ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVII 1975 № 6

УДК 541.64:547.256.2

АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ВОЗБУДИТЕЛИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТОВ

Е. Б. Миловская, М. Н. Макарычев-Михайлов, Э. П. Скворцевич

Показано, что полимеризация метилметакрилата под влиянием диэтилалюминийдифениламида происходит с высокой скоростью в области низких температур. Процесс характеризуется медленным инициированием при обязательном участии мономера в образовании активных центров и сопровождается актами обрыва цепи. Комплексование мономера с активным центром в стадии роста цепи — необходимое условие развития полимеризации; каталитические количества электронодоноров подавляют процесс. Рассмотрены факторы, способствующие возникновению каталитической активности у алюминийорганических соединений. Полимеры, образующиеся под влиянием алюминийорганических катализаторов, являются синдиотактическими и обладают несколько более высокой температурой начала термического разложения, чем полученные с использованием радикальных или анионных (бутиллитий) возбудителей.

Хорошо известна способность алюминийорганических соединений в составе многокомпонентных систем вызывать радикальную [1—3] или катионную полимеризацию [4] ненасыщенных мономеров; сведения об их анионной активности представлены в значительно меньшей мере [5]. Алкилы алюминия сами по себе в отличие от алкилов щелочных и щелочноземельных элементов вообще не склонны возбуждать анионный процесс. Переход к соединениям с более электроотрицательным элементом, чем углерод, в частности, к соединениям со связью Al—N, т. е. к алкиламидам алюминия, увеличивает анионный характер связи*; в результате чего подобные производные становятся способными вызывать анионную полимеризацию метилметакрилата (ММА) и других мономеров метакрилового ряда [7, 8]. Вместе с тем имеющиеся сведения не дают основания для представлений о факторах, влияющих на реакционную способность алюминийорганических соединений как возбудителей анионной полимеризации, понимая под этим, в первую очередь роль природы связи Al—X. Кроме того, тонкие детали отдельных стадий процесса, протекающего под влиянием алкилалюминийамида, также не нашли отражения в работах [7, 8].

При постановке настоящего исследования нас интересовало два вопроса, а именно, более детальная характеристика процесса полимеризации ММА, происходящего под влиянием диэтилалюминийдифениламида (амида алюминия) (ДЭАА), известного из литературы возбудителя [7], и выяснение возможности создания активных катализаторов на основе других алюминийорганических соединений.

* В грубом приближении ионность связи можно рассчитать, исходя из электроотрицательности элементов ее составляющих. Так, в частности, она составляет для Al – C, Al – N, Li – C 22, 43 и 43% соответственно [6].

После обычной очистки реагенты и растворители тщательно сушили (CaH_2 или металлический Na) и перегоняли в вакууме. Кристаллические амины очищали многократной перекристаллизацией. Дальнейшую работу проводили в атмосфере аргона или в вакууме. При синтезе инициаторов исходили из товарного $AlEt_3$, используя его раствор в толуоле. $Et_2AlN(C_6H_5)_2$ получали по предложенной в [7] методике, о полноте протекания реакции судили по количеству выделившегося газа. Концентрацию используемого в работе раствора ДЭАА определяли волюметрически. Аналогичную методику синтеза, контроль за протекающим процессом и анализ реакционной смеси использовали при синтезе фенил-β-нафтиламида и феноксида диэтилалюминия. В отличие от ароматических аминов, пиперидин не реагировал с $AlEt_3$ при комнатной температуре, процесс имел место лишь при нагревании реакционной смеси до 100—105° (контроль и анализ, как в предыдущих случаях). При синтезе 2-этил,2-пропилбутоксидиэтилалюминия исходили из гептанола-4. Реакцию проводили при комнатной температуре, а затем при 30—40° [9]. Газовыделения в этом случае не происходило и контролем процесса служил волюметрический анализ реакционной смеси.

Полимеризацию проводили в ампуле или однокамерном дилатометре с боковым отростком для загрузки инициатора. Толуол и мономер дополнительно очищали металлоорганическим соединением и непосредственно перед опытом переконденсировали из мерников на распределительной гребенке, раствор инициатора заливали из сосуда Шленка. Процесс прерывали, разлагая реакционную смесь разбавленной соляной кислотой, полимер выделяли высаживанием в петролейный эфир.

$\overline{M}_n$ определяли на приборе «Hitachi» методом обратной эбуллиоскопии. Концевые группы NPh_2 в полимере определяли методом УФ-спектроскопии на приборе «Specord UV-VIS». Для оценки величины экстинкции E использовали специально синтезированный третичный амин $C_2H_5 - N - Ph_2$ [10]. Для тщательно очищенного модельного соединения (фракция 99—101°/1 *тор*) $\lambda_{макс}$=301 *нм*, E=11 200 *л/моль·см* (в хлороформе); для полимера $\lambda_{макс}$=296 *нм*; для $HNPh_2$ $\lambda_{макс}$=285 *нм*, E=16 800 *л/моль·см* (хлороформ).

Среднечисленный молекулярный вес, исходя из концентрации концевых групп $\overline{M}_{NPh_2}$ и, принимая одну группу на полимерную цепь, рассчитывали по формуле

$$\overline{M}_{NPh_2} = \frac{[\text{полимер}]}{[NPh_2]} M$$

где M — молекулярный вес мономера, $\overline{M}_v$ рассчитывали по формуле $[\eta]=0{,}48\cdot10^{-4}\,\overline{M}_v^{0,8}$ (вязкость определяли в хлороформе при 25°) [11]. Спектры ЯМР снимали на спектрометре «Varian-60» при 182° в *о*-дихлорбензоле.

Полимеризация ММА под влиянием ДЭАА происходит с высокой скоростью в области низких температур, максимум скорости отвечает —50° и приводит к синдиотактическому полимеру (табл. 1). Количественный выход имеет место лишь при сравнительно высокой концентрации инициатора.

Молекулярный вес увеличивается во времени, но не пропорционально с ростом конверсии; эффективность инициирования F растет во времени (табл. 2). Наблюдаемые временные зависимости можно было приписать либо заметному участию мономера в реакции передачи цепи, либо медленному инициированию. В табл. 2 приведены результаты измерения $\overline{M}_n$ по концевым группам NPh_2, и полученные величины сопоставлены с $\overline{M}_n$, найденным эбуллиоскопически. Постоянство отношения $\overline{M}_{NPh_2}/\overline{M}_n$ дает основание связать наблюдаемый эффект со второй из высказанных причин *.

Из полученных результатов видно, что степень использования инициатора достигает весьма значительной величины, существенно большей, чем это установлено для ряда других анионных инициаторов [12].

Увеличение концентрации мономера приводит к росту молекулярного веса, однако и в этом случае установлена непропорциональная зависимость (табл. 3). Рост величины F при увеличении концентрации мономера и сохранении отношения $\overline{M}_{NPh_2}/\overline{M}_n$ постоянным позволяет считать, что наблюдаемая зависимость является отражением участия мономера в образовании

---

* Отклонение величины отношения $\overline{M}_{NPh_2}/\overline{M}_n$ от единицы, видимо, можно связать только с различием в величине экстинкции использованного модельного соединения и реального полимера.

активных центров CM*, т. е. имеет место реакция типа

$$C+M \rightleftharpoons (CM) \ldots \text{инициирование}$$

На всем протяжении полимеризации происходят акты обрыва цепи, что вытекает из кинетических кривых: затухание процесса при далеко не полном исчерпании мономера и отсутствие индукционного периода. Послед-

Таблица 1

Полимеризация ММА под влиянием ДЭАА

([M] = 2 *моль/л*; [C] = $5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; толуол)

T, °C	Время, часы	Выход, %	$M_v \cdot 10^{-3}$	Стереорегулярность, %		
				синдио-	гетеро-	изо-
0	1,0	62	11	—	—	—
—30	0,5	80	12	77	23	0
—50	0,5	100	30	79	21	0
—78	3,0	43	37	77	23	0

Таблица 2

Зависимость молекулярного веса и эффективности от времени и конверсии

([M] = 2 *моль/л*; [C] = $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; —50°; толуол)

Время, мин.	Конверсия, %	$\overline{M}_n$	*F*, %	$\overline{M}_{NPh_2}$	$\overline{M}_{NPh_2}/\overline{M}_n$
3,75	15	5400	24	8950	1,7
7,5	28	6800	34	11 500	1,7
15	47	7350	51	12 400	1,7
30	67	8700	62	15 100	1,8
90	73	9170	64	16 000	1,7
180	76	9650	64	18 500	1,9

Таблица 3

Зависимость молекулярного веса и эффективности от концентрации мономера

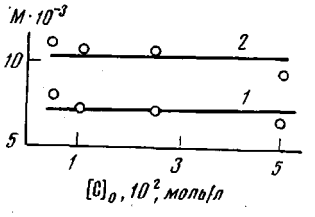
([C] = $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; 15 мин., —50°, толуол)

[M], *моль/л*	Конверсия, %	$\overline{M}_n$	*F*	$\overline{M}_{NPh_2}$	$\overline{M}_{NPh_2}/\overline{M}_n$
0,25	56	2600	22	5900	2,2
0,5	56	3580	31	7100	2,0
1,0	50	4500	44	7700	1,9
2,0	47	7350	51	12 400	1,7
3,0	48	7130	75	14 700	2,1

ний следовало ожидать в условиях медленного инициирования. Вместе с тем часть цепей продолжает расти, как это следует из данных, приведенных выше. Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал не позволяет представить химизм реакции обрыва цепи. Можно лишь отметить, что этот процесс проходит, как реакция первого порядка, по активным центрам (рисунок) и в дезактивированном полимере не обнаружено групп C=O (ИК-спектроскопия), отвечающих циклическому кетоэфиру *.

* Обрыв цепи за счет образования шестичленных циклических группировок с последующим (или одновременным) возникновением кетоэфира установлен при полимеризации ММА под влиянием, в частности, Mg-органических производных [13].

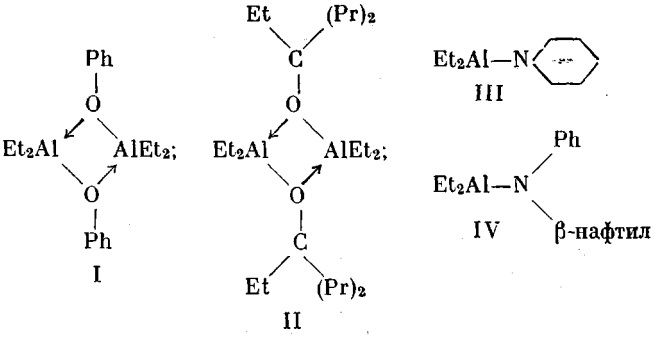
Весьма своеобразным оказалось влияние на полимеризацию электронодоноров (ЭД). Так, введение сильных ЭД — гексаметапола, ТГФ, ДМФА — в каталитическом количестве на стадии инициирования полностью останавливало процесс. Этот факт подкрепляет высказанное выше представление об участии мономера в создании активных центров. Полимеризация имела место лишь в присутствии Et_2O, комплексообразующая способность которого сопоставима с таковой для ММА, однако и в этом случае процесс был в значительной мере подавлен*. В опыте: [М]=2 *моль/л*; [С]= $=2{,}5\cdot10^{-2}$ *моль/л*; [С]/[ЭД]=1/5; растворитель — толуол; −50°; через час выход составлял 43%, без ЭД — 72%.



Зависимость $\bar{M}_n$ (*1*) и $\bar{N}_{NPh_2}$ (*2*) от концентрации возбудителя при [М]=2 *моль/л*, −50°, 15 мин., растворитель — толуол

Введение сильных ЭД в ходе полимеризации привело к полной ее остановке. Из этого факта, по-видимому, следует, что комплексование активного центра с мономером не только на стадии инициирования, но и на каждом этапе стадии роста цепи является необходимым условием развития эффективного процесса. Комплексование увеличивает анионный характер мономера [15], и можно полагать, что в растущую цепь внедряется именно закомплексованный мономер. Дополнительным подтверждением высказанного представления может служить и тот факт, что практически все мономеры метакрилового ряда, т. е. мономеры, способные к последующему внедрению закомплексованной молекулы, могут быть заполимеризованы под влиянием алюминийамида. Так, в дополнение к данным [8] нами, в частности, заполимеризован 2-этилгексилметакрилат (ЭГМ) с выходом 100%/*час* ([М]=2 *моль/л*; [С]=$5\cdot10^{-2}$ *моль/л*; −50°; толуол). В свою очередь, установленный факт отсутствия полимеризации акрилонитрила можно объяснить тем, что жесткая конфигурация молекулы исключает возможность последующего внедрения закомплексованного мономера.

Для ответа на вопрос о факторах, обеспечивающих анионную активность у соединений алюминия, был синтезирован ряд его кислород- и азотсодержащих производных



Соединения I—III оказались неактивными для полимеризации. Для кислородсодержащих производных установленный факт, видимо, можно связать с малой льюисовской кислотностью подобных соединений и со значительной прочностью связи Al—O [16, 17], что делает энергетически невыгодным акт комплексообразования и внедрения мономера.

* Хотя сведения о комплексообразующей способности R_2O и ММА относятся к (*изо*-Bu)$_3$Al [14], можно полагать, что перенесение их на класс амидов не внесет качественного изменения в установленную картину.

На примере азотсодержащих соединений достаточно отчетливо прослеживается связь между основностью исходного амина и активностью образовавшегося амида алюминия (АА) как катализатора. Так, в случае пиперидина АА получается с трудом и он не обладает каталитической активностью, что можно связать с $+J$-эффектом заместителя, приводящего к уменьшению полярности связи Al—N. В дополнение к известным катализаторам, полученным из жирноароматического (метиланилин) [7] и ароматического амина (дифениламин) [7], активный катализатор синтезирован на основе фенил-β-нафтиламина.

Как видно из табл. 1, 4, ПММА, полученный под влиянием амидов алюминия, является высокосиндиотактическим. Весьма интересной оказалась

Таблица 4

Полимеризация под влиянием диэтилалюминийфенил-β-нафтиламида

Мономер	[M]	[C]	T, °C	Время, часы	Выход, %	$M_v \cdot 10^{-3}$	Стереорегулярность, %			Температура термического разложения, °C
	моль/л						синдио-	гетеро-	изо-	
ММА	2,5	2,5	—20	1	58	22	70	25	5	230
	2,5	5,0	—50	1	91	47	75	20	5	270
	2,0	5,0	—78	13	42	74	75	25	0	250
ЭГМ	2,0	5,0	—50	1	92	—	—	—	—	240 *

* Температура начала термического разложения у радикального ПОМА составляет 200°, у полученного под влиянием диэтилалюминийдифениламида — 220°.

термогравиметрическая характеристика полимеров. Так, было установлено, что ПММА обладает более высокой температурой начала термического разложения (в среднем на 40—60°) по сравнению с образцами, синтезированными как радикальным путем (в том числе системой AlR_3 — перекись), так и анионным (LiBu в полярной и неполярной среде). К этому можно добавить, что и сам характер процесса термодеструкции отличается как от радикального, так и от анионного *. Более высокой, по сравнению с радикальным образцом, температурой начала термического разложения обладает и ПЭГМ (табл. 4).

Наблюдаемые эффекты, видимо, являются следствием нескольких причин. Прежде всего, их можно связать с влиянием концевых групп фенильной и нафтильной, которые могут рассматриваться как своеобразные ловушки свободных радикалов или как агенты, способствующие нерадикальному распаду образующейся перекиси (процесс проводили в атмосфере воздуха) [19]. Известное подтверждение этого предположения можно видеть в том, что ПММА, синтезированный с использованием дифениламида лития, также обладает повышенной температурой начала деструкции [18]. Другая причина заложена в природе самих алюминиевых катализаторов. Как известно, для процесса, протекающего под влиянием литийбутила, характерно образование полимеров с разветвленной структурой, как следствие участия литийорганического соединения во вторичных реакциях [20]. Алюминийорганические катализаторы не склонны к процессу подобного рода, что вытекает из установленного факта отсутствия увеличения молекулярного веса полимера после завершения полимеризации и длительной выдержки реакционной смеси.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 I 1974

* Методика проведенного исследования и полученные результаты детально рассмотрены в [18].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Е. Л. Копп,* Успехи химии, *38*, 928, 1969.
2. *Л. В. Замойская, С. И. Виноградова, Е. Б. Миловская,* Высокомолек. соед., *A13*, 1484, 1971.
3. *Е. Л. Копп, О. С. Михайлычева, Е. Б. Миловская,* Высокомолек. соед., *A14*, 2653, 1972.
4. *T. Saegusa,* Structura and mechanism in vinyl polymerization, Ed. T. Tsuruta, N. Y., 1969, p. 283.
5. *M. Ikeda, T. Hirano, T. Tsuruta,* Makromolek. Chem., *150*, 127, 1971.
6. *Л. Паулинг,* Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 65.
7. *S. Murahashi, H. Yuki, K. Hatada,* Chem. High Polymer Japan, *24*, 198, 309, 1967.
8. *H. Yuki, K. Hatada, T. Niinomi,* Polymer J., *1*, 36, 1970.
9. *E. Jeffery, T. Mole,* Austral. J. Chem., *23*, 715, 1970.
10. *Ch. Guard,* Bull. Soc. chim., *23*, 3, 1875.
11. *I. Bisschops, V. Desreux,* J. Polymer Sci., *10*, 437, 1953.
12. *Б. Л. Ерусалимский,* Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970, стр. 180.
13. *W. Goode, F. Owens, W. Myers,* J. Polymer Sci., *47*, 75, 1960.
14. *С. И. Виноградова, В. М. Денисов, А. И. Кольцов,* Ж. общ. химии, *42*, 1031, 1972.
15. *Ю. Е. Эйзнер, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская,* Polymer J., *5*, 1, 1973.
16. *K. Ziegler,* Organometallic Chemistry, Ed. H. Zeiss, London, 1960, p. 194.
17. *J. Hay, P. Hooper, Y. Robb,* J. Organomet. Chem., *28*, 193, 1971.
18. *Ю. Н. Сазанов, Э. П. Скворцевич, Е. Б. Миловская,* J. Thermal Anal., *6*, 53, 1974.
19. *K. Ingold,* Chem. Rev., *61*, 583, 1961.
20. *J. Trecoval, P. Kratochvil,* J. Polymer Sci., *10*, *A-1*, 1391, 1972.