

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1974

Том (A) XVI

№ 8

УДК 541.64:547.25

ВЛИЯНИЕ АЛКОКСИДОВ МАГНИЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
В СИСТЕМАХ ПОЛЯРНЫЙ МОНОМЕР — МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ
ИНИЦИATOR

*И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский,
Г. Н. Новинская*

Изучена полимеризация акрилонитрила и метилметакрилата под действием комплексных инициаторов: $Mg(C_4H_9)_2 \cdot 2Mg(OCH_3)_2$ (I), $3Mg(C_4H_9)_2 \cdot 7Mg(OCH_3)_2 \cdot 2MgCl_2$ (II) и $(C_4H_9)_3Mg_2I \cdot (OC_4H_9)_3Mg_2I$ (III). При проведении полимеризации в толуоле при -50° высокая эффективность действия установлена для инициаторов I и II.

По данным Байутера и сотр. [1, 2] алкооксиды лития оказывают на процессы полимеризации, инициированные алкилами лития, заметное влияние, характер которого зависит от природы мономера. В частности, в случае метилметакрилата (ММА) установлен эффект ускорения процесса [2]. Сведения о поведении инициирующих систем, включающих алкилы и алкооксипроизводные магния, так же как и данные о способности алкооксидов магния инициировать процессы полимеризации ненасыщенных полярных мономеров, в литературе отсутствуют.

Как показано в настоящей работе, индивидуальные алкооксиды магния не проявляют инициирующей активности по отношению к MMA и акрилонитрилу (АН) в обычных для этих мономеров условиях проведения анионной полимеризации. Вместе с тем некоторые из сложных систем, включающих одновременно агенты типа $RMgX$ и $(RO)_2Mg$, оказались эффективными инициаторами полимеризации АН и MMA.

Экспериментальная часть

Подготовка растворителей (гептан, толуол) и АН описаны в [3, 4]. MMA очищали встряхиванием с 5%-ным раствором метабисульфита калия, после чего сушили последовательно сульфатом магния, гидридом кальция и перед использованием проводили форполимеризацию под действием трибутилдимагнийиодида.

Полимеризацию проводили с помощью шприцевой методики [3, 4], молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически и рассчитывали по уравнениям: $[\eta] = 2,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.75}$ (при 30° в ДМФА) для АН [5] и $[\eta] = 0,48 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.80}$ (при 25° в хлороформе) для MMA [6]. Из данных по молекулярным весам найдены величины эффективности инициирования полимеризации F , рассчитанные из отношения теоретического молекулярного веса к экспериментальному [7].*

Структуру ПММА определяли методом ЯМР при 175° в растворе в *o*-дихлорбензоле.

Реактивы Гриньара синтезировали обычным путем в среде этилового или бутилового эфира.

Трибутилдимагнийиодид готовили по методу Брайс-Смита из магния и бутилиодида в среде гептана [8].

n-Бутиловый и изопропиловый спирты кипятили 4 часа над свежепрокаленной известностью, перегоняли и сушили над трибутилдимагнийиодидом, с которого переконденсировали перед использованием.

* Вследствие отсутствия данных МВР полимеров в работе приведена приближенная оценка величины F .

Таблица 1

Синтез алкооксидов и алкилалкооксидов магния

Исходные компоненты	Условия синтеза				Фазовое состоя- ние реакцион- ной смеси *	Жидкая фаза
	Mg — R R'OH	Растворитель	T, °C	Продолжи- тельность, часы		
Mg, <i>n</i> -C ₄ H ₉ Cl, <i>изо</i> -C ₃ H ₇ OH	2:1	Циклогексан	81	3	Гетерогенное	Соединения магния отсутствуют
Mg, <i>n</i> -C ₄ H ₉ Cl, <i>изо</i> -C ₃ H ₇ OH	2:1	Кумол	100	2	»	Магнийорганическое соединение и хлорид магния
Mg, <i>n</i> -C ₄ H ₉ Cl, <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	2:1	Циклогексан	81	3,5	»	3Mg(C ₄ H ₉) ₂ ·7Mg(OC ₄ H ₉) ₂ ·2MgCl ₂ **
Mg, <i>n</i> -C ₄ H ₉ Cl, <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	2:1	Гептан	100	3	»	Mg(C ₄ H ₉) ₂ ·2Mg(OC ₄ H ₉) ₂
(C ₄ H ₉) ₃ Mg ₂ Br, <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	1:1	Бутиловый эфир	20—50	1	»	Соединения магния отсутствуют
Mg, <i>n</i> -C ₄ H ₉ Br, <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	2:1	Бутиловый эфир	~50	2,5	»	(C ₄ H ₉) ₃ Mg ₂ Br
Mg, <i>n</i> -C ₄ H ₉ I, <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	2:1	Толуол	110	2,5	»	(C ₄ H ₉ O) ₇ Mg ₄ I + следы (C ₄ H ₉)MgI
C ₂ H ₅ MgI, <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	1:1	Этиловый эфир	30	1	Гомогенное	(C ₄ H ₉ O)MgI
(C ₄ H ₉) ₃ Mg ₂ I, <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	1:1	Бутиловый эфир или толуол	20—50	1		(C ₄ H ₉ O) ₃ Mg ₂ I
(C ₄ H ₉) ₃ Mg ₂ I, ДМФА ***	1:1	Толуол	~20	48	»	(C ₇ H ₁₆ NO) ₃ Mg ₂ I

* Осадки, образующиеся при взаимодействии компонентов, нами не исследованы. Выяснилась возможность применения продуктов, содержащихся в жидкой фазе, для инициирования полимеризации. По-видимому, основным компонентом осадков являются нерастворимые алкооксиды магния.

** Выход указанного продукта составляет ~70% от теоретического из расчета на C₄H₉Cl.

*** По данным [12] взаимодействие соединений типа RMgX с диметилформамидом (ДМФА) в аналогичных условиях приводит к продукту состава R—CH(N[CH₃]₂)OMgX. Аналогичную брутто-формулу мы приписываем продукту, полученному в данном опыте.

Алкооксиды типа $Mg(OR)_2$ и $ROMgX$ (где $X=Cl$ или Br) представляли собой нерастворимые в углеводородных средах продукты [9]. Исключение составляли $ROMgI$ ($R - \text{н-бутил, н-пентил, н-октил}$), синтез и свойства которых описаны в работах Толстопятова с сотр. [10].

Алкооксиды магния синтезировали из C_2H_5MgI и $(C_4H_9)_3Mg_2I$ в среде этилового эфира или толуола прикарпыванием н-бутилового спирта с последующим нагреванием реакционной смеси в течение 1–2 час. Полученный продукт анализировали на содержание бутильных групп (по выделению бутана при гидролизе), общее содержание бутильных и алкооксигрупп (ацидиметрическое титрование) и галогена (по Фольгарду). Количество алкооксигрупп вычисляли по разности. В зависимости от исходного магнийорганического соединения полученные продукты имели состав C_4H_9OMgI или $(C_4H_9O)_3Mg_2I$.

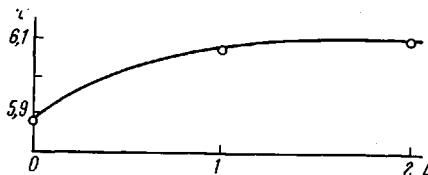


Рис. 1. Зависимость химического сдвига τ протонов α -метиленовой группы $(C_4H_9O)_3Mg_2I$ от соотношения $(C_4H_9O)_3Mg_2I/(C_4H_9)_3Mg_2I (A)$

Алкилалкооксиды магния получали по методу Брайс-Смита и Вейкфилда [11] прикарпыванием смеси алкилгалогенида со спиртом к магниевым стружкам в растворителе при нагревании и сильном перемешивании. Полученные продукты анализировали аналогичным образом. Результаты опытов по синтезу алкооксидов и алкилалкооксидов магния приведены в табл. 1.

Соединения $(C_4H_9O)_3Mg_2I$ и $(C_4H_9)_3Mg_2I$ образовывали в толуоле гомогенную систему. Спектры ПМР этой системы, снятые на частоте $60 MHz$ при $26-50^\circ$ (спектрометр C-60H), свидетельствовали о существовании комплекса состава $(C_4H_9)_3Mg_2I \cdot (C_4H_9O)_3Mg_2I$ (рис. 1); смешение $(C_4H_9)_3Mg_2I$ с $(C_4H_9O)_3Mg_2I$ в эквимольном отношении приводило к изменению величины химического сдвига τ протонов α -метиленовой группы $(C_4H_9O)_3Mg_2I$ от значения 5,88 для чистого $(C_4H_9O)_3Mg_2I$ до 6,07 м.д. Увеличение отношения $(C_4H_9O)_3Mg_2I/(C_4H_9)_3Mg_2I$ от 1 до 2 слабо влияет на величину τ .

Полимеризация. Как показано, алкооксиды $(C_4H_9O)_3Mg_2I$, C_4H_9OMgI , $(C_7H_{16}NO)_3Mg_2I$ не проявляют инициирующей активности по отношению к АН и ММА в широких интервалах температуры и концентрации. В комбинации с магнийгалогеналкилами и магнийалкилами они образуют инициирующие системы, относительная активность которых существенно зависит от природы исходных компонентов.

На рис. 2 сопоставлены данные, полученные при полимеризации АН под действием индивидуальных магнийорганических инициаторов и систем, включающих алкооксиды магния *.

$(C_4H_9)_3Mg_2I \cdot (C_4H_9O)_3Mg_2I$ в среде толуола отличается меньшей активностью по сравнению с $(C_4H_9)_3Mg_2I$ (рис. 2, кривые 1 и 2) **. Проведение полимеризации в среде ДМФА дает лишь следы ПАН, в то время как инициирование трибутилдимагнийиодидом приводит в этих условиях к 100%-ной конверсии за доли секунды [13]. Система $(C_4H_9)_3Mg_2I \cdot (C_7H_{16}NO)_3Mg_2I$ по эффективности сравнима с $(C_4H_9)_3Mg_2I$; наблюдается лишь некоторое увеличение числа активных центров. Весьма эффективными инициаторами оказались алкилалкооксиды магния состава $Mg(C_4H_9)_2 \cdot 2Mg(OC_4H_9)_2$ и $3Mg(C_4H_9)_2 \cdot 7Mg(OC_4H_9)_2 \cdot 2MgCl_2$ (рис. 2, кривые 3 и 4). В этих случаях полимеризация протекает с большой скоростью, обеспечивает высокую конверсию (рис. 2, а, кривые 3 и 4) и приводит к ПАН с высоким молекулярным весом (рис. 2, б, кривые 3 и 4). Для выяснения функции алкооксида и хлорида магния нами было синтезировано магнийорганическое соединение из н-бутилхлорида и магния в среде циклогексана в отсутствие эфира.

* Концентрацию алкилалкооксидов магния выражали в эквивалентах $Mg-R$ на 1 л раствора.

** Независимыми опытами показано, что присутствующий в реакционной смеси н-бутиловый эфир никакого влияния на полимеризацию АН под действием $(C_4H_9)_3Mg_2I$ не оказывает.

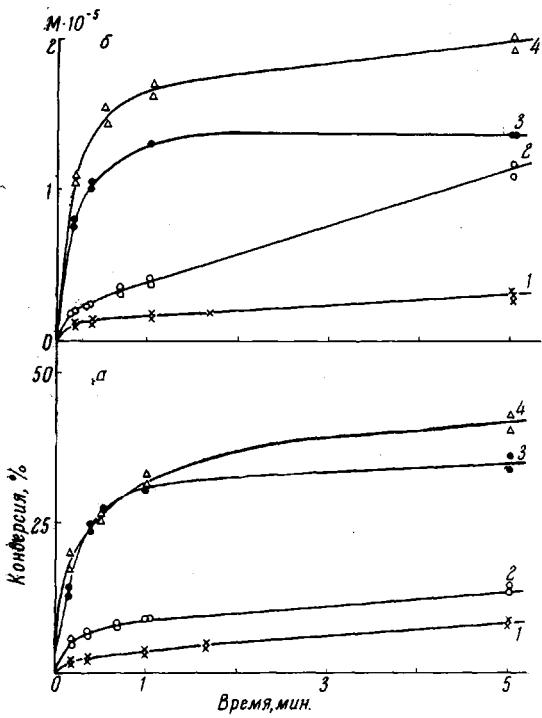


Рис. 2

Рис. 2. Изменение конверсии (а) и молекулярного веса (б) во времени при полимеризации АН при -50° под действием $(C_4H_9)_3Mg_2I \cdot (C_4H_9O)_3Mg_2I$ (1); $(C_4H_9)_3Mg_2I$ (2); $Mg(C_4H_9)_2 \cdot 2Mg(OC_4H_9)_2$ (3) и $3Mg(C_4H_9)_2 \cdot 7Mg(OC_4H_9)_2 \cdot 2MgCl_2$ (4). Концентрация мономера 1,5 моль/л, возбудителя 0,01 (1, 2) и 0,005 экв/л (3, 4)

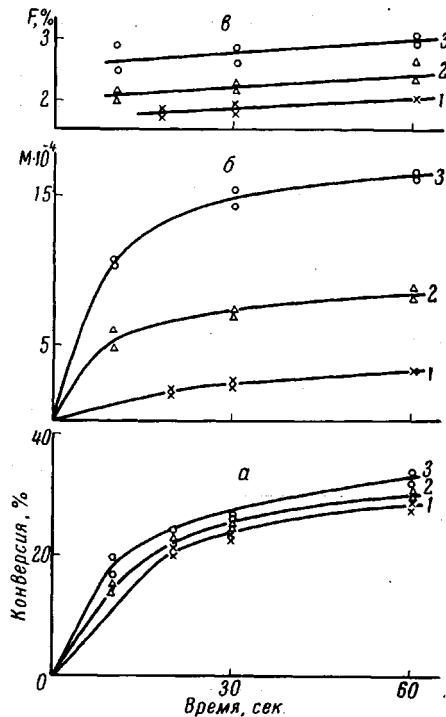


Рис. 3

Рис. 3. Изменение конверсии (а), молекулярного веса (б) и F (в) во времени при полимеризации в системе АН – $3Mg(C_4H_9)_2 \cdot 7Mg(OC_4H_9)_2 \cdot 2MgCl_2$ – толуол при -50° . Концентрация возбудителя 0,005 экв/л, мономера (моль/л): 1 – 0,37, 2 – 0,75, 3 – 1,50

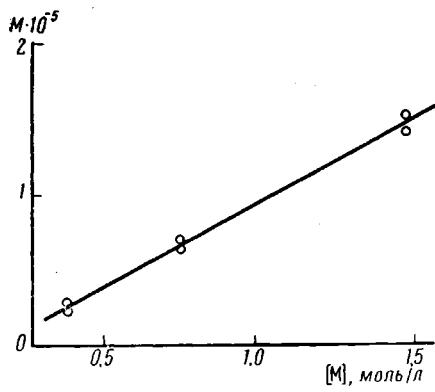


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость молекулярного веса ПАН от концентрации мономера при полимеризации в системе АН – $3Mg(C_4H_9)_2 \cdot 7Mg(OC_4H_9)_2 \cdot 2MgCl_2$ – толуол при -50° . Концентрация возбудителя 0,005 экв/л, длительность процесса 30 сек.

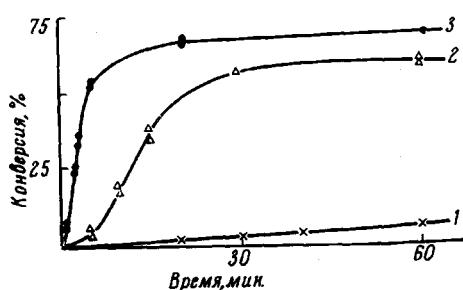


Рис. 5

Рис. 5. Кинетика полимеризации ММА под действием магнийорганических соединений в толуоле при -50° :

1 – $(C_4H_9)_3Mg_2I \cdot (C_4H_9O)_3Mg_2I$, 2 – $Mg(C_4H_9)_2 \cdot 2Mg(OC_4H_9)_2$, 3 – $(C_4H_9)_3Mg_2I$. Концентрация мономера 2,0 моль/л, возбудителя 0,02 экв/л

Таблица 2

Полимеризация MMA под действием магнийорганических соединений
в толуоле при -50°
(Концентрация возбудителя — 0,02 экв/л, мономера — 2,0 моль/л,
длительность процесса 1 час)

Инициатор	Конверсия, %	[n], д.л/г	$M \cdot 10^{-3}$	F, %
$(C_4H_9)_3Mg_2I$	70,5	0,82	200	3,5
$(C_4H_9)_3Mg_2I \cdot (C_4H_9O)_3Mg_2I$	5,6	0,65	146	0,4
$Mg(C_4H_9)_2 \cdot 2Mg(OC_4H_9)_2$	61,8	0,53	114	5,4

Таблица 3

Структура ПММА по данным ЯМР *

Инициатор	Структура ПММА **			$\langle l_i \rangle ^{***}$	$\langle l_s \rangle ^{***}$
	I, %	H, %	S, %		
$(C_4H_9)_3Mg_2I$	4	26	70	1	6
	5	28	67	1	6
$(C_4H_9)_3Mg_2I \cdot (C_4H_9O)_3Mg_2I$	26	20	54	4	6
	24	23	53	3	6
$Mg(C_4H_9)_2 \cdot 2Mg(OC_4H_9)_2$	10	30	60	2	5
	10	32	58	2	5

* Данные получены В. М. Денисовым и А. И. Кольцовыми, за что авторы приносят им глубокую благодарность.

** I, H, S — содержание изотактических, гетеротактических и синдиотактических последовательностей соответственно.

*** $\langle l_i \rangle$ и $\langle l_s \rangle$ — среднее количество звеньев в изотактических и синдиотактических последовательностях соответственно.

Полученный продукт по данным анализа имел состав $Mg(C_4H_9)_2 \cdot 4MgCl_2$. По отношению к АН в использованных условиях (в толуоле при концентрации возбудителя 0,005 экв/л и мономера 1,5 моль/л) он оказался инертным *. Известно также, что полимеризация в системе АН — C_4H_9MgCl — толуол протекает лишь при наличии *n*-бутилового эфира [3]. Присутствие аллоксида магния резко повышает эффективность процесса, для протекания которого присутствие в системе *n*-бутилового эфира не обязательно (рис. 2, кривая 4). Высокая активность комплекса $3Mg(C_4H_9)_2 \cdot 7Mg(OC_4H_9)_2 \cdot 2MgCl_2$ побудила нас получить более подробные данные, касающиеся полимеризации АН в системе с его участием. Процесс проводили при концентрации мономера 0,37—1,5 моль/л и возбудителя 0,005 экв/л (рис. 3). Обнаруженная линейная зависимость степени полимеризации АН при постоянной продолжительности процесса от концентрации мономера (рис. 4) приводит к заключению, что комплексообразование мономера с растущей цепью (установленное ранее для системы АН — $(C_4H_9)_3Mg_2I$ — толуол [4]) в данном случае либо отсутствует, либо является кинетически определяющей стадией.

Полимеризацию MMA проводили в среде толуола при -50° (рис. 5).

Как следует из полученных данных, активность использованных инициаторов уменьшается в следующей последовательности:



* Этот факт неэффективности магнийорганического соединения как инициатора полимеризации АН не является единичным. Как нами установлено, практически неактивен по отношению к АН *o*-толуилмагнийбромид состава $(CH_3C_6H_4)_2Mg_3Br_4$. Его действие в течение часа (концентрация возбудителя 0,01 экв/л и мономера 1,5 моль/л, температура -75°) в среде *n*-бутилового эфира ограничивается образованием следов полимера:

Молекулярные веса образующегося ПММА находятся в пределах 100 000–200 000, а эффективность инициирования составляет 0,4–5,4% (табл. 2).

Данные о микроструктуре ПММА, образующегося в рассматриваемых системах (табл. 3), показывают, что влияние природы использованных инициаторов на строение ПММА незначительно.

Обсуждение результатов

Наличие в инициирующей системе алcoxидного компонента меняет ее активность в сторону повышения или понижения как инициатора полимеризации АН и ММА. Координирование магния с электронодонорными алcoxидными группами несколько ослабляет связь Mg—С. Об этом свидетельствуют данные ПМР: добавление $(C_4H_9O)_3Mg_2I$ к толуольному раствору $(C_4H_9)_3Mg_2I$ ведет к повышению величины химического сдвига для протонов α -метиленовой группы от значения 9,89 м.д. для свободного $(C_4H_9)_3Mg_2I$ до 10,06 м.д. для комплекса $(C_4H_9)_3Mg_2I \cdot (C_4H_9O)_3Mg_2I$.

Кроме того, наличие сложного противоиона в алкиалкоxидах магния способно затруднить образование комплекса мономера с противоионом активного центра. Это согласуется, например, с данными об отсутствии или затрудненности подобного комплексообразования для системы АН – $3Mg(C_4H_9)_2 \cdot 7Mg(OC_4H_9)_2 \cdot 2MgCl_2$ (см. выше).

Результирующее действие этих двух эффектов определяется природой инициатора. Так, по отношению к АН комплекс $(C_4H_9)_3Mg_2I \cdot (C_4H_9O)_3Mg_2I$ менее активен, чем $(C_4H_9)_3Mg_2I$, а алкиалкоxиды $Mg(C_4H_9)_2 \cdot 2Mg(OC_4H_9)_2$ и $3Mg(C_4H_9)_2 \cdot 7Mg(OC_4H_9)_2 \cdot 2MgCl_2$ – более активны (рис. 2). Понижение эффективности процесса полимеризации в первом случае можно приписать отсутствию комплексообразования мономера с растущей цепью. Результаты квантовохимических расчетов, выполненных для модельных комплексов металлаликил – полярный мономер [14], показывают, что комплексообразование существенно повышает электрофильность двойной связи мономера.

Во втором случае ослабление связи Mg – С может быть причиной повышения скорости реакции роста. С этой точки зрения поведение указанных алкоxидов подобно действию кислородсодержащих оснований Льюиса. Полимеризация в системе АН – $(C_4H_9)_3Mg_2I$ – толуол значительно ускоряется при проведении процесса в присутствии каталитических количеств диметилформамида и диметилсульфоксида [7, 13], а также при использовании в качестве инициатора системы $Mg(C_4H_9)_2$ – диоксанат [3].

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. D. W. Wiles, S. Bywater, J. Phys. Chem., 68, 1983, 1964.
2. J. E. L. Roovers, S. Bywater, Trans. Faraday Soc., 62, 1876, 1966.
3. И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 8, 876, 1966.
4. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., A12, 2233, 1970.
5. R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1965.
6. I. Bischoff, V. Desreux, J. Polymer Sci., 10, 437, 1953.
7. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, Makromolek. Chem., 123, 80, 1969.
8. D. Bryce-Smith, G. F. Cox, J. Chem. Soc., 1961, 1175.
9. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, Успехи химии, 34, 385, 1965.
10. В. М. Толстопятов, А. Т. Рыскальчук, Ж. общ. химии, 5, 83, 1935.
11. D. Bryce-Smith, B. J. Wakefield, Proc. Chem. Soc., 1963, 376.
12. M. L. Bouveault, Compt. rend., 137, 987, 1903.
13. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., B14, 550, 1972.
14. Ю. Е. Эйнер, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Polymer J., 5, 1, 1973.