

УДК 541.64:547.256.2

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИСТИРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЮМИНИЯ

*Замойская Л. В., Ганкина Э. С., Кевер Е. Е.,  
Миловская Е. Б.*

Для синтеза алюминийорганических соединений с полистирильным радикалом  $(\text{PC})_n\text{AlEt}_3-n$  использована термическая полимеризация стирола, проведенная в присутствии  $\text{AlEt}_3$  как агента передачи цепи. Установлено, что меняя отношение мономер: агент передачи цепи, можно регулировать длину полимерного радикала в широком диапазоне ( $\bar{P} = 2-800$ ); высокая степень замещения этильных групп имеет место лишь для сравнительно низкомолекулярных радикалов ( $\bar{P} = 2-30$ ). Рассмотрен механизм образования  $(\text{PC})_n\text{AlEt}_3-n$ . Полученные результаты свидетельствуют о том, что основной путь их образования — гомолитическая реакция, протекающая с участием свободных полистирильных радикалов. Процесс последовательного внедрения мономера по связи  $\text{Al}-\text{C}$  представлен в незначительной мере. Синтез и изучение поведения  $(\text{PC})_n\text{AlEt}_3-n$  представляет интерес в связи с использованием этих соединений в качестве компоненты инициирующей системы типа  $\text{AlR}_3$  — перекись ацила.

Системы типа  $\text{AlR}_3$  — перекись ацила ( $\text{R}$  — высокомолекулярный радикал) являются источником высокомолекулярных свободных радикалов и в этом качестве использованы для получения блок-сополимеров в условиях низкотемпературной радикальной полимеризации [1–3]. Первым этапом при создании и изучении систем подобного типа является синтез алюминийорганических соединений с высокомолекулярным радикалом ( $\text{Al-BM}$ ). Получение  $\text{Al-BM}$  соединений представляет собой трудную задачу, так как обычный путь, применяемый для синтеза высокомолекулярных соединений с щелочным или щелочноземельным противоионом, а именно анионная полимеризация, в случае алкилов  $\text{Al}$  не реализуется. Частный путь решения этой задачи заключается в использовании известной для алюминийалкилов способности участвовать в гомолитических реакциях в функции агента передачи цепи. Механизм действия алюминийалкилов при этом состоит в обмене радикала, связанного с  $\text{Al}$ , на свободный радикал; в условиях радикальной полимеризации этот процесс приводит к образованию  $\text{Al-BM}$  [4, 5].

В настоящей работе в качестве источника высокомолекулярных радикалов была выбрана термическая полимеризация стирола, которую проводили в присутствии  $\text{AlEt}_3$  как агента передачи цепи. В итоге образуются полистирильные производные алюминия. Использование этих соединений в качестве алюминиевой компоненты инициирующих систем позволяет в случае полимеризации метакрилатов получать структуры блок-сополимеров типа АБА (где А — блок стирола, Б — блок метакрилата) вследствие превалирующего при низких температурах рекомбинационного механизма обрыва растущих цепей [6]. Такая структура блок-сополимеров не достижима в условиях анионного и радикального (полиперекисные инициаторы) процессов, что и предопределило интерес к изучаемым системам.

Целью настоящего исследования явилось установление закономерностей процесса, направленного на синтез полистирильных производных  $\text{Al}$ ,

**Синтез полистирильных производных алюминия<sup>a</sup>  
([стирол]=6 моль/л; 120°, 8 суток, растворитель – толуол)**

Опыт, №	Условия синтеза		Характеристика ПС-Al						число групп ПС в ПС-Al $n_D$
	[AlEt <sub>3</sub> ], моль/л	[стирол] /[Al]	$c_{\text{стирол}}$ моль/л <sup>b</sup>	количество оставшихся Et-групп, % от теории	ММ ПС				
					найдено <sup>c</sup>	рас- считано <sup>d</sup>	$\overline{M}_w$ $/ \overline{M}_n$	$\bar{P}$	
1	0,75	8	0,71	13	233	300	–	2	2,6
2	0,50	12	0,48	27	355	540	–	4	2,2
3	0,11	35	0,10	40	3000	2500	–	30	1,8
4	0,015	400	0,014	–	25; 18; 26	–	1,5	300	1,5; 2,2
5	0,007	850	–	–	78; 52; 109	–	2,0	800	1,0; 1,6
6	Без Al	–	–	–	210; 161; 316	–	2,0	2000	

<sup>a</sup> Приведенные опыты воспроизведены многократно.

<sup>b</sup> Методику определения см. в экспериментальной части.

<sup>c</sup> ММ образцов 1 и 2 найдены криоскопически, 3 – с помощью ТСХ с реферами, 4–6 – с помощью ГПХ, для последних три числа в графе соответствуют значениям  $\overline{M}_v \cdot 10^{-3}$ ,  $\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$  и  $\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$ .

<sup>d</sup> По формуле (4).

<sup>e</sup> Величина  $\bar{P}$  в опытах 1–3 получена при анализе продукта реакции газоволюметрическим методом, в опытах 4 и 5  $\bar{P}$  рассчитывали по формуле (4) с использованием  $\overline{M}_v$  и  $\overline{M}_n$ , в графе приведены соответствующие величины.

так как сведения, имеющиеся в литературе, не позволяли ответить на ряд вопросов, связанных с поведением выбранной для синтеза системы (стирол + AlEt<sub>3</sub>). Прежде всего следовало выяснить, в какой мере функция AlEt<sub>3</sub> даже при глубоких степенях превращения ограничена только ролью агента передачи цепи, т. е., что присутствие AlEt<sub>3</sub> не препятствует 100%-ному превращению мономера\*. Кроме того, необходимо было установить связь между условиями синтеза (концентрацией реагирующих компонентов) и параметрами образующегося полистирилалюминия – (ПС)<sub>n</sub>AlEt<sub>3-n</sub>\*\*, а именно числом цепей  $n$ -ПС, связанных с Al, и степенью полимеризации  $\bar{P}$  цепи ПС. На основании полученных данных представлялось возможным более детально рассмотреть механизм образования стирильных производных алюминия.

Полимеризацию стирола проводили при 120°. Концентрацию AlEt<sub>3</sub> варьировали от  $7 \cdot 10^{-3}$  до  $7 \cdot 10^{-1}$  моль/л при сохранении постоянной исходной концентрации мономера (6 моль/л), растворитель – толуол. Во всех случаях процесс доходит до полного исчерпания мономера, и его длительность составляет ~8 суток. Последнее было установлено на основании дилатометрических измерений на примере олигомерных образцов с  $\bar{P}=2$ –4, обладающих сравнительно небольшой вязкостью, и определения выхода полимера по сухому остатку. AlEt<sub>3</sub> за время реакции полностью превращается в соединения, содержащие полистирильные группы у атома Al. Такое заключение сделано на основании сохранения количества активной связи Al–C при одновременном уменьшении содержания этильных групп в конечном продукте по сравнению с AlEt<sub>3</sub> \*\*\* (таблица). На примере низкомолекулярных образцов 1 и 2 показано, что в них полностью замещены две этильные группы и частично третья.

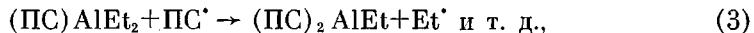
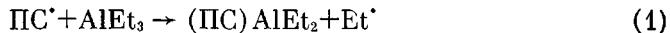
В соответствии с полученными экспериментальными данными и сведениями, имеющимися в литературе [4], течение процесса можно выразить

\* Реакционную смесь, содержащую целевой продукт, использовали далее без дополнительной очистки. Поэтому отсутствие в ней мономера было одним из условий синтеза.

\*\* Далее в тексте эти соединения обозначены ПС-Al.

\*\*\* Методика определения концентрации ПС-Al и содержания в нем этильных групп описана в экспериментальной части.

уравнениями



где  $\text{M}$  — мономер.

Изучение ММР низкомолекулярных образцов 1–3 (таблица) методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) с реперами показало, что в них отсутствует фракция, отвечающая высокомолекулярному ПС, который мог образоваться в процессе термической полимеризации без участия  $\text{AlEt}_3$ . ММ основной фракции олигомеров соответствует величинам, полученным криоскопическим методом. В качестве примера на рис. 1, а приведена ТСХ образца 1. Реперами, использованными для отнесения пятен на хроматограммах, служили дифенил и олигостирол, идентифицированный по ММ (ГПХ). Видно, что димеру отвечают два пятна. Верхнее пятно принадлежит димеру, образовавшемуся в результате гомолитической реакции (1)–(3) \*.

Таким образом, совокупность всех приведенных фактов свидетельствует о том, что в процессе полимеризации практически весь стирол переходит в ПС-Аl и что ММ полимерной цепи определяется реакцией передачи цепи на  $\text{AlEt}_3$  ( $k_{\text{пер}}$  на  $\text{AlEt}_3$  при  $100^\circ$  равна 17 [4]). Результаты, полученные для олигопроизводных Аl, позволяют утверждать, что все этильные группы в  $\text{AlEt}_3$  обладают примерно равной реакционной способностью. Установление связи между концентрационными условиями процесса и величинами  $\bar{n}$  и  $\bar{P}$  привело к зависимости (4), которую подтверждают данные таблицы (образцы 1–3)

$$\bar{P} = [\text{M}]/[\text{Al}]\bar{n} \quad (4)$$

Как видно, найденные экспериментально и рассчитанные по формуле (4) ММ достаточно хорошо совпадают.

Определение степени замещения этильных групп (т. е. величины  $\bar{n}$ ) в случае высокомолекулярных продуктов (образцы 4, 5) экспериментально не может быть осуществлено. Ориентировочная характеристика этих соединений по величине  $\bar{n}$  может быть получена, исходя из той же зависимости (4). В пределе изученных случаев  $\bar{n}$  стремится к единице. Для образцов 1–3 таблицы прослеживается монотонное падение  $\bar{n}$  с ростом длины макрорадикала. Косвенным подтверждением существования подобной зависимости и для высокомолекулярных продуктов может служить увеличение выхода гомополимера при синтезе блок-сополимеров по мере увеличения длины полимерной цепи в алюминиевой компоненте инициирующей системы. Уменьшение реакционной способности этильных групп в ПС-Аl по мере их замещения, видимо, является следствием экранирующего эффекта длинной полимерной цепи. В свою очередь длина полистирольной цепи, связанной с Аl, определяется конкуренцией реакций, протекающих без участия  $\text{AlEt}_3$  и с его участием, т. е. прямым образом связана с используемой концентрацией агента передачи. Вывод, который следует из этих фактов, состоит в том, что невозможно получить ПС-Аl, содержащий длинные цепи и одновременно имеющий высокую степень замещенных этильных групп. Вместе с тем отметим, что, как показало поведение инициирующей системы ПС-Аl+ПБ \*\* при полимеризации, использование даже не полностью замещенного стирильного производного Аl приводит к преимущественному образованию блок-сополимера, а не гомополимера [2]. Таким

\* Нижнее пятно отвечает димеру, образовавшемуся при нерадикальной реакции [7]. Отнесение сделано по аналогии с результатами, полученными при исследовании поведения олигомеров стирола, содержащих алкильные концевые группы и не содержащие их [8].

\*\* ПБ – перекись бензоила.

образом, предпочтительность взаимодействия ПБ с полистирильной, а не этильной группой Al, показанная на примере низкомолекулярных соединений [3], имеет место и в случае высокомолекулярного ПС-Al, обеспечивая тем самым возможность их использования как компонентов инициирующей системы.

Полученные закономерности позволяют обосновать выбор концентрационных условий процесса. Так, в частности, нижний предел концентрации  $\text{AlEt}_3$  отвечает характеристикам получаемого продукта, близким к предельным, имея в виду длину полимерной цепи и соответственно вели-



Рис. 1

Рис. 1. ТСХ олигостиролов в системе циклогексан – толуол (объемное отношение 11:0,3)

*a* — образец 1 до реакции, *b* — после реакции; *c* — дифенил, *e* — олигостирол с  $M=900$  (*d* — тример, *e* — тетрамер, *f* — пентамер)

Рис. 2. ТСХ полистиролов в системе циклогексан – бензол – ацетон (объемное отношение 12:4:0,2):

*a* — образец 2 (таблица) после реакции (основная фракция); *b* — *g* — реперные образцы полистиролов с  $M=9 \cdot 10^2$ ,  $2 \cdot 10^3$ ,  $4 \cdot 10^3$  соответственно



Рис. 2

чину  $\bar{n}$ , близкую к единице. Выбранные условия определяются также удобством дальнейшей работы с полученными растворами ПС-Al — имеется в виду концентрация связей Al—С и вязкость рабочего раствора.

Как отмечалось выше, алюминийалкилам не свойственно выступать в роли инициаторов полимеризации анионного типа. Из литературных данных известна лишь полимеризация этилена на этих соединениях, приводящая к Al-BM [9]. Напротив, реакции алкилалюминирования, завершающиеся образованием низкомолекулярных продуктов присоединения, в литературе представлены весьма обстоятельно. В частности, для стирола установлено образование продукта присоединения с выходом, близким к теоретическому, при стехиометрическом соотношении стирол : Al  $\leq 1$  и температуре 60–70° [10]. Представлялось интересным выяснить, в какой мере в условиях, использованных в настоящей работе (стирол : Al  $\gg 1$ , 120°), могут принимать участие не только этильные, но и стирильные группы алюминийорганического соединения, что эквивалентно росту цепи не только по реакции радикального типа (1–3), но и по реакции нерадикального типа, путем последовательного внедрения мономера по связи Al—С. Для ответа на поставленный вопрос был изучен процесс, в котором в качестве исходного алюминийорганического соединения (агента передачи) использовали  $(\text{ПС})_n \text{AlEt}_{3-n}$  (образцы 1 и 2, таблица).

При протекании реакции по гомолитическому пути следовало ожидать замещения имеющихся в ПС-Al этильных групп на высокомолекулярный полистирильный радикал. В этом случае в конечном продукте должна содержаться высокомолекулярная фракция, ММ которой находится в зависимости от содержания этильных групп в ПС-Al и олигомерная фракция, отвечающая по ММ исходному олигостиролу.

При протекании процесса путем последовательного присоединения молекул стирола к связи Al—С подобно тому, как это имеет место при полимеризации этилена, следовало ожидать роста цепей по всем трем связям

Al—C. О характере процесса судили на основании количества этильных групп, связанных с Al (газоволюметрический анализ), и количества выделенных и охарактеризованных по ММ и MMP продуктов (TCX) (см. ниже и рис. 1, б и 2). В результате участия олигостирил-Al в реакции образуются соединения, содержащие незначительное количество этильных групп (например, для образца 1 $\bar{n}$  исходного продукта 2, 6, после реакции 2,85). Из приведенных ниже данных для образца 2 видно, что ММ основной фракции IV образовавшегося полимера (TCX с реферами приводит к  $M \sim 4 \cdot 10^3$ , рис. 2) близка к величине  $M=6 \cdot 10^3$ , рассчитанной по уравнению (4), исходя из количества этильных групп в соединении, взятом в реакцию в расчете на 100% их использование. Подобные закономерности получены и для процесса с участием образца 1 : ММ основной фракции, рассчитано  $3 \cdot 10^3$ , найдено  $\sim 1,5 \cdot 10^3$ . Практически весь олигостирол, введенный в реакцию, выделен в виде низкомолекулярной фракции (для образца 2 фракция 1'). Из сравнения хроматограмм исходного олигостирола и полученного после реакции (рис. 1, а, б) видно, что рост исходных олигомерных цепей имеет место, о чем свидетельствует усиление интенсивности пятен, отвечающих олигомерным фракциям с возрастанием их ММ. Образование высокомолекулярного продукта в этом процессе происходит в незначительной мере. Так, в случае образца 2 только 9% олигомера из исходной фракции I переходит в результате реакции в твердый полимер (фракция 2'). Полученные результаты достаточно однозначно свидетельствуют о том, что образование стирильных производных Al является следствием преимущественно гомолитической реакции (1) — (3). Ниже приводится характеристика полистирола \*, полученного при термической полимеризации в присутствии ПС-Al ( $\bar{P}=4$ ) как агента передачи цепи,  $[M]=6$  моль/л;  $[M]:[Al]=55$ , растворитель — толуол,  $120^\circ$ , 8 суток \*\*.

Взято в реакцию олигостирола (из ПС-Al) — 3,4 г. Его характеристика: фракция 1 (фильтрат):  $\bar{P}=2-9$ , вес — 2,18 г.; фракция 2 (осадок):  $\bar{P}=9$ , вес — 0,87 г. После реакции выделен полимер (16,9 г.), состоящий из фракции 1' (фильтрат):  $\bar{P}=2-9$ , вес 1,98 г. и фракции 2' (осадок):  $\bar{P}=40$ , вес 14,9 г.

Способы очистки и подготовки к реакции растворителей и мономера описаны в работе [3].  $AlEt_3$  — товарный продукт — использовали в виде растворов в толуоле. Синтез ПС-Al с  $\bar{P}$  от 2 до 300 проводили в запаянных дилатометрах в вакууме ( $120^\circ$ , 8 суток). Растворы ПС-Al хранили и дозировали из сосудов Шленка. ПС-Al с  $\bar{P}=800$  синтезировали в двухкамерных дилатометрах, снабженных перегородкой и градуированной шейкой, что позволяло использовать их непосредственно для синтеза блок-сополимеров.

Определение концентрации активной связи Al—C в ПС-Al индикаторным методом, используемым в случае алюминийалкилов [11], оказалось невозможным вследствие меньшей льюисовской кислотности стирильных производных Al. ПС-Al образует прочные донорно-акцепторные комплексы лишь с сильными основаниями Льюиса (аминами жирного ряда, пиридином). Это свойство и было использовано в настоящей работе для количественных определений этих соединений. Методика определения состоит в следующем: к раствору ПС-Al добавляли раствор  $NEt_3$  известной концентрации, вводя избыток последнего. Не вступивший в реакцию амин отгоняли в вакууме, промывая реакционную смесь толуолом. Далее разлагали комплекс спиртом и определяли количество выделившегося амина (отгонка в вакууме и титрование  $HCl$ ). Концентрацию ПС-Al рассчитывали на состав комплекса  $PC-Al-NEt_3=1:1$ . Некоторые результаты подобных определений приведены в таблице.

Количество незамещенных этильных групп в ПС-Al устанавливали газоволюметрическим методом, разлагая реакционный раствор смесью толуол — бутанол и замеряя выделившийся газ (таблица).

Для выделения олигостирола и ПС из ПС-Al реакционную смесь разлагали этиловым спиртом. При этом олигостирол оставался в фильтрате, а фракция с  $\bar{P} \geq 9$  и  $Al(OH)_3$  выпадали в осадок. Для освобождения от  $Al(OH)_3$  осадок растворяли в то-

\* Условия выделения полимеров и олигомеров, разделение их на фракции описаны в экспериментальной части.

\*\* Взято в реакцию 15,9 г стирола; за указанное время полимеризация прошла на 93%.

луоле и центрифугировали, полимер выделяли осаждением в спирт. Фильтрат освобождали от растворителей отгонкой в вакууме, остаток (олигомеры) сушили до постоянной массы в вакууме. ТСХ проводили на пластинках с силикагелем КСК по методике, описанной в [3].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 XII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, О. С. Михайлычева, Э. С. Ганкина, М. Д. Валь-  
чихина, С. Я. Мазарик, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, Авт. свид. 520373, 1976; Бюлл.  
изобретений, 1976, № 25, 78.
2. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Высокомолек. соед., В18, 300, 1976.
3. Л. В. Замойская, Э. С. Ганкина, Е. Б. Миловская, Высокомолек соед., А18, 1635,  
1976.
4. T. Haff, E. Perry, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4277, 1960.
5. Е. Б. Миловская, Успехи химии, 42, 881, 1973.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 98.
7. I. Wièssner, P. Mervert, Makromolek. Chem., 165, 1, 1973.
8. Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, В. Н. Згонник, Т. С. Краснова, Е. Ю. Меленевская,  
П. П. Нефедов, Высокомолек. соед., В20, 575, 1978.
9. Химия металлоорганических соединений под ред. Г. Цейсса, «Мир», 1964, стр. 262.
10. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1507.
11. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, Докл. АН СССР, 128, 309, 1959.

---

#### THE SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC OF POLYSTYRENE DERIVATIVES OF ALUMINUM

Zamoyskaya L. V., Gankina E. S., Kever E. E.,  
Milovskaya E. B.

#### S u m m a r y

For the synthesis of ogranoaluminums with the polystyrene radical  $(PS)_nAlEt_{3-n}$  it is used the thermal styrene polymerization carried out in the presence of  $AlEt_3$  as an agent of chain transmission. It is found that by variation of the relation — monomere: agent of chain transmission — it is possible to regulate of polymeric radical length within wide range ( $\bar{P}=2-800$ ); the high substitution degree of ethylic groups takes place only for comparatively lowmolecular radicals ( $\bar{P}=2-30$ ). The formation mechanism of  $(PS)_nAlEt_{3-n}$  is considered. The obtained results testify that the main way of their formation is the homolytical reaction proceeding with the participation of free polystyrene radicals. The process of successive intrusion of monomere along the bond  $Al - C$  is negligible. The synthesis and study of  $(PS)_nAlEt_{3-n}$  are interesting in connection with the use of these as components of the initiating system type as  $AlR_3$  — acylate peroxide.

---