

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том. (A) XIX

№ 8

1977

УДК 541(64+128):547.256.2

СИСТЕМА AlR_3 — 2,2'-ДИПИРИДИЛ КАК ВОЗБУДИТЕЛЬ
АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Скворцови^ч Э. П., Конн Е. Л., Миловская Е. Б.

Установлено, что система AlR_3 — 2,2'-дипиридил — активный инициатор низкотемпературной анионной полимеризации мономеров метакрилового и акрилового ряда. На примере ПММА показано, что образующиеся полимеры являются синдиотактическими и обладают температурой начала термического разложения несколько более высокой, чем полученные с использованием обычных анионных возбудителей. Процесс относится к анионно-координационному типу: комплексообразование мономера с активным центром в стадии инициирования и роста цепи — необходимое условие развития полимеризации. Для возникновения катализитической активности необходимо предварительное выдерживание компонентов инициатора в отсутствие мономера, в ходе которого образуются активные в полимеризации алкиламиды алюминия. Скорость процесса определяется не только концентрацией компонентов инициатора, но и стехиометрическим соотношением $[\text{AlR}_3] : [2,2'\text{-дипиридил}]$. Последний факт обусловлен зависимостью скорости образования алкиламидов алюминия от соотношения компонентов инициатора. Показано, что одновременно с образованием катализитически активных соединений происходит процесс «старения» катализатора, который носит обратимый характер.

Известно, что алюминийалкилы сами по себе не вызывают анионной полимеризации ненасыщенных мономеров. Как можно полагать, отсутствие каталитического эффекта, в первую очередь, является отражением меньшей полярности связи $\text{Al}-\text{C}$, по сравнению с полярностью связи металла — C в алкилах щелочных и щелочно-земельных элементов. Можно представить два пути, ведущие к изменению ионной составляющей связи $\text{Al}-\text{C}$. Во-первых, увеличение электроотрицательности элемента, связанного с алюминием (т. е. замена атома углерода, в частности, на атом азота), и, во-вторых, уменьшение электроотрицательности алюминия, что формально достигается введением электронодоноров D и образованием соответствующих комплексов [1].

Первый путь нашел свое отражение в создании катализитических систем на основе алкиламидов алюминия, активных в полимеризации ненасыщенных мономеров [2, 3]. Как полагает Цурута с сотр., именно связь $\text{Al}-\text{C}$, активированная за счет донорно-акцепторного взаимодействия, является ответственной за каталитическую активность систем типа AlR_3-D [4]. Недавно нами установлено, что сочетание AlEt_3 с 2,2'-дипиридилом (ДП) приводит к образованию весьма активного при низкой температуре возбудителя анионной полимеризации эфиров метакриловой кислоты [5, 6].

В настоящем сообщении приведены сведения, которые позволяют определить круг алюминийорганических соединений, дающих в сочетании с ДП активные системы, и круг полимеризующихся мономеров; дана характеристика образующихся полимеров. На примере AlEt_3 — ДП рассмотрены условия, которые обеспечивают инициирующий эффект системы. Приведены данные, позволившие ответить на вопрос о природе активации алюминийорганического соединения.

Перед тем, как перейти к изложению результатов, отметим следующее общее положение: для создания наиболее активной катализитической системы, при прочих равных условиях, необходимо предварительное выдерживание компонентов катализатора в течение времени $\tau_{\text{выд}}$ в отсутствие мономера. Смысль подобного условия мы детально рассмотрим далее.

Изучаемые системы AlR_3 — ДП (R — этил или изобутил) обладают катализитической активностью по отношению к акрилатам и метакрилатам (табл. 1). Из приведенных данных следует, что мономеры метакрилового ряда полимеризуются с большей скоростью с образованием более высокомолекулярных полимеров, чем акрилаты. В последнем случае, как можно представить, значительную роль играют реакции обрыва цепи, идущие, видимо, с участием α -водородного атома. Сочетание AlEt_2Cl с ДП не активно при полимеризации. Изопрен, стирол, α -метилстирол и акрилонитрил на системе AlR_3 — ДП не полимеризуются.

Влияние концентрации c , стехиометрического отношения компонентов и температуры на катализитическую активность изучено на примере системы AlEt_3 — ДП при полимеризации ММА. Соответствующие данные и характеристика полимеров приведены в табл. 2. Видно, что существенное влияние на скорость процесса оказывает исходное стехиометрическое отношение $[\text{AlEt}_3]:[\text{ДП}]$. Причина подобного влияния станет ясной при дальнейшем изложении материала.

На примере соотношений $[\text{AlEt}_3]:[\text{ДП}] = 1$ и 2^* показано, что исследуемая система обладает наибольшей активностью в области низких температур. Однако температурный ход несколько различен, что можно связать с неодинаковой структурой активных центров. Все получающиеся полимеры характеризуются высокой молекулярной массой и являются синдиотактическими. Соотношение компонентов катализатора практически не влияет на стереорегулярность образующихся полимеров; в области низких температур тактичность полимера также практически не зависит от температуры полимеризации. Интересное свойство этих полимеров состоит в том, что температура начала их термической деструкции примерно на 40 — 50° повышена по сравнению с обычными анионными полимерами [7]. Наблюдаемый эффект можно приписать нескольким причинам. Одна из них связана с природой концевой группы, на чем мы остановимся несколько ниже. Возможно также, что он является отражением образования в ходе процесса весьма регулярной, не содержащей разветвлений полимерной цепи, в отличие от полимеров, образующихся под влиянием, например, LiBu [8]. Подтверждение этого предположения можно видеть в том, что молекулярная масса полимера, полученного на системе AlEt_3 — ДП при достаточно длительной выдержке реакционной смеси в условиях 100%-ной конверсии, не меняется.

Изучаемый процесс следует отнести к анионно-координационному типу. Как стадия инициирования, так и роста цепи протекает при обязательной предварительной координации мономера с активным центром. Это представление вытекает из отсутствия процесса при введении катализических количеств дополнительного D, в частности ТГФ, на стадии инициирования и полного подавления идущего процесса.

Обратимся к вопросу о природе активации алюминийорганического соединения в изучаемой системе. Как следует из данных, приведенных в табл. 3, активность системы весьма сильно зависит от времени выдерживания («созревания») компонентов катализитической системы в отсутствие мономера. Эти факты послужили основанием для того, чтобы рассмотреть, отражением каких эффектов, а именно: медленно протекающей реакции комплексообразования между AlEt_3 и ДП или образованием но-

* В дальнейшем в тексте опускается обозначение компонентов инициатора. Цифры обозначают соотношение $[\text{AlEt}_3]:[\text{ДП}]$.

Таблица 1

Полимеризация метакрилатов и акрилатов на системе AlR_3 – ДП
([MMA]=2,5 моль/л, растворитель – толуол; $\tau_{\text{выд}}=30$ мин., 20°)

Мономер	AlR_3		Al:DП	$T, ^\circ\text{C}$	Время полимеризации, мин.	Конверсия, %	$M \cdot 10^{-3}$
	R	$c \cdot 10^2$, моль/л					
ММА	Et	5	1	-50	60	98	768
		5	1	-78	120	13	—
		5	2	-50	15	91	420
		5	2	-78	45	90	320
	Изо-Би	5	1	-50	15	100	148
		5	1	-78	15	100	230
		5	2	-50	15	94	144
		5	2	-78	15	100	208
БМА	Et	5	2	-50	30	90	1260
МА	»	15	2	-50	120	52	30
	»	15	2	-78	60	21	60
БА	»	15	2	-50	120	80	40

Примечание. MMA — метилметакрилат, БМА — бутилметакрилат, МА — метилакрилат, БА — бутилакрилат.

Таблица 2

Влияние концентрации, стехиометрического отношения компонентов и температуры полимеризации на активность системы AlEt_3 – ДП и на свойства образующихся полимеров *
([MMA]=2,5 моль/л, растворитель – толуол, $\tau_{\text{выд}}=30$ мин., 20°)

Опыт, №	$[\text{ДП}] \cdot 10^2$, моль/л	$\frac{[\text{AlEt}_3]}{[\text{ДП}]}$	$T, ^\circ\text{C}$	Время до-лимериза-ции, мин.	Выход, %	Характеристика полимера			$T_d, ^\circ\text{C}$	
						Стереорегулярность, %				
						синдио-	гетеро-	изо-		
1	5	0,5	-50	19 час	45	1,300	79	21	0	255
2	5	1,0	0	150	97	200	70	30	0	
3	5	1,0	-30	30	91	640	75	25	0	
4	5	1,0	-50	60	98	768	80	20	0	
5	5	1,0	-78	120	13	—	85	15	0	
6	2,5	1,0	-50	60	34	—	—	—	—	
7	1,25	1,0	-50	150	14	—	—	—	—	
8	2,5	2,0	0	180	58	128	70	27	3	260
9	2,5	2,0	-30	15	84	340	77	21	2	
10	2,5	2,0	-50	15	91	420	78	22	0	
11	2,5	2,0	-78	45	90	320	79	21	0	
12	1,25	2,0	-50	30	62	520	—	—	—	
13	1,25	4,0	-50	15	79	476	78	22	0	
14	0,625	4,0	-50	30	26	—	—	—	—	
15	1,25	6,0	-50	15	94	520	78	22	0	
16	0,625	6,0	-50	30	36	—	—	—	—	

* Авторы выражают благодарность В. М. Денисову за определение стереорегулярности ПММА и Ю. Н. Сазанову за определение температуры деструкции полимеров T_d .

вых соединений в результате необратимой реакции между компонентами катализатора, является необходимость времени «созревания». Была изучена реакция между AlEt_3 и ДП в модельных условиях. Детально эта часть исследования будет описана. Здесь приведены наиболее существенные результаты работы. С помощью ПМР-спектроскопии было установлено

Таблица 3

Влияние стехиометрического соотношения компонентов катализитической системы на время «созревания» и каталитическую активность ([ММА]=2,5 моль/л, растворитель – толуол, $T_{выд}=20^\circ$, $T_{п}=-50^\circ$)

[ДП] · 10 ² , моль/л	[AlEt ₃] [ДП]	$\tau_{выд}$, мин.	Время полиме- ризации, мин.	Конверсия, %
5,0	0,5	30	19 *	45
5,0	0,5	24 *	90	88
1,25	1,0	30	150	14
1,25	1,0	60	150	34
1,25	1,0	105	150	45
1,25	1,0	210	150	95
1,25	2,0	15	30	12
1,25	2,0	30	30	63
1,25	2,0	45	30	79
1,25	2,0	105	30	100
1,25	4,0	10	15	30
1,25	4,0	15	15	40
1,25	4,0	20	15	55
1,25	4,0	30	15	80

* Часы.

но, что реакция комплексообразования происходит практически мгновенно и в зависимости от исходного стехиометрического соотношения (1 или 2) образуются комплексы различного состава. Процесс не останавливается на стадии комплекса, и достаточно быстро происходит необратимая реакция, состоящая в образовании соединений со связью Al–N в результате раскрытия —C=N-связи в пиридиновом кольце ДП. Влияние стехиометрического отношения компонентов инициатора на скорость необратимой реакции и предел превращения показаны на рис. 1. Из этих данных видно, что скорость реакции подчиняется сложной зависимости от соотношения [AlEt₃]:[ДП]. Предел превращения «активных» алкильных групп практически одинаков для всех исследованных соотношений и составляет одну этильную группу только в одном моле AlEt₃, независимо от исходного стехиометрического соотношения, т. е. по окончании реакции сохраняется одна из —C=N-групп ДП.

Сопоставление данных табл. 3 и рис. 1 свидетельствует о существовании корреляции между временем выдержки катализатора и скоростью протекания необратимой реакции, что дает основание связать каталитическую активность системы с соединениями, образующимися в результате этой реакции. Лишь при соотношении 6 подобная корреляция нарушается (опыт 15 табл. 2 и кривая 2 на рис. 1). Видимо, для данного случая при полимеризации начинают играть заметную роль иные факторы, чем в модельных условиях.

Полученные факты дали основание отвергнуть представление о том, что каталитическая активность изучаемой системы связана с активацией связи Al–C за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Можно утверждать, что истинным возбудителем полимеризации являются соединения алюминийамидного типа, образующиеся в результате необратимой реакции, происходящей между компонентами системы.

Дополнительным подтверждением высказанной точки зрения служат установленные нами факты, в соответствии с которыми донорная способность ДП невелика: она меньше, чем у ТГФ и 4,4'-дипиридила. Вместе с тем два последних D не образуют каталитически активных систем при сочетании с AlEt₃; в этих случаях взаимодействие останавливается на стадии донорно-акцепторного комплекса. Более того, ТГФ, добавленный даже в каталитических количествах к системе AlEt₃ – ДП, будучи более сильным донором, чем ДП, предпочтительно комплексуется с AlEt₃ и тем

самым препятствует протеканию необратимой реакции, т. е. образованию катализитически активной системы.

Полученные результаты, в свою очередь, позволяют обосновать выбор условия, обеспечивающего образование наиболее активной катализитической системы, а именно: необходимость временной выдержки компонентов катализатора в отсутствие мономера. Несмотря на то, что донорная способность MMA невелика *, значительная концентрация мономера в растворе дает ему возможность конкурентно комплексоваться с AlEt_3 и тем самым значительно замедлять реакцию ДП с AlEt_3 .

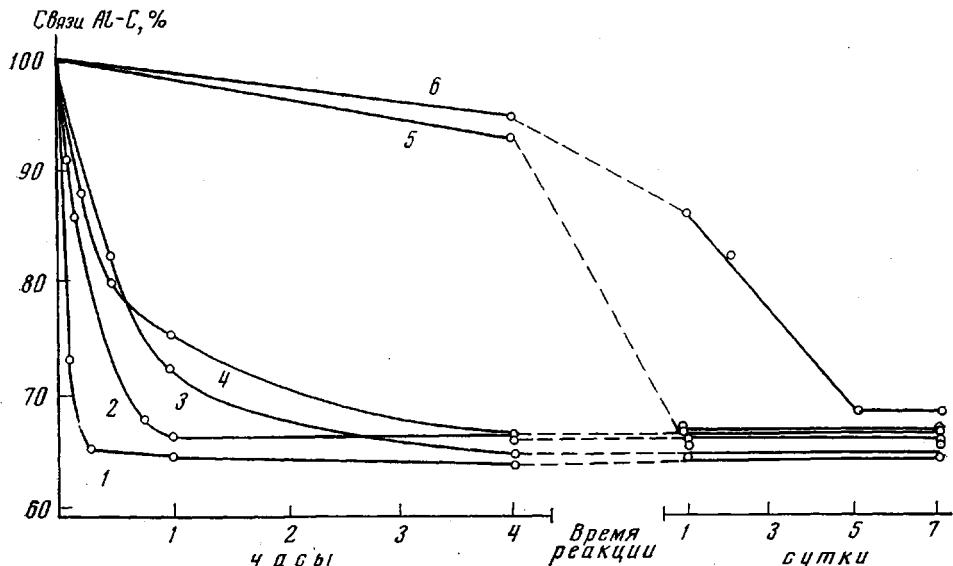


Рис. 1. Зависимость скорости необратимой реакции AlEt_3 с ДП и предела превращения от стехиометрического соотношения компонентов, 20°; толуол; $[\text{ДП}] = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $[\text{AlEt}_3] : [\text{ДП}] = 4$ (1), 6 (2), 8 (3), 2 (4), 1 (5), 0,5 (6)

В настоящее время мы не располагаем сведениями об истинной структуре и составе соединений, являющихся активными центрами, но в этой связи интересны некоторые факты. Помимо «созревания» катализатора имеет место и его «старение». Эффект, который при этом наблюдается, также зависит от исходного стехиометрического соотношения компонентов катализатора (табл. 4).

Как видно из приведенных данных, длительное выдерживание катализитических систем при отношениях 0,5 и 1 (опыты 2 и 5) приводит к полному исчерпанию активности. Для других исследованных соотношений наблюдается снижение катализитической активности во времени. Особенно нагляден этот эффект при соотношении 2, для которого при значительном увеличении числа активных центров наблюдается значительное снижение скорости процесса (опыты 7, 8). Менее наглядны изменения, происходящие для отношений 4 и 6, а именно: сохраняется высокая, равная исходной катализитическая активность, однако в этом случае значительно возрастает эффективность использования инициатора f (опыты 10–13).

Наблюдаемые эффекты весьма сложны для интерпретации, и имеющиеся сведения позволяют лишь высказать некоторые предположения. На примере отношения 2 (рис. 2) приведена картина формирования катализитической системы. Из этих данных следует, что за время выдержки происходит не только образование нового активного катализатора, но и транс-

* Ряд донорной способности полярных мономеров и других D по отношению к AlR_3 см. в работе [9].

формация более активного в менее активный (для систем 0,5 и 1 — просто в неактивный). Можно предположить, что это превращение связано с образованием из амидов алюминия ассоциированных структур за счет реакции комплексообразования с азотом непрореагировавшего пиридинового кольца или с образованием димерных форм за счет азота, валентно связанного с алюминием. Возникновение ассоциатов препятствует или исключает для соотношений 0,5 и 1 необходимую для осуществления процесса полимеризации координацию мономера с активным центром. Избыток

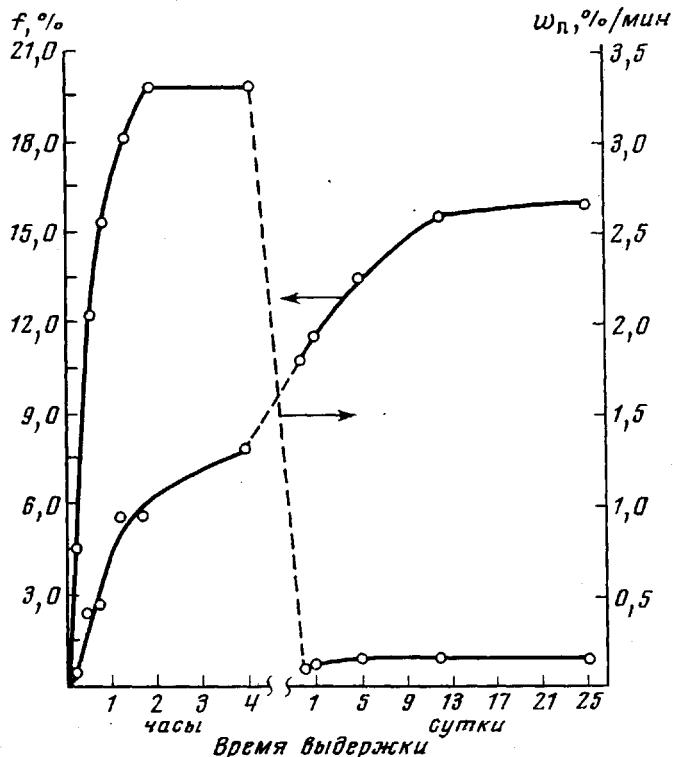


Рис. 2. Влияние времени выдержки компонентов инициатора в системе AlEt_3 — ДП на скорость полимеризации MMA и эффективность использования инициатора f из расчета на [ДП]. $[\text{AlEt}_3] : [\text{ДП}] = 2$; $[\text{AlEt}_3] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $T_{\text{выд}} = 20^\circ$, $T_p = -50^\circ$; растворитель — толуол

AlEt_3 , очевидно, способствует сохранению неассоциированной формы, вследствие чего сохраняется активность системы во времени. Можно представить, что именно поэтому активность системы при соотношении 6 оказалась выше, чем следовало ожидать из данных, полученных в модельных условиях.

Из табл. 4 (опыты 3, 6, 9) видно, что введение новой порции AlEt_3 возвращает системам высокую активность. Поскольку в этих опытах AlEt_3 вводили вместе с мономером, можно предположить, что наблюдаемый эффект не связан с образованием дополнительного количества активных центров, это вытекает также из факта сохранения практически постоянной эффективности (опыты 8 и 9, табл. 4). Таким образом, наблюдаемое «старение» катализитической системы носит обратимый характер.

В свете развиваемых представлений о том, что истинными катализаторами в системе AlEt_3 — ДП являются амиды алюминия, интересно указать на ряд аналогий между процессами, развивающимися под влиянием диэтилалюминийдифениламида [3] и изучаемой системы. В первую очередь это

Таблица 4

«Старение» катализитической системы и влияние дополнительного введенного AlEt_3 на процесс полимеризации
([MMA]=2,5 моль/л, $T_{\text{выд}}=20^\circ$, $T_a=-50^\circ$, растворитель – толуол)

Опыт, №	$[\text{ДП}] \cdot 10^2$, моль/л	$[\text{AlEt}_3]$ $[\text{ДП}]$	$t_{\text{выд.}}$, сутки *	Дополнительно введенный $\text{AlEt}_3 \cdot 10^2$, моль/л	Время полимеризации, часы	Конверсия, %	$M \cdot 10^{-3}$	$f, \%$ по ДП
1	5,00	0,5	1	--	1,5	89	368	1,2
2	5,00	0,5	13	--	24	0	--	--
3	5,00	0,5	13	2,5	0,25	100	136	3,7
4	5,00	1,0	1	--	0,5	100	192	2,6
5	5,00	1,0	12	--	24	0	--	--
6	5,00	1,0	13	5,0	0,25	100	76	6,6
7	1,25	2,0	30	--	0,5	62	520	2,4
8	1,25	2,0	12	--	5	90	116	15,5
9	1,25	2,0	12	2,5	0,75	83	124	13,4
10	1,25	4,0	30	--	0,5	78	476	3,3
11	1,25	4,0	13	--	0,5	85	128	13,2
12	1,25	6,0	30	--	0,25	94	520	3,6
13	1,25	6,0	13	--	0,25	81	124	13,1

* Для опытов 7, 10, 12 – $t_{\text{выд.}}$, мин.

относится к природе мономера: как в том, так и в другом случае с успехом могут быть заполимеризованы мономеры метакрилового ряда. Однотипно и весьма специфично отношение этих катализаторов к дополнительному катализитическому количеству D, резко отличающее их поведение от поведения анионных инициаторов на основе Li- или Mg-органических соединений, что дало основание отнести процессы, идущие с участием Al-органических соединений к анионно-координационному типу. И, наконец, как в том, так и в другом случае в неполярной среде образуются синдиотактические полимеры MMA с повышенной термостабильностью. Одной из причин наблюдаемого эффекта термостабильности, возможно, является природа концевого звена, содержащего в качестве структурной единицы ароматическое ядро, которое способно служить своеобразной ловушкой свободных радикалов [7].

Среди вопросов, которые возникают при изучении систем, содержащих в качестве инициатора алкиламиды алюминия, следует отметить вопрос о движущих силах стадии роста цепи. Можно высказать два альтернативных представления. В соответствии с одним из них инициирование происходит по связи $\text{Al} - \text{N}$ и очевидно, что по мере роста цепи будет утрачиваться влияние этой связи. Некоторые соображения применительно к этому случаю были нами развиты в [3]. Суть их сводится к тому, что координация мономера с активным центром является необходимым и достаточным источником увеличения полярного характера связи $\text{Al} - \text{C}$ и нуклеофильности мономера. Другое предположение состоит в том, что инициирование осуществляется по связи $\text{Al} - \text{C}$, и стадия роста протекает под контролем противоиона типа $\sim \text{Al}-\text{N}^-$. Если в первом случае независимо от исходного катализатора в качестве противоиона выступает AlEt_2^+ , то во втором случае природа исходной катализитической системы, найдет отражение в структуре противоиона. Дальнейшее развитие исследований позволит ответить на вопрос, какое из этих представлений верно.

ДП и 4,4'-дипиридинил очищали двукратной возгонкой в вакууме. Концентрацию AlEt_3 определяли титрованием амином в присутствии индикатора метиловый фиолетовый. ТГФ и толуол очищали по известной методике [10]. Мономеры очищали от стабилизатора, сушили последовательно на четырех порциях CaH_2 , подвергали фор-

полимеризации на катализаторе $[AlEt_3] : [ДП] = 1$, $[ДП] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\tau_{вып} = 70$ час. Отогнанный от полимера мономер хранили в запаянных емкостях при -78° .

Полимеризацию проводили в двухкамерных ампулах с использованием цельнопаянной аппаратуры. Процесс обрывали смесью $C_2H_5OH + HCl$. Молекулярную массу ПММА определяли по формуле $[\eta] = 3,4 \cdot 10^{-5} M^{0,83}$ в хлороформе при 25° [11]. Степрорегулярность ПММА определяли на спектрометре С-60НІ в растворе о-дихлорбензола при 182° .

Термогравиметрию проводили на дериватографе на воздухе при скорости нагревания 6 град/мин с навеской образца 50 мг.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Dailey, J. Shoolery, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3977, 1956.
2. C. Murahashi, H. Yuki, K. Hatada, T. Obakata, Chem. High Polymers Japan, 24, 309, 1967.
3. Е. Б. Миловская, М. Н. Макарычев-Михайлов, Э. П. Скворцов, Высокомолек. соед., A17, 1217, 1975.
4. M. Ikeda, T. Hirano, S. Nakajima, T. Tsuruta, Makromolek. Chem., 175, 2775, 1974.
5. Е. Б. Миловская, Е. Л. Конн, Э. П. Скворцов, Авт. свид. 420634, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 11.
6. Е. Б. Миловская, Е. Л. Конн, Э. П. Скворцов, Высокомолек. соед., B16, 246, 1974.
7. Yu. N. Sazanov, E. P. Skvortsevich, E. B. Milovskaya, J. Thermal. Analyt., 6, 53, 1974.
8. Y. Trecoval, P. Kratochvil, J. Polymer Sci., 10, A-1, 139, 1972.
9. E. B. Milovskaja, E. L. Kopp, O. S. Mikhailicheva, V. M. Denisov, A. I. Koltsov, Polymer, 13, 288, 1972.
10. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1954.
11. S. Chinai, Y. Matlack, R. Samuels, J. Polymer Sci., 17, 391, 1955.