

РЕАКЦІЯ ГІДРОСИЛІЮВАННЯ В СИСТЕМІ ГІДРИДКРЕМНЕЗЕМ-2-ГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Ю.М. Больбух, В.А. Тьортих

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164*

Вивчено взаємодію вінільних груп 2-гідроксиетилметакрилату із закріпленими на поверхні аеросилу кремнійгідридними групами. Доведено можливість перебігу реакції каталітичного твердофазного гідросиліювання. Досліджено умови проведення реакції гідросиліювання, яка ініційована акриламідним комплексом нітрату кобальту в процесі полімеризації мономера. Проаналізовано вплив співвідношення компонентів та умов проведення процесу на кінетику реакції каталітичного та ініційованого гідросиліювання 2-гідроксиетилметакрилату.

Interaction of vinyl groups of 2-hydroxyethylmethacrylate with silicon-hydride groups attached to silica surface was studied. Reaction of catalytic solid-phase hydrosilylation was shown to take place. The possibility of hydrosilylation initiated by cobalt acrylamid complex has been established. The kinetics of catalytic and initiated hydrosilylation of 2-hydroxyethylmethacrylate and effect of the component ratios and process conditions were investigated.

Вступ

За останні роки були здійснені систематичні дослідження реакції гідросиліювання функціональних олефінів за участю закріплених на кремнеземах $\equiv\text{SiH}$ груп (твердофазне гідросиліювання), оскільки саме цей підхід дозволяє одержати гідролітично стабільний зв'язок Si-C між матрицею та поверхневими сполуками [1, 2]. Імобілізація на кремнеземах акрилової кислоти та її похідних дозволяє як надати поверхні гідрофобні властивості, так і ввести у модифікуючий шар активні полярні групи. Проведені в цьому напрямку дослідження [3] виявили значний вплив побічних реакцій на перебіг процесу каталітичного (каталізатор Спейера) та термічного гідросиліювання. Зокрема, при нагріванні була встановлена можливість взаємодії між поверхневими $\equiv\text{SiH}$ групами та C=O групами акрилової кислоти.

Метою цього дослідження було вивчення процесу іммобілізації 2-гідроксиетилметакрилату на гідридкремнеземі як за умов каталітичного твердофазного гідросиліювання, так і при ініціюванні процесу деякими металокомплексними сполуками. Для цього були використані властивості акриламідного (AAm) комплексу нітрату кобальту, а саме його каталітичну активність щодо вінілових мономерів в процесі термічної полімеризації та схильність комплексу спонтанно полімеризуватися за радикальним механізмом з утворенням ланцюгів, що мають високу жорсткість [4].

Експериментальна частина

Гідридкремнезем, що використовувався у дослідженнях, одержували взаємодією аеросилу з питомою поверхнею $300 \text{ м}^2/\text{г}$ з триетоксисиланом в середовищі етанолу при кімнатній температурі.

Каталітичне гідросиліювання 2-гідроксиетилметакрилату (мономер, Fluka) закріпленими на поверхні аеросилу кремнійгідридними групами проводили у присутності каталізатора Спейера (0,01 М розчин $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ізопропанолі) в середовищі мономера протягом трьох годин в інтервалі температур 20-60°C. Перебіг процесу контролювали йодометричним методом, шляхом визначення в певні моменти часу вмісту кремнійгідридних груп, що не прореагували.

Акриламідний комплекс нітрату кобальту складу $4\text{AAm} \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезували згідно з рекомендаціями роботи [5]. Полімеризацію 2-гідроксиетилметакрилату, ініційовану акриламідним комплексом нітрату кобальту, проводили у відкритих пробірках в інтервалі температур 96-116°C, що відповідають області плавлення та межах термостійкості ініціатора, при різних співвідношеннях 2-гідроксиетилметакрилат/4AAm·Co(NO₃)₂·2H₂O. Перед проведенням реакції гідридкремнезем та акриламідний комплекс нітрату кобальту ретельно перемішували у необхідному співвідношенні, після чого додавали до мономера. Наповнення складало 16 % мас. Полімеризацію наповненої системи проводили при температурі 106°C. Контроль за перебігом процесу здійснювали шляхом визначення вмісту винільних груп у пробах, що відбиралися через певні проміжки часу. Аналіз проводили бромід-броматним методом після розчинення проби у воді.

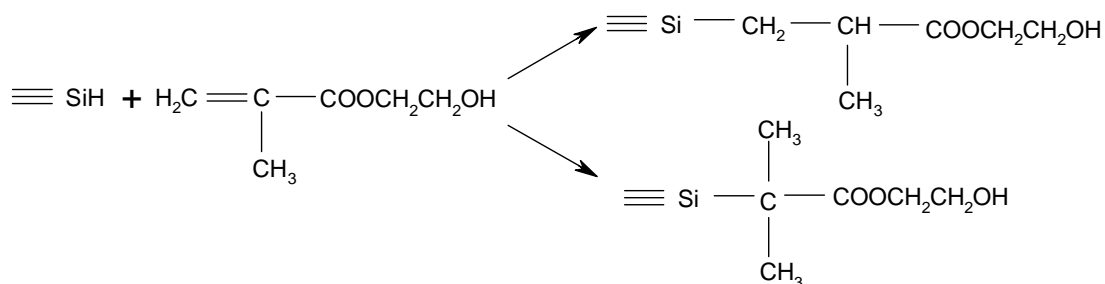
Як бромід-броматний, так і йодометричний методи базуються на взаємодії галогену з функціональними (винільними чи кремнійгідридними) групами, що знаходяться у реакційній суміші, або закріплені на поверхні кремнезему. Але на відміну від бромід-броматного методу, в якому бром взаємодіє як з $\text{C}=\text{C}$, так і з $\equiv\text{SiH}$ групами, при йодометрії водний розчин йоду реагує лише з кремнійгідридними групами [6]. Надлишок відповідного галогену, що не прореагував, титрується розчином тіосульфату натрію.

Результати та їхнє обговорення

З результатів дослідження процесу каталітичного гідросиліювання 2-гідроксиетилметакрилату закріпленими на поверхні аеросилу кремнійгідридними групами випливає, що реакція відбувається досить швидко (до 30 хв.) і при 20-60°C мало залежить від температури (рис.1).

За даними хімічного аналізу, в присутності каталізатора Спейера концентрація поверхневих $\equiv\text{SiH}$ груп досить швидко зменшується. При цьому в ІЧ-спектрах продукту реакції (рис. 2), порівняно зі спектром вихідного гідридкремнезему, спостерігається зменшення інтенсивності смуги при 2260 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням Si-H, та з'являються смуги поглинання в області валентних коливань C-H зв'язку в метильних і метиленових групах ($2900\text{-}2885 \text{ cm}^{-1}$).

Ці дані свідчать про можливість перебігу процесу гідросиліювання 2-гідроксиетилметакрилату закріпленими на поверхні аеросилу кремнійгідридними групами у сприятливому випадку за загальною схемою:



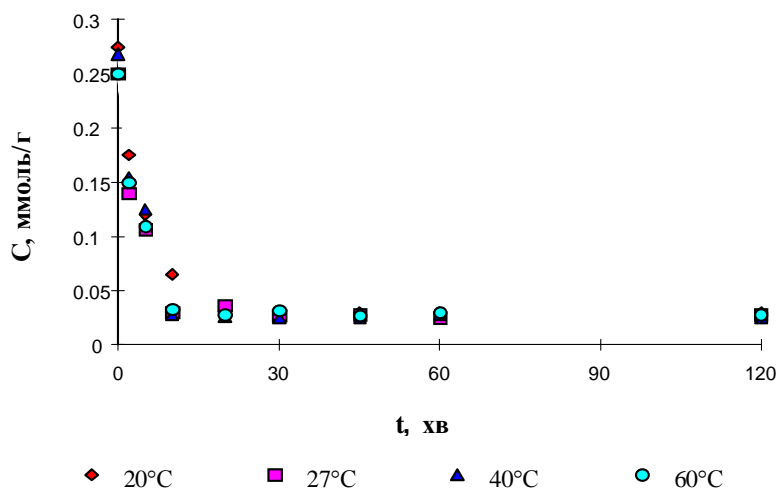


Рис. 1. Кінетика зменшення вмісту $\equiv\text{SiH}$ груп у продукті реакції каталітичного гідросиліювання 2-гідроксиетилметакрилату при 20-60°C.

Разом з тим, як результати хімічних аналізів, так і дані ІЧ-спектроскопії свідчать про наявність в кінцевому продукті $\equiv\text{SiH}$ груп, що не вступили в реакцію (згідно з титриметричним дослідженням, до 10% від їх кількості у вихідному гідридкремнеземі). При цьому збільшення температури проведення процесу не призводить до зростання ступеню залучення до реакції поверхневих кремнійгідридних груп. Можливо, це пов'язано з блокуванням активних центрів поверхні вже прищепленими чи фізично адсорбованими молекулами мономера. Присутність у спектрах смуг поглинання при 1636 та 1717 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням груп $\text{C}=\text{C}$ та $\text{C}=\text{O}$, підтверджує наявність на поверхні продукту молекул адсорбованого мономера. Не виключено, що у присутності каталізатора частково може відбуватися і реакція гідросиліювання за участю $\text{C}=\text{O}$ груп 2-гідроксиетилметакрилату, як це спостерігалось в роботі [3], при нагріванні гідридкремнезему і акрилової кислоти при 200°C. Можна також констатувати, що в умовах проведення каталітичного гідросиліювання утворення розгалуженого прищепленого полімеру на поверхні гідридкремнезему не спостерігається. Продукт взаємодії являє собою білий порошок.

При дослідженні системи 2-гідроксиетилметакрилат-акриламідний комплекс нітрату кобальту була встановлена можливість перебігу процесу термічної полімеризації. Ініціювання реакції полімеризації спостерігається при масовому співвідношенні ініціатор:мономер=1:20 та нагріванні системи при температурі 96°C. При цьому утворюються тверді склоподібні нерозчинні у воді полімери, забарвлені у червоний колір. Збільшення кількості металокомплексної сполуки в системі призводить до зменшення часу затвердіння зразків (табл.).

Таблиця. Час затвердіння 2-гідроксиетилметакрилату в процесі полімеризації при температурі 96°C в залежності від кількості введеного у мономер акриламідного комплексу нітрату кобальту.

Вміст 4AAm · Co(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O, % мас.	0	2	5	10	20
Час затвердіння, год.	Не затвердіває	33	28	19	7

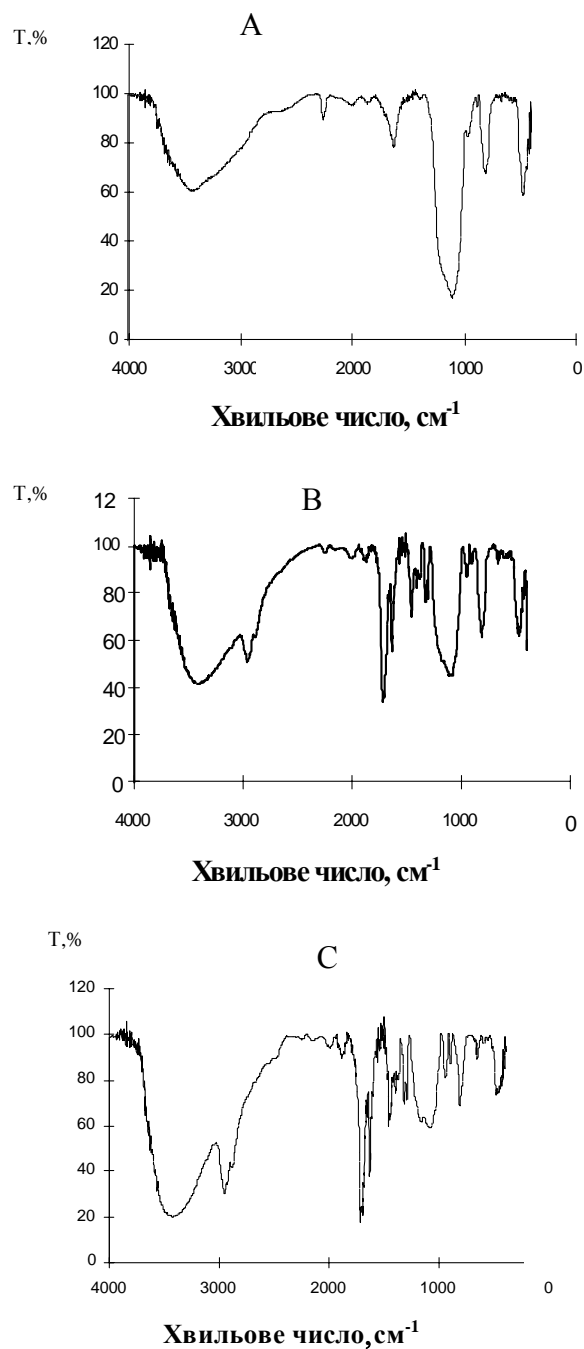


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання (DRIFT) вихідного гідридкремнезему (A) та продуктів його взаємодії з 2-гідроксиетилметакрилатом при 27 (B) та 40°C (C) протягом 1 год.

Слід зазначити, що при збільшенні часу полімеризації відбувається часткове випаровування мономера, а за умов швидкого затвердіння 2-гідроксиетилметакрилату порушується однорідність продукту полімеризації.

Були досліджені також композитні системи мономер-ініціатор, до складу яких вводили 16% наповнювача (вихідний аеросил чи гідридкремнезем на його основі). Ступінь наповнення обумовлений маслоємністю аеросилу щодо 2-гідроксиетилметакрилату (800 г мономера/100 г аеросилу). Базуючись на дослідженнях впливу температури, полімеризацію мономера в присутності наповнювача проводили при

введенні 10% мас. ініціатора та 106°C. За цих умов в системі мономер/ініціатор за 9 год. утворюється однорідний продукт полімеризації. Одержані наповнені системи являють собою забарвлені нерозчинні у воді склоподібні композити.

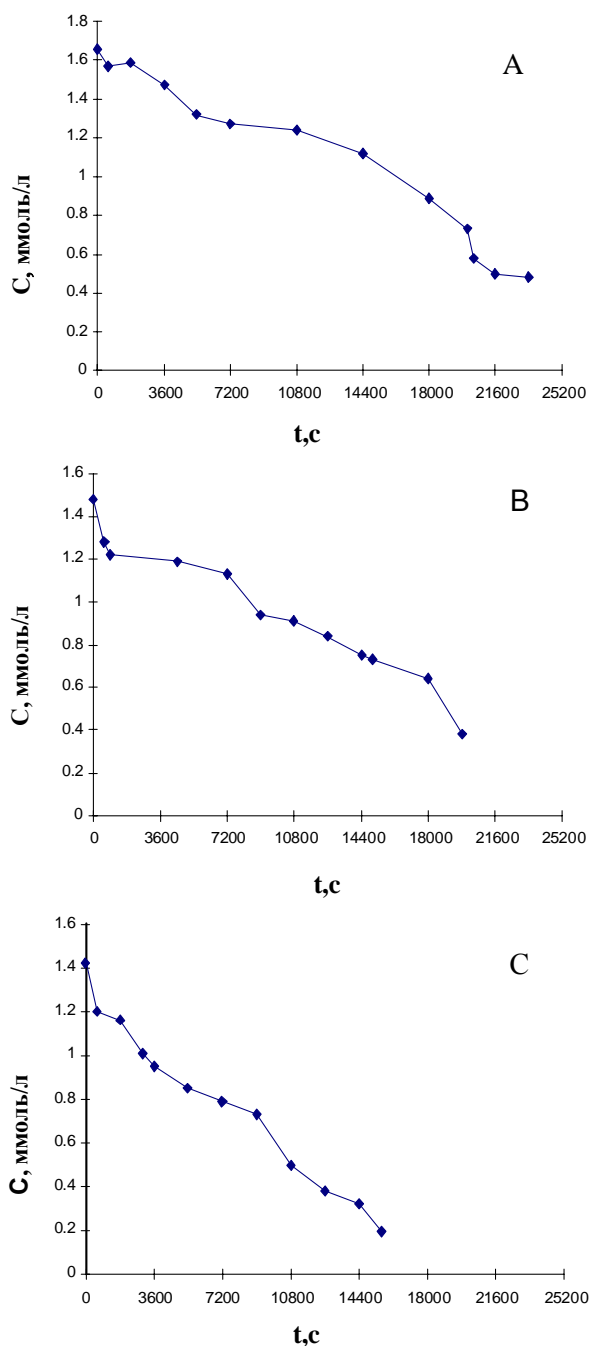


Рис. 3. Кінетика зменшення вмісту С=C груп (C, моль/л) в процесі термічної полімеризації 2-гідроксietилметакрилату, ініційованої акриламідним комплексом нітрату кобальту в присутності аеросилу (A) та гідридкремнеземів з вмістом $\equiv\text{SiH}$ груп 0,25 ммоль/г (B) та 0,64 ммоль/г (C).

Літературні дані щодо впливу кремнеземного наповнювача на процес полімеризації вінілових мономерів дуже різняться. Так, у роботі [7] стверджується, що присутність аеросилу не впливає на ступінь ініційованої бензоїлпероксидом радикальної полімеризації

метилметакрилату, а наявність прищеплених до поверхні функціональних (метакрилоксипропіл-, амінопропіл- та меркаптопропіл-) груп уповільнює процес полімеризації, хоча й збільшує частку прищеплених до поверхні кремнезему молекул мономера. Інші результати дослідження ініційованої полімеризації метакрилових мономерів в присутності аеросилу наведені у роботі [8]. Базуючись на висновках цього дослідження, аеросил можна розглядати як активний наповнювач, що прискорює процес формування структури та забезпечує більш стабільні властивості композиту.

При дослідженні термічної полімеризації 2-гідроксиетилметакрилату в присутності аеросилу важко отримати наповнену систему, бо в процесі нагрівання втрата маси складала $\approx 70\%$, тобто присутність кремнезему перешкоджає перебігу процесу полімеризації. З іншого боку, присутність в мономері при термічній полімеризації гідридкремнезему дозволяє частково уникнути випаровування 2-гідроксиетилметакрилату, але відбувається розшарування в об'ємі зразка. У даній системі час до моменту затвердіння композиту складає 14 год. При полімеризації 2-гідроксиетилметакрилату, ініційованій акриламідним комплексом нітрату кобальту, присутність в системі аеросилу зменшує час проведення реакції до моменту затвердіння зразка, порівняно з часом полімеризації мономера без наповнювача, з 9 до 6,5 год. (рис. 3).

Введення в систему гідридкремнезему призводить до ще більшого зростання швидкості процесу затвердіння. При цьому зі збільшенням концентрації прищеплених кремнійгідридних груп спостерігається як подальше зменшення часу затвердіння, так і збільшення частки C=C груп мономера, залучених у реакцію полімеризації. Так, при введенні в систему модифікованого кремнезему з вмістом $\equiv\text{SiH}$ груп 0,25 ммоль/г час затвердіння мономера складає 5,5 год. і концентрація C=C груп в кінцевому продукті становить 0,30 ммоль/л (при вихідній концентрації C=C груп 1,4 ммоль/л). При використанні як наповнювача модифікованого аеросилу з вмістом прищеплених $\equiv\text{SiH}$ груп 0,64 ммоль/г, час затвердіння системи скорочується до 4,5 год., а концентрація C=C груп в кінцевому продукті зменшується до 0,20 ммоль/л.

Таким чином, виявлений вплив прищеплених до поверхні аеросилу $\equiv\text{SiH}$ груп на процес полімеризації 2-гідроксиетилметакрилату дає можливість стверджувати, що кремнійгідридні групи взаємодіють з C=C групами безпосередньо в процесі полімеризації. Оскільки у реакційному середовищі C=C групи присутні в складі як мономера, так і ініціатора, процес прищепленої полімеризації може відбуватись різними шляхами, а саме, через приєднання до поверхні гідридкремнезему акриламідного комплексу кобальту з подальшою його взаємодією з 2-гідроксиетилметакрилатом, або шляхом безпосереднього приєднання молекули мономера до поверхні кремнезему. Так чи інакше, прищеплені до поверхні аеросилу $\equiv\text{SiH}$ групи приймають участь в реакції твердофазного термічного гідросилілювання відповідного олефіну.

Висновки

Одержані результати свідчать про можливість проведення гідросилілювання 2-гідроксиетилметакрилату кремнійгідридними групами, закріпленими на поверхні аеросилу як в присутності каталізатора Спейєра, так і в процесі полімеризації мономера, ініційованої акриламідним комплексом нітрату кобальту.

При каталітичному гідросилілюванні в інтервалі 20-60°C хід реакції мало залежить від температури, але ускладнюється перебігом побічних процесів. Продукт реакції являє собою білий порошок. У процесі ініційованої акриламідним комплексом нітрату кобальту полімеризації 2-гідроксиетилметакрилату у присутності кремнеземних наповнювачів виявлено, що наявність на поверхні $\equiv\text{SiH}$ груп збільшує ступінь залучення в реакцію C=C груп та зменшує час затвердіння наповнених композитів. Кінцевий продукт реакції твердофазного термічного гідросилілювання являє собою склоподібну забарвлену масу.

Література

1. Tertykh V.A. and Belyakova L.A. Solid-phase hydrosilylation reactions with participation of modified silica surface// Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. - A. Dabrowski and V.A. Tertykh (Eds.).- Amsterdam: Elsevier , 1996. - P.147-189.
2. Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Bereza-Kindzerska L.V., Pesek J.J., and Matyska M.T. Hydrosilylation reactions in synthesis of surface chemical compounds// Chemistry, Physics, and Technology of Surfaces. - A.A. Chuiko (Ed.). - Kyiv: KM Academia. – 2001. - Iss. 4-6. - P.69-90.
3. Varvarin A.M., Belyakova L.A., Tertykh V.A., Leboda R., and Charmas B. Chemisorption of acrylic acid on hydride silica surface// Colloids and Surfaces. - 1996. - V.110. - P.129-134.
4. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. - М.: Наука, 1988. – 303 с.
5. Савостьянов В.С., Пономарев В.И., Помогайло А.Д., Селенова Б.С. Ивлева И.Н., Стариков А.Г., Атовмян Л.О. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 14. Строение и структура акриламидных комплексов переходных металлов// Изв. АН СССР, сер. хим. - 1990. - №4. - С.762-768.
6. Большух Ю.М., Тьортих В.А. Модифіковані кремнеземи з кремнійгідридними групами та їх взаємодія з олефіновими мономерами// Наукові записки НаУКМА, сер. хім. науки і техн. - 2002. - Т.20. - С.29-33.
7. Tsubokawa N., Kimoto T., and Koyama K. Polymerization of vinyl monomers in the presence of silica having surface-functional groups// Colloid Polym. Sci. - 1993. – V.271, N10. – P.940-946.
8. Алмазова Т.П., Морозова Е.М. Влияние аэросила на полимеризацию мономеров акрилового ряда// Композиционные полимерные материалы. - 1985. - Вып. 24. – С.61-65.