирования минеральных наполнителей путем полимеризации на их поверхности различных мономеров может быть основан на каталитической активности самого наполнителя. В этом случае для проведения полимеризации на поверхности порошка не требуется прибегать к каким-либо инициаторам или физическим воздействиям на систему. К таким наполнителям относятся различные природные алюмосиликаты — каолинит, монтмориллонит и др., на поверхности которых находятся кислотные центры, способные инициировать катионную полимеризацию некоторых мономеров.

В настоящей работе представлены результаты исследования одной из таких систем: каолинит — изопрен. На возможность инициирования каолинитом полимеризации изопрена и эффективность применения модифицированного таким образом порошка для наполнения ряда полимерных систем указывалось в работах [1, 2]. Однако структура полимера-модификатора в этих работах не исследована.

Молекула изопрена содержит две ненасыщенные связи, и полимеризация такого мономера может приводить к полимерам различного строения, существенно различающимся по своим свойствам. Кроме того, как нами было показано на примере системы каолинит — стирол [3], молекулы воды, составляющие гидратную оболочку обменных катионов минерала, могут оказывать существенное влияние на строение полимерных молекул, образующихся в адсорбционных слоях. Вполне очевидно, что для эффективного использования модифицированного наполнителя необходимо знать свойства и структуру полимерного модификатора. В настоящей работе и была поставлена задача исследования структуры полимера, образующегося при полимеризации изопрена, адсорбированного на каолините из газовой фазы. При этом мы считали, что полимеризация осуществляется по катионному механизму. Доводы в пользу катионного механизма полимеризации на каолините приведены во многих работах, в том числе в нашей [3].

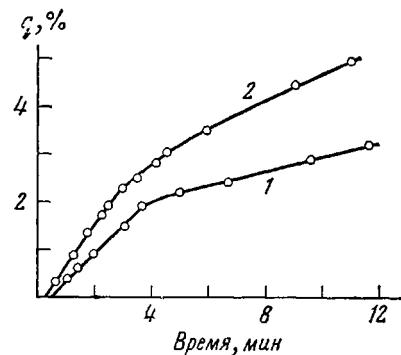
Исследовали смешанную форму  $\text{Na}=\text{Al}$  каолинита Просяновского месторождения. Общая обменная емкость минерала 33,5 мкг-экв/г, емкость по катиону  $\text{Al}^{3+}$  — 6,5 мкг-экв/г. Методическая часть описана в работах [3, 4].

Изучение кинетики полимеризации изопрена, адсорбированного на каолините из газовой фазы, показало, что реакция протекает с довольно

высокой начальной скоростью, а после достижения определенного количества полимера скорость резко снижается.

Типичные кинетические кривые полимеризации изопрена на каолините приведены на рис. 1. Их рассмотрение показывает, что независимо от условий реакции (температуры и давления паров мономера) при образовании ~2% полиизопрена скорость полимеризации резко снижается. Скорость полимеризации, рассчитанная по кривым 1 и 2 на рис. 1, по достижении 2% полиизопрена снижается с 0,85 до 0,25%/мин и с 0,60 до 0,15%/мин соответственно.

Рис. 1. Кривые накопления полиизопрена при полимеризации изопрена из газовой фазы на каолините при 17° и давлении паров мономера 22,1 кПа (1) и при 80° и давлении 149,6 кПа (2) ( $q$  — количество полиизопрена, % к массе порошка)



При экстракции покрытого полимером порошка типичными растворителями полиизопрена, как и в работе [1], было обнаружено, что часть полимера с поверхности порошка не смывается. Неэкстрагируемая фракция, очевидно, представляет собой микросетчатый спицкий полиизопрен. На возможность спшивания полиизопрена при катионной полимеризации на твердых катализаторах указывалось в работе [4].

В табл. 1 приведены результаты опытов по экстракции полиизопрена с каолинита бензолом в аппарате Сокслета при различных условиях проведения реакции и различном содержании полимера на порошке. Из этих данных следует, что доля полиизопрена, не экстрагируемого растворителем, не зависит от условий проведения полимеризации и составляет в среднем 1,8% от общей массы полимера. Если каолинит содержит после полимеризации менее 1,8% полиизопрена, полимер вообще не экстрагируется. Количество неэкстрагируемого полиизопрена не определяется растворителем, примененным для экстракции (бензол,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , толуол). Сопоставление этого факта с характером кривых накопления полимеризации (рис. 1) позволяет предположить, что перелом на кривых отвечает завершению формирования спицкого полимера.

Таблица 1

Результаты экстракции и фракционирования продуктов полимеризации изопрена на каолините

$T^{\circ}$	Давление пара изопрена, кПа	$q, \%$	Содержание неэкстрагируемого полиизопрена, % к массе каолина	Соотношение первой и второй растворимых фракций полиизопрена, %
-5	16,8	5	1,8	80:20
-15	9,6	10	1,8	80:20
17	45,2	30	1,9	76:24
-15	9,6	30	1,8	79:21
-5	16,8	2	1,9	78:22
-3	19,3	2	1,6	80:20
17	45,2	3	1,8	78:22
-5	16,8	1,5	1,5	—
17	45,2	2,0	2,0	—
-15	9,6	1,0	1,0	—
-15	9,6	0,5	0,5	—

При полимеризации изопрена одновременно по двум двойным связям узлы спивки в полимере могут образовываться в пределах одного мономерного звена. Очевидно, формирование на поверхности частиц слоя микросетчатого полимера препятствует проникновению молекул мономера к поверхностным кислотным центрам, и скорость дальнейшей полимеризации контролируется скоростью диффузии через слой спитого полизопрена. Переход реакции в диффузионно-контролируемую область и проявляется в резком снижении скорости полимеризации. Можно полагать, что одновременной полимеризации по двум связям преимущественно подвергаются молекулы, адсорбирующиеся на «свободную» поверхность каолинита, когда кислотные центры не заблокированы полимером. Поэтому доля спитого полизопрена не зависит от условий проведения реакции. Исходя из этих соображений, доля спитого полимера и частота спивок должны определяться удельной поверхностью порошка и концентрацией кислотных центров.

При дальнейшей полимеризации, когда часть кислотных центров блокирована спитым полимером, полимеризация сразу по двум связям  $C=C$  изопрена становится менее вероятной и образуется растворимый полимер.

При исследовании растворимого полизопрена методом тонкослойной хроматографии на силикагелевых пластинах (элюент — бензол) было обнаружено, что полимер делится на две фракции. При этом одна из фракций имеет значение  $R_f$ , близкое к 1, а другая остается на старте. Эти фракции были обозначены как первая и вторая. Вторая фракция совершенно неподвижна при элюировании «хорошими» растворителями полизопрена — бензолом, толуолом,  $CCl_4$  и легко элюируется такими полярными растворителями, как метиловый и этиловый спирты, ацетон и др., в которых уже первая фракция полимера неподвижна. Такое поведение второй фракции полизопрена предполагает наличие в ней полярных групп, способствующих прочной адсорбции на гидроксилированной поверхности силикагеля.

Для разделения двух фракций полизопрена применили метод адсорбционной колоночной хроматографии.

Чистоту деления фракций контролировали методом тонкослойной хроматографии и рефрактометрически.

При выделении спитой фракции полизопрена (обозначена как третья) с модифицированного каолинита экстрагировали растворимые фракции полимера и затем растворяли минеральную подложку в плавиковой кислоте. Выделенный полимер тщательно промывали плавиковой кислотой, сушили и дополнительно экстрагировали бензолом в аппарате Сокслета. Чистоту удаления подложки контролировали по отсутствию в ИК-спектре спитого полимера фрагментов каолинита и по результатам эмиссионного анализа.

Таким образом, из полизопрена, заполимеризованного на каолините, было выделено три полимерные фракции — две растворимые и одна нерастворимая. Результаты элементного анализа и определения ММ растворимых фракций представлены в табл. 2. Из этих данных следует, что первая фракция полностью построена из элементарных звеньев изопрена. Содержание кислорода во второй фракции и спитом полизопрене указывает на то, что в состав этих фракций входят кислородсодержащие группы.

Таблица 2

Состав и ММ продуктов полимеризации изопрена на каолините  
(Полимеризация при  $15^\circ$  в насыщенных парах мономера, содержание полизопрена 10% к массе порошка)

Фракция	Содержание элементов, вес. %			Брутто-формула	$M_n$
	C	H	O		
Первая	86,8	11,8	—	$C_5H_8$	420
Вторая	70,4	9,2	20,4	$C_5H_{7,7}O_{1,0}$	820
Третья	77,6	8,0	14,4	$C_5H_{6,1}O_{0,7}$	—

ны. Соотношение первой и второй фракций в экстрагируемой части полизопрена дано в табл. 1. Для исследования структуры и строения выделенных фракций полизопрена были применены методы ИК- и ПМР-спектроскопии.

На рис. 2 приведены ИК-спектры выделенных фракций полизопрена. Во всех трех спектрах содержатся полосы его поглощения. Вместе с тем определение микроструктуры полимеров по данным ИК-спектроскопии затруднительно. Действительно, *цис*- и *транс*-1,4-изомеры имеют один и тот же углеродный скелет и отличаются положением всего одного атома

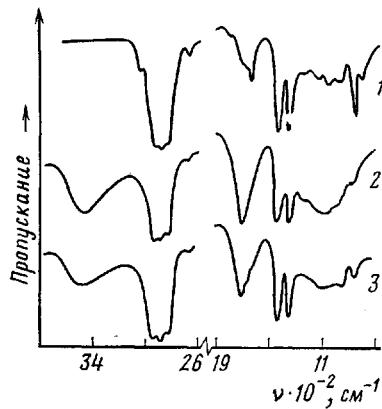


Рис. 2

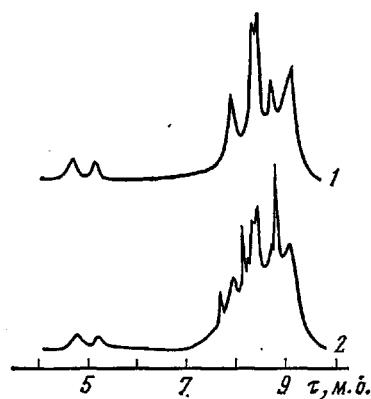


Рис. 3.

Рис. 2. ИК-спектры первой (1), второй (2) и третьей (3) фракций полизопрена: 1, 2 — пленка на пластинке из NaCl, 3 — таблетка с KBr

Рис. 3. Спектры ПМР первой (1) и второй (2) фракций полизопрена

водорода. Кроме того, существенные различия в ИК-спектрах полизопренов наблюдаются лишь для полимеров с достаточно длинными блоками соответствующей структуры [6], что не может быть у низкомолекулярного полимера. Все же в приведенных спектрах можно выделить полосу поглощения  $840 \text{ см}^{-1}$ , характерную для 1,4-*цис*-изомера,  $910 \text{ см}^{-1}$  — для 1,2-изомера и  $889 \text{ см}^{-1}$  — для 3,4-изомера; полосы поглощения с максимумами при  $800$  и  $1385 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к 1,4-*транс*-микроструктуре, отсутствуют [6].

Таблица 3

#### Микроструктура растворимых фракций полизопрена

Структура	Хим. сдвиг, τ м. д.	Содержание структурь, %	Хим. сдвиг, τ м. д.	Содержание структурь, %
	первая фракция		вторая фракция	
1,4- <i>цис</i>	8,33	28	8,35	25
1,4- <i>транс</i>	8,47 *	—	8,47 *	—
1,2	8,94	40	8,95	17
3,4	8,40	35	8,44	24
Циклическая	9,10	27	9,10	34

\* По данным работы [7].

Для количественного определения микроструктуры растворимых фракций полизопрена был применен метод ПМР высокого разрешения, который для этой цели более информативен. Спектры ПМР первой и второй фракций, приведенные на рис. 3, имеют сложные контуры поглощения, которые удалось разделить на отдельные линии гауссовой и лоренцевой форм методом последовательных приближений. Отнесение и количественное определение геометрических изомеров проводили по сигналам метильных групп [7]. Результаты исследования приведены в табл. 3, из которой следует, что в первой и второй фракциях полизопрена присутствуют структуры 1,4-цис, 1,2 и 3,4, причем соотношение геометрических изомеров в первой и второй фракциях различается. 1,4-Транс-структура в растворимых продуктах полимеризации изопрена на каолините не обнаружена, что согласуется с результатами ИК-спектроскопии. Отметим, что катионная полимеризация изопрена и других диенов на различных катализаторах характеризуется преимущественным образованием 1,4-транс-изомера (~90%) и полным отсутствием 1,4-цис-изомеров [8]. В обеих фракциях полизопрена было обнаружено высокое содержание циклической структуры.

Рассмотрение ИК-спектров (рис. 2) показывает также, что в состав второй и третьей фракций полизопрена дополнительно входят гидроксильные и карбонильные группы с максимумами поглощения при 3480 и 1720 и 1680 см<sup>-1</sup> соответственно, что согласуется с данными элементного анализа, свидетельствующими о присутствии в этих фракциях кислорода. В третьей фракции полизопрена интенсивность полосы карбонильного поглощения несколько ниже, чем во второй. Очевидно, это связано с меньшим содержанием кислорода в третьей фракции (табл. 2).

Образование полимера, включающего гидроксильные и карбонильные группы, наряду с полимером обычного строения мы наблюдали при исследовании полимеризации стирола, адсорбированного на каолините из газовой фазы [3]. В этой работе мы пришли к заключению, что внедрение кислородсодержащих групп в полимер происходит путем присоединения к концевым связям C=C полимера молекул воды, координационно-связанной с обменными катионами каолинита с последующим окислением групп OH до карбонильных. Очевидно, то же самое происходит и при полимеризации изопрена, адсорбированного на каолините. В каждой молекуле ПС, заполимеризованного на каолините, имеется одна концевая ненасыщенная связь C=C. В молекуле полизопрена, независимо от способа полимеризации, связь C=C остается в каждом элементарном звене. Эта связь может протонироваться на поверхностных кислотных центрах каолинита и, как следствие, присоединять молекулу координированной воды. Поэтому почти в каждом элементарном звене второй фракции полизопрена имеется кислородсодержащая группа. В третьей фракции часть ненасыщенных группировок участвует в реакции спшивания полимера. Вследствие этого содержание кислородных групп в ней по сравнению со второй фракцией несколько ниже.

Таким образом, в настоящей работе установлена микроструктура и состав полимеров, образующихся при полимеризации изопрена, адсорбированного на каолините из газовой фазы. Значительное содержание полимерной фракции, включающей полярные гидроксильные и карбонильные группы, может, как нам кажется, расширить возможные сферы применения модифицированного описанным методом наполнителя.

Данные настоящей работы позволяют полагать, что наблюдаемое явление образования наряду с полимером обычного состава полимера, включающего кислородсодержащие полярные группы, закономерно для процессов полимеризации в адсорбционных слоях природных алюмосиликатов на бренстедовских кислотных центрах.

Авторы благодарят Б. Л. Цетлина за обсуждение работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hawthorne D. G., Hodgkin J. H., Loft B. C., Solomon D. H. J. *Macromolec. Sci. Chem.*, 1974, v. 8, № 3, p. 649.
2. Hawthorne D. G., Solomon D. H. J. *Macromolec. Sci. Chem.*, 1974, v. 8, № 3, p. 659.
3. Полушкин В. А., Динер В. А., Локутьевский В. А., Хан И. Г. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 420.
4. Динер В. А., Полушкин В. А., Цетлин Б. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2377.
5. Катионная полимеризация / Под ред. Плеща П. М.: Мир, 1966, с. 302.
6. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1976, с. 362.
7. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977, с. 232.
8. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1968, с. 69.

Центральный научно-исследовательский  
институт бумаги

Поступила в редакцию  
24.III.1983

## POLYMERIZATION OF ISOPRENE ADSORBED ON KAOLINITE FROM THE GASEOUS PHASE

*Polushkin V. A., Diner V. A., Zelener Z. F.,  
Lokutsievskii V. A., Yakutin V. A.*

### Summary

Polymerization of isoprene adsorbed on kaolinite from the gaseous phase has been studied. During polymerization some part of polyisoprene the nearest to supporter surface is crosslinked and is not extracted by solvents. The extracted part of the polymer is a mixture of macromolecules of usual structure and macromolecules each unit of which has OH or C=O group. Insoluble polyisoprene also contains the oxygen-containing groups. The incorporation of oxygen-containing groups into polymer proceeds as a result of reactions of water molecules binded with exchange cations of kaolinite with unsaturated bonds of polyisoprene. The microstructure of polyisoprene is determined.