

**СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА
КАК ИНИЦИATORЫ РАДИКАЛЬНОЙ И АНИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

***B. B. Mazurek, B. Kim, Э. С. Ганкина,
Л. Д. Туркова***

Имеющиеся в литературе данные о полимеризации полярных винильных мономеров под действием катализитических систем с соединениями переходных металлов указывают на возможность осуществления принципиально разных по своему механизму процессов в зависимости от природы мономера, катализатора и способа его приготовления [1–5]. В этом отношении интересным объектом являются катализаторы с соединениями железа, способные инициировать радикальную (FeCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) — тетрагидрофуран (ТГФ) — винилхлорид [6]) и нерадикальную полимеризацию ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Fe}$ (дипиридин) $_2$ — метилметакрилат (ММА), акрилонитрил (АН) [3, 4]). Нами установлено, что системы на основе ацетилацетоната железа ($\text{Fe}(\text{AA})_3$) и алкилов алюминия при определенных условиях могут быть инициаторами как радикальной, так и нерадикальной полимеризации MMA.

Экспериментальная часть

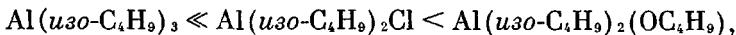
MMA и стирол (Ст) очищали 5%-ным раствором KOH, промывали и сушили над MgSO_4 (MMA) и Al_2O_3 (Ст), затем над гидридом кальция; непосредственно перед полимеризацией перегоняли в вакууме (10^{-2} мм). Триазобутилалюминий (ТИБА) и дизазобутилалюминийхлорид очищали разгонкой в вакууме. Дизазобутилалюминийбутоксид получали смешиванием рассчитанных количеств ТИБА и *n*-бутилового спирта, взятых в виде гептановых растворов. $\text{Fe}(\text{AA})_3$ получали по [7]; Fe, %: найдено 15,13; вычислено 15,83.

Полимеризацию проводили в предварительно тренированных (10^{-2} мм) стеклянных ампулах с пробками из самозатягивающейся резины в атмосфере сухого аргона. Дозирование компонентов осуществляли шприцами. Полимеризацию останавливали выливанием реакционной смеси в этиловый спирт, подкисленный 5%-ным раствором HCl, отгоняли растворитель и непрореагировавший мономер под вакуумом, остаток растворяли в этилацетате (ЭА), и водой отмывали соединения железа до обесцвечивания органической фазы. После отделения водного слоя отгоняли ЭА, полимер растворяли в бензole, замораживали и сушили в вакууме (лиофильная сушка). Молекулярные веса полиметилметакрилата (ПММА) определяли вискозиметрически в бензole по зависимости $[\eta] = 4,68 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.77}$ [8]. Микроструктуру ПММА определяли по спектрам ЯМР высокого разрешения на приборе C-60-H*, использовали 10%-ные растворы полимера в хлороформе. Сополимеры исследовали на композиционную неоднородность с помощью тонкослойной хроматографии на силикагеле КСК [9]. Содержание Ст и MMA определяли с помощью газожидкостной пиролитической хроматографии [10].

Результаты и их обсуждение

Результаты изучения влияния природы Al-органического компонента и способа приготовления катализатора на эффективность полимеризации MMA и Ст (для установления механизма процесса проводили сополимеризацию MMA и Ст, взятых в мольном соотношении 1:1) приведены в табл. 1.

По влиянию на эффективность полимеризации Al-органические компоненты располагаются в следующем порядке:



отвечающем понижению алкилирующей способности. Эффективность процесса оказывается значительно более высокой, если смешивать компоненты катализатора в присутствии мономера (способ А).

* Оценка микроструктуры произведена А. И. Кольцовым, которому авторы выражают благодарность.

Таблица 1

**Полимеризация ММА и Ст под действием комплексных катализаторов
на основе $\text{Fe}(\text{AA})_3$
([Fe] = $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; Al/Fe = 3 : 1, толуол, 25°)**

Опыт, №	Al-органический компонент	Мономер	Способ приготовления * катализатора	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %
1	$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	MMA	A	20	1,5
2		Ст	A	40	Следы
3		MMA	B (5)	20	Следы
4		Ст	B (5)	40	—
5		$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$	A	20	20,6
6		Ст	A	40	Следы
7		MMA	B (5)	20	5,0
8		Ст	B (5)	20	Следы
9		MMA/Ст	A	24	**
10		MMA/Ст	B (5)	24	Следы
11		$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$	A	20	36,5
12		Ст	A	20	6
13		MMA	B (10)	20	24,8
14		Ст	B (10)	20	4,8
15		MMA/Ст	A	1,5	5,6
16		MMA/Ст	B (5)	3	5,25

* В скобках указано время выдерживания в мин.

** Выход не определяли.

Примечание. [M], моль/л: 5 (опыты 1—8) и 4 (опыты 11—14); MMA/Ст = 5/5 (опыты 9, 10) и 4/4 (опыты 15, 16). Состав сополимера: 46,2 (опыт 9); 50,0 (опыт 15) и 47,2% звеньев MMA (опыт 16).

Таблица 2 *

**Полимеризация ММА и Ст под действием катализитической системы
 $\text{Fe}(\text{AA})_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_4\text{H}_9) - 2,2'$ -дипиридил; толуол, 25°**

Опыт, №	Мономер	Способ приготовления катализатора	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	Состав сополимера, % MMA-звеньев
17	MMA	A	20	57	
18	Ст	A	20	9,2	
19	MMA	B (1 час)	20	46,3	
20	Ст	B (1 час)	20	6,8	
21	MMA/Ст	A	1,5	2,3	50
22	MMA/Ст	B (3 дня)	1,5	3,7	94,8
23	MMA/Ст	B (7 дней)	2,5	6,6	99
24	АН	»	20	25,5	
25	MMA	»	5	8	
26	Ст	»	20	—	

* Некоторые данные табл. 2 приведены ранее в [14].

Примечание. Концентрация компонентов 10^{-2} , моль/л: [Al] = 1,5 (опыты 17—21) и 7,5 (опыты 22—26); [Fe] = 0,5 (опыты 17—21) и 2,5 (опыты 22—26); [дипиридил] = 1 (опыты 17—21) и 5 (опыты 22—26). [M] = 4 (опыты 17—20 и 24—26); MMA/Ст = 4/4 (опыты 21—23).

Данные по составу сополимера указывают на радикальный механизм полимеризации.

Наблюдаемые зависимости можно объяснить следующим образом. Взаимодействие между триалкилом алюминия и $\text{Fe}(\text{AA})_3$ приводит к полному восстановлению последнего до нейтрального Fe через промежуточное образование и распад малоустойчивых алкилов переходных металлов [11]. Как показали исследования последних лет, при распаде алкилов переходных металлов идут разные параллельные реакции, в том числе и образо-

Таблица 3

Характеристики ПММА, полученного в разных условиях
(условия см. в табл. 2)

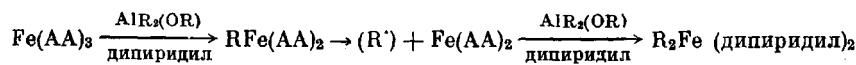
Опыт, №	Растворитель	\bar{M}_n	Триады, %		
			синдио-	гетеро-	изо-
			микроструктура		
17	Толуол	110 000	54	37	9
25	»	20 000	54	36	10
27	Диметилформамид	52 500	54	35	11

вание свободных радикалов [12]. Эффективность радикального инициирования зависит от соотношения скоростей реакций, приводящих к образованию свободных радикалов, и других параллельных реакций и от общей скорости образования и распада металла. Поскольку скорость распада алкилов железа весьма велика [11], можно полагать, что они распадаются сразу же после своего образования, вследствие чего стадия алкилирования определяет скорость образования свободных радикалов. Очевидно, в случае ТИБА скорость алкилирования оказывается чрезмерно высокой. Снижение ее при переходе к более слабым алкилирующим агентам приводит к повышению эффективности за счет более медленного протекания реакции генерирования радикалов во времени. С быстрым исчерпыванием инициатора связано также падение эффективности при предварительном выдерживании системы перед введением мономера (способ Б).

Известно, что электронодоноры (ЭД) повышают эффективность радикального инициирования [13]. Для этой цели было решено исследовать влияние ЭД значительно более сильного, чем ММА, а именно 2,2'-дипиридила. Использование этого вещества представляло особый интерес еще и в том отношении, что алкоксиалюминийалкилы образуют при взаимодействии с ним и $\text{Fe}(\text{AA})_3$ относительно устойчивые диалкилдипиридильные комплексы $\text{Fe}(\text{II})$, являющиеся катализаторами нерадикальной полимеризации полярных мономеров (ММА, акрилонитрил и др.) [3, 4]. Поэтому был изучен вопрос о возможности использования одной и той же системы $\text{Fe}(\text{AA})_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_4\text{H}_9) - 2,2'$ -дипиридила для инициирования процессов, протекающих по разным механизмам. Критерием для установления механизма служил состав сополимера ММА и Ст, взятых в мономерной смеси в отношении 1 : 1.

Опыты показали, что с дипиридилом при смешении компонентов в присутствии мономера вначале идет радикальная полимеризация (табл. 2, опыт 21). Из сопоставления опытов 11–14 (табл. 1) и 17–20 (табл. 2) видно, что эффективность инициирования радикальной полимеризации ММА и Ст оказывается более высокой в присутствии ЭД. При длительном выдерживании системы перед введением мономера образуется катализатор, инициирующий полимеризацию анионного типа (табл. 2, опыты 22, 23). Полимеризуются ММА, акрилонитрил, не полимеризуется стирол (табл. 2, опыты 24–26).

Таким образом, меняя компоненты и порядок приготовления каталитической системы на основе $\text{Fe}(\text{AA})_3$, можно не только влиять на ее эффективность как инициатора радикальной полимеризации, но и осуществить переход к системе, вызывающей полимеризацию анионного типа. Происходящие при этом процессы можно описать следующей схемой:



Инициирование радикальной полимеризации

Инициатор полимеризации анионного типа

Заметим, что процессы, инициируемые системой с дипиридилом (способ Б), не могут быть отнесены ни к обычному анионному, ни к координационно-анионному типу, предложенному японскими исследователями для алкилдиридильных производных железа и кобальта [4, 15]. Это следует из совпадения микроструктуры ПММА, полученного в описанных условиях и при радикальной полимеризации, а также из нечувствительности микроструктуры к природе растворителя (табл. 3).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Itoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **49**, 43, 1961.
2. H. Abe, K. Imai, M. Matsumoto, J. Polymer Sci., **B3**, 1053, 1965.
3. A. Yamamoto, T. Shimizu, S. Ikeda, Makromolek. Chem., **136**, 297, 1970.
4. A. Yamamoto, T. Yamamoto, Y. Kubo, A. Miyashita, S. Ikeda, V Международный конгресс по металлоорганической химии, Москва, 1971.
5. В. Мазурек, Н. А. Широков, А. В. Меркурьев, XVI научная конференция ИВС АН СССР, Ленинград, 1970.
6. N. Aschikagi, Rev. Elektr. Commun. Lab., **12**, 570, 1964.
7. T. Moeller, Inorganic. Synthesis, v. 4, N. Y., 1953, 117.
8. Б. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. В. Криворучко, Высокомолек. соед., **2**, 1045, 1960.
9. Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, Докл. АН СССР, **186**, 857, 1969.
10. Л. Д. Туркова, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., **A12**, 467, 1970.
11. R. Tishai, T. Saito, Y. Uchida, A. Misone, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1575, 1965.
12. R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, J. Organomet. Chem., **22**, 713, 1970.
13. Г. И. Будanova, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., **A12**, 1062, 1970.
14. В. В. Мазурек, Б. Ким, А. М. Коршун, Н. А. Широков, V Международный конгресс по металлоорганической химии, Москва, 1971.
15. A. Yamamoto, T. Shimizu, S. Ikeda, Polymer J., **1**, 171, 1970.

УДК 541.64 : 539.55

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРОУРЕТАНОВ

О. И. Начинкин, А. И. Агеев, И. Г. Рубан

В последние годы все большее промышленное развитие получают полиуретаны, в частности линейные полиэфироуретаны (ПЭУ), представляющие собой класс веществ, свойства которых можно варьировать в широких пределах [1].

Хотя и созданы сотни технически приемлемых полиуретановых соединений, физико-химия полиуретанов, в частности концентрированных растворов полиуретанов, очень мало исследована по сравнению с другими типами полимеров.

Что касается реологических исследований концентрированных растворов линейных ПЭУ, то они начаты сравнительно недавно и главным образом в связи с проблемами конденсационного структурообразования [2].

В данной работе изучено реологическое поведение растворов полиуретанов в диметилформамиде (ДМФА) в интервале концентраций 7–25% и в температурной области 0–50° и сделана попытка связать теплоты активации вязкого течения ΔH_v растворов с их концентрацией и скоростью сдвига.

Экспериментальная часть

ДМФА марки ч. обезвоживали гидридом кальция и перегоняли под вакуумом; т. кип. 153°, n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 0,949.

ПЭУ японской марки Е-6 на основе полиэтиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандиизопианата; удлинитель цепи — бутандиол; характеристическая вязкость полимера в ДМФА — 1,04.