

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. В. Н. Чещевой, В. А. Полушкин, А. И. Кузав, Г. А. Миронцева, В. А. Динер

ОСОБЕННОСТИ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРАХ КАОЛИНИТА

Изучены кинетические закономерности и ММР олигомеров, образующихся при полимеризации мономеров, адсорбированных на каолините из газовой фазы, при инициировании кислотными центрами минерала. Показано, что полимеризация на каолините протекает без изменения числа инициирующих центров; все цепи образуются за счет реакции передачи цепи на мономер. Степень полимеризации и ММР олигомеров практически не зависит от поверхностной концентрации мономера и температуры; олигомеры характеризуются весьма узким ММР: $M_w/M_n=1,11-1,28$, $M_z/M_w=1,10-1,14$. Предполагается, что при полимеризации адсорбированных мономеров существует специфический механизм ограничения цепи, когда взаимодействие растущей цепи с поверхностью препятствует внедрению молекулы мономера между активным концом и противоионом, и энергетически более выгодной становится передача цепи.

Процессы полимеризации мономеров, адсорбированных на твердых телах из газовой фазы в последнее время интенсивно разрабатываются [1]. Для инициирования полимеризации адсорбированных мономеров в принципе пригодны все известные методы. Ряд минеральных веществ, входящих, например, в группу слоистых силикатов, содержит поверхностные кислотные центры, которые способны инициировать катионную полимеризацию [2, 3].

Влияние различных условий (концентрации мономера, температуры, толщины полимерного слоя и т. п.) на брутто-скорость полимеризации стирола, адсорбированного из газовой фазы на наиболее распространенном слоистом силикате — каолините, изучено в работах [4, 5]. В этих, а также других работах [3] отмечалось, что при полимеризации на слоистых силикатах образуются низкомолекулярные олигомеры стирола.

Влияние условий реакции на ММ олигомеров в работах, посвященных полимеризации на слоистых силикатах, не исследовалось. Вместе с тем знание этих закономерностей необходимо как для практических целей получения модифицированных наполнителей, так и для более глубокого понимания химизма процессов. В настоящей работе изучено влияние условий полимеризации мономеров, адсорбированных на каолините из газовой фазы, на молекулярные характеристики образующихся олигомеров.

В качестве объекта исследования использовали Al-форму каолинита Просяновского месторождения (удельная поверхность по азоту $14,1 \text{ м}^2/\text{г}$, обменная емкость $33,5 \text{ мкг-экв}/\text{г}$). Мономеры очищали по общепринятым методикам.

Полимеризацию проводили в двухкамерных ампулах. В одну камеру засыпали порошок, в другую заливали мономер. Предварительно мономер и каолинит тщательно обезгаживали в вакууме.

Мономер и порошок термостатировали отдельно, что позволяло регулировать давление пара мономера в широких пределах. Кинетические опыты проводили на цельностеклянной установке типа весов Мак-Бега [5]. Среднечисленную ММ олигомеров определяли методом ИТЭК на приборе «Перкин — Эльмер — Хитачи» (модель 115). ММР определяли методом ГПХ; методика описана в работе [6]. В работе [7] показано, что методы ГПХ и ИТЭК дают хорошо сходимые значения среднечисленных ММ. Содержание двойных связей в олигомерах определяли методом озонолиза на приборе АДС-2.

Полимеризация мономеров, адсорбированных на каолините из газовой фазы, продолжается длительное время. С накоплением полимера на по-

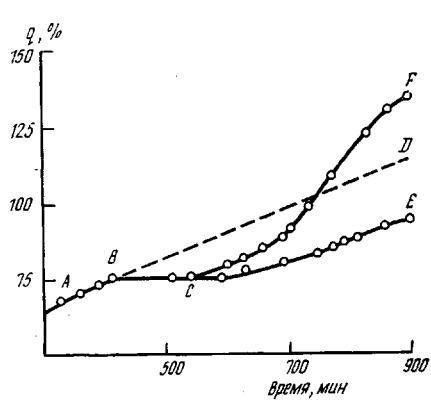


Рис. 1

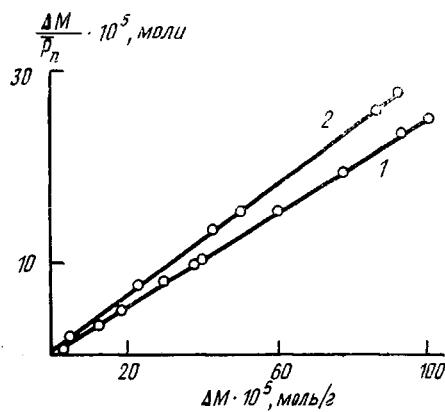


Рис. 2

Рис. 1. Кривые накопления полимера при полимеризации из газовой фазы: AB – полимеризация стирола (начало кривой не показано); BC – прекращение подачи стирола; BD – касательная к кривой AB в точке B ; CE – повторная подача стирола; CF – подача изопрена. Условия полимеризации стирола: $p/p_0=0,40$, 353 К; изопрена: $p/p_0=0,48$, 353 К; q – содержание олигомера (% к массе каолинита)

Рис. 2. Зависимость числа олигомерных цепей от расхода мономера при полимеризации стирола (1) и индена (2) на каолините $p/p_0=0,95$, 273 К

верхности частиц скорость полимеризации падает, что, как показано в работах [4, 5], связано с переходом реакции из кинетической в диффузионную область. Однако в условиях непрерывной подачи мономера полностью реакция не останавливается. При прекращении поступления мономера скорость полимеризации непрерывно снижается вплоть до практически полной конверсии. При возобновлении подачи мономера реакция начинается снова, и постепенно скорость полимеризации приближается к значению, отвечающему моменту прекращения подачи мономера (рис. 1). Аналогичная картина наблюдалась при использовании для повторной полимеризации других мономеров, но скорость их полимеризации, разумеется, отличалась (рис. 1). Можно полагать, таким образом, что полимеризация на каолините протекает без изменения числа инициирующих центров.

Реакции катионной полимеризации такого типа названы Кеннеди [8] как квазиживые. Они отличаются от истинных «живых» полимеризационных систем тем, что в них имеет место вещественный обрыв цепей, но отсутствует кинетический.

В основе анализа кинетической схемы квазиживой полимеризации лежит зависимость среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n или числа цепей $\Delta M/\bar{P}_n$ от конверсии или расхода мономера. Оказалось, что при полимеризации изученных мономеров на каолините \bar{P}_n олигомеров практически не зависит от продолжительности реакции, включая как начальные, так и глубокие стадии, отвечающие диффузионной области. Если экспериментальные данные представить в виде зависимости числа цепей от времени, то получится прямая, выходящая из начала координат (рис. 2). Это означает, что число цепей нарастает за счет реакции передачи цепи на мономер [9] и \bar{P}_n не зависит от эффективной концентрации активных центров.

Вывод, следующий из кинетических данных, согласуется с результатами химического анализа олигомеров. Число двойных связей в олигомерах четко соответствует числу олигомерных молекул, т. е. все молекулы должны образовываться за счет реакции передачи цепи на мономер.

Таким образом, в процессе полимеризации на каолините природа и концентрация активных центров остаются неизменными. Реакция осуществляется в отсутствие растворителей, и поэтому основными контролирующими параметрами являются концентрация мономера и температура. При полимеризации адсорбированных мономеров роль реакционной зоны играет адсорбционный слой, где концентрация мономера определяется ве-

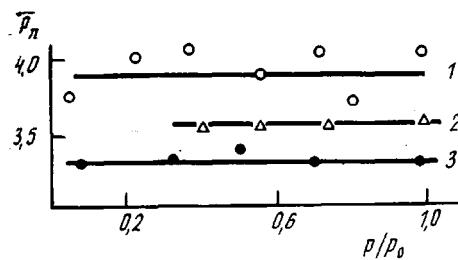


Рис. 3

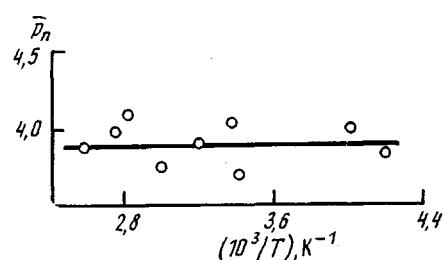


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость среднечисленной степени полимеризации олигостирола (1), олиго- α -пинена (2) и олигоиндена (3) от относительного давления паров мономеров

Рис. 4. Зависимость среднечисленной степени полимеризации олигостирола от температуры полимеризации

личиной адсорбции [1]. В таких системах скорость подачи мономера в адсорбционный слой, а значит и величину его поверхностной концентрации можно регулировать относительным давлением паров мономера, контактирующих с порошком. Нижний температурный предел реакции мономеров, адсорбированных на порошках из газовой фазы, более ограничен, чем при гомогенной полимеризации, так как одновременно с температурой снижается давление паров и величина адсорбции мономера.

Было установлено, что в исследованных нами системах относительное давление паров мономеров и температура определяют брутто-скорость реакции, однако заметно не влияют на \bar{P}_n олигомеров (рис. 3, 4).

Изучение олигомеров методом ГПХ (таблица) показало, что не только степень полимеризации (СП), но и ММР олигомеров практически не зависят от указанных параметров реакции. Обращает на себя внимание необычно узкое ММР образцов олигостирола и олигоиндена, что мало характерно для катионной полимеризации. В работе [10] выполнен теоретический расчет ММР в квазиживой катионной полимеризации. Для полимеризации с отсутствием необратимого обрыва и регенерацией цепей за счет передачи на мономер $\bar{M}_w/\bar{M}_n \geq 2$, причем в процессе реакции \bar{M}_w/\bar{M}_n достигает предельного значения, близкого к двум, но ниже него не опускается.

ММ и ММР олигомеров стирола и индена при их полимеризации на каолините при 293 К

Олигомер	Условия полимеризации	Содержание олигомера, % к массе каолинита	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
Олигостирол	Пары стирола	2,6	390	440	500	1,13	1,14
	То же	9,0	380	420	465	1,11	1,11
	»	15,0	390	440	500	1,13	1,14
	»	20,0	350	390	430	1,11	1,10
	»	20,0 *	340	380	430	1,11	1,13
	Пары смеси стирола и гексана (1 : 1)	9,0	682	2670	9390	3,92	3,50
	Пары смеси стирола и толуола (1 : 1)	9,0	926	1080	1720	1,17	1,58
	Жидкофазная полимеризация стирола в присутствии толуола (1 : 1)	9,0	753	1190	3370	1,59	2,81
Олигоинден	Пары индена	2,9	340	460	1000	1,35	2,17
		5,0	380	470	950	1,24	2,00
		20,0	420	570	1230	1,36	2,16

* Температура реакции 248 К.

В принципе отсутствие зависимости СП от концентрации мономера и температуры можно было бы объяснить тем, что реакции роста и передачи цепи на мономер имеют одинаковые порядки по мономеру и энергии активации. Вместе с тем такое объяснение представляется нам маловероятным по следующим причинам.

Установленные закономерности соблюдаются для большого числа мономеров разнообразного строения. В то же время при гомогенной полимеризации тех же мономеров СП, во-первых, как правило, значительно выше, чем при полимеризации на каолините, и, во-вторых, существенно зависит от концентрации мономера и температуры. Снижение концентрации мономера способствует подавлению реакции передачи цепи на мономер и, как следствие, росту СП полимера. В большинстве случаев энергии активации роста при катионной полимеризации значительно ниже, чем реакций ограничения цепи [9]. Поэтому при снижении температуры их роль уменьшается, и величина СП должна возрастать. Отметим, что при радикальной полимеризации адсорбированных мономеров молекулярные характеристики полимеров также контролируются поверхностной концентрацией мономера и температурой [1].

Исходя из изложенных соображений, нами высказано предположение, что при полимеризации на поверхности каолинита должен существовать дополнительный механизм ограничения цепи, контролирующий ее длину и определяющий низкие ММ и узкие ММР продуктов олигомеризации.

При полимеризации на каолините рост цепи осуществляется за счет встраивания молекулы мономера между активным концом цепи и противоионом, роль которого играет поверхностная группа минерала [5], в результате чего цепь должна переместиться по поверхности. Из полученных экспериментальных данных следует, что по достижении определенной длины цепи, независимо от условий реакции, этот процесс становится невозможным, и рост цепи прекращается. Поэтому закономерен вывод о снижении поверхностной подвижности растущей цепи по мере ее формирования. Очевидно, фактором, ограничивающим подвижность растущей цепи, может стать взаимодействие с поверхностью подложки.

В работе [11] показано, что при полимеризации на каолините мертвые молекулы олигомеров образуют донорно-акцепторные (ДА) комплексы с кислотными поверхностными группами минерала. В принципе мертвые и растущие цепи отличаются только длиной, и можно утверждать, что и последние находятся в состоянии ДА-взаимодействия с теми же поверхностными центрами. С ростом длины цепи суммарная энергия ее взаимодействия с поверхностью должна увеличиваться. Ее участие в образовании комплекса с кислотным центром должно оказать дополнительный эффект, снижающий подвижность растущей цепи. Поэтому наступает момент, когда взаимодействие растущей цепи с поверхностью препятствует внедрению молекулы мономера между активным концом и противоионом и энергетически более выгодной становится передача цепи.

Переход реакции из кинетической в диффузионную область в сущности не может сказаться на механизме роста и ограничения цепи. Изменится лишь рабочая концентрация мономера, которая теперь будет определяться скоростью диффузии мономера через олигомерный слой, что отражается на брутто-скорости полимеризации. Однако общая толщина олигомерного слоя не может повлиять на ДА-взаимодействие в приповерхностном слое [11], и ММР сохраняется.

Для подтверждения сделанных заключений были поставлены модельные опыты по полимеризации на каолините тех же мономеров в условиях, обеспечивающих ослабление адсорбционного взаимодействия растущих цепей с поверхностью каолинита. Очевидно, таким условиям отвечает полимеризация из газовой фазы или жидкокристаллическая полимеризация в присутствии инертных соадсорбентов.

В качестве соадсорбентов выбраны неполярные вещества — гексан и толуол, которые не разрушают ДА-комплексы, образующиеся при полимеризации [11].

Из данных таблицы следует, что действительно для всех трех систем

характерно увеличение средней СП, с одной стороны, и уширение ММР олигомеров — с другой. Таким образом, как и предполагалось, ослабление адсорбционного взаимодействия растущих цепей в целом сопровождается ростом СП олигомеров. Неполное покрытие поверхности соадсорбентом приводит к появлению участков поверхности, характеризующихся различной степенью взаимодействия с растущими цепями и, как следствие, к возможности образования олигомерных молекул различной длины. Такая неоднородность поверхности отражается в уширении ММР.

Таким образом, проведенное исследование ММР олигомеров, полученных полимеризацией в адсорбционных слоях каолинита, позволило выявить специфический адсорбционный механизм ограничения цепи, обеспечивающий строгий контроль длины цепи, не зависящий от условий реакции. Можно полагать, что этот механизм ограничения в той или иной степени присущ всем полимеризационным процессам на поверхности твердых кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук М. А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 1. С. 148.
2. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. Киев, 1982. 288 с.
3. Solomon D. H., Hawthorne D. G. Chemistry of Pigments and Fillers. N. Y., 1983. 309 р.
4. Динер В. А., Полушкин В. А., Власов А. В., Цетлин Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 453.
5. Динер В. А., Полушкин В. А., Цетлин Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2377.
6. Кузнецов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1146.
7. Топчиеев И. Н., Романова В. С., Кузнецов А. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1757.
8. Kennedy J. P., Kelen T. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1982–1983. V. 18. № 9. Р. 1189.
9. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М., 1978. 320 с.
10. Kelen T. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1982–1983. V. 18. № 9. Р. 1339.
11. Чешчевой В. Н., Полушкин В. А., Динер В. А. // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 1. С. 200.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
03.05.89

Отделение Института химической
физики АН СССР

V. N. Cheshchevoi, V. A. Polushkin, A. I. Kuzaev,
G. A. Mirontseva, V. A. Diner

FEATURES OF GROWTH LIMITATION IN POLYMERIZATION ON ACIDIC CENTRES OF KAOLINITE

Summary

Kinetic regularities of the process and MMD of the oligomer products have been studied for polymerization of monomers adsorbed on kaolinite from the gaseous phase when initiating with acidic centres of a mineral. The number of initiating centres is shown to be constant: all the chains are formed as a result of the monomer chain transfer. Both DP and MMD of oligomers practically do not depend on the surface concentration of a monomer and temperature, oligomers have rather narrow MMD — $\bar{M}_w/\bar{M}_n = -1.11-1.28$; $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 1.10-1.14$. For polymerization of adsorbed monomers the specific mechanism of the chain limitation is assumed when the interaction of the growing chain with a surface prevents the monomer molecule incorporation between the active end and the counterion and the chain transfer becomes more advantageous energetically.