

УДК 541(64+49):543.422.4

**О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ
АЛКИЛАЛЮМОКСАНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ИХ АКТИВНОСТЬ
В ПРОЦЕССАХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДОВ ПО ДАННЫМ
ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ**

*Иконницкий И. В., Соколова С. Г., Горин Ю. А.,
Марасанова Н. Н., Венцеславская К. К.*

Проведено изучение активности и параллельное исследование ИК-спектров поглощения в области ОН-валентных колебаний двух-, трех- и четырехкомпонентных катализаторов сополимеризации эпоксилов, включающих триизобутилалюминий, простой эфир, воду и хелатирующий агент ацетилацетон, в зависимости от условий их синтеза. В ИК-спектрах катализаторов обнаружено присутствие полос поглощения, соответствующих ОН-валентным колебаниям в различных типах гидроксилсодержащих алкилалюмоксанов. В спектре четырехкомпонентного катализатора зафиксировано наличие ассоциированных ОН-групп, что объяснено образованием водородных связей ацетилацетона с молекулами непрореагировавшей воды, оставшейся в системе вследствие тормозящего влияния эфира на реакцию гидролиза триизобутилалюминия. Высказано предположение, что повышение активности этого катализатора при прогревании связано с разрушением водородных связей, приводящих к углублению реакции гидролиза триизобутилалюминия и дальнейшему более глубокому взаимодействию алкилалюмоксанов с ацетилацетоном, вызывающему образование дополнительного количества активных центров.

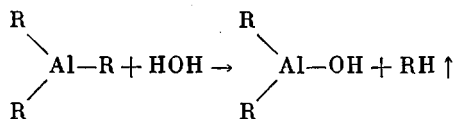
Синтез сополимеров из циклических окисей осуществляется действием каталитических систем, включающих алюминийалкилы: триэтилалюминий (ТЭА) или триизобутилалюминий (ТИБА), электронодонор — простой эфир, воду и хелатирующий агент ацетилацетон (АА) [1, 2].

Активность четырехкомпонентных катализаторов на основе ТИБА зависит от длительности выдержки при комнатной температуре либо от предварительной термической обработки [3, 4], которая способствует достижению катализатором максимальной активности в более короткие сроки. Катализаторы из ТЭА для достижения максимальной активности не требуют длительной выдержки или термообработки [3].

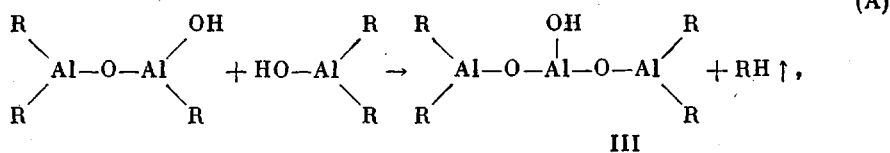
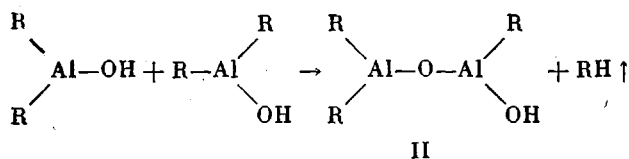
Пенчек и Кубиса [5] объясняют реакции гидролиза триалкилалюминия в процессе формирования катализатора образованием в промежуточной стадии первичного продукта

каталитически активную форму $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ Al-O-(Al-O)_n- \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$, далее переходящего в

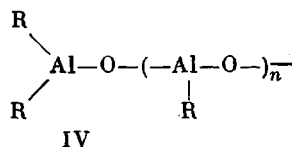
[6] считают, что гидроксильные соединения, содержащиеся в ацетилацетонатных алкилалюмоксановых катализаторах, полученных взаимодействием $AlEt_3-H_2O-AA$, могут инициировать процессы катионной полимеризации, в то время как алкилалюмоксаны, лишенные гидроксильных, ответственны за протекание координационных процессов. В работе [3] высказывались представления о протекании реакций неполного гидролиза ТИБА путем возникновения в промежуточных стадиях гидроксилсодержащих фрагментов согласно схеме



I



а также более сложных гидроксильных производных, реагирующих далее с алкильными группами с постепенным истощением гидроксильных соединений и образованием алкилалюмоксанов



различной степени сложности. Эти представления в известной степени подтверждаются результатами работы [7], где в ИК-спектрах алкилалюмоксанового ацетилацетонатного катализатора, приготовленного на основе ТИБА, были обнаружены полосы поглощения в области ОН-валентных колебаний, указывающие на наличие гидроксильных производных в составе каталитических комплексов. В связи со значением, которое могут иметь гидроксильные производные алкилалюмоксанов в составе каталитических систем, представлялось важным более детально изучить область ОН-валентных колебаний в ИК-спектрах поглощения катализаторов сразу после приготовления, выдержанных во времени, а также подвергнутых термообработке, и сопоставить результаты с активностью этих катализаторов в процессе полимеризации эпоксидов. Предполагалось, что такое исследование позволит получить дополнительную информацию о влиянии условий приготовления катализаторов на изменение их состава и активности.

В данной работе излагаются результаты изучения комплексных катализаторов на основе ТИБА, так как в этих катализаторах заметно проявляется влияние термообработки на их активность. Были изучены и сопоставлены активность и ИК-спектры двух-, трех- и четырехкомпонентных катализаторов из реагентов, входящих в каталитические системы.

Раствор каждого комплекса делили на две части, одну из них прогревали, затем изучали активность обеих частей — прогретой и непрогретой в реакции сополимеризации эквимольной смеси эпихлоргидрина и окиси этилена. Сополимеризацию проводили в ампулах в растворе толуола при 70°, концентрация мономеров в растворе составляла 11,0 вес.%, концентрация катализатора — 3 мол.%, считая по ТИБА к сумме мономеров (50 мол.% эпихлоргидрина + 50 мол.% окиси этилена). Глубину превращения мономеров определяли по выходу сополимера. Катализатор прогревали в запаянной ампуле с перемешиванием при 80° в течение 3 ч [3]. Съемку ИК-спектров поглощения катализаторов осуществляли при комнатной температуре в стандартных жидкостных герметичных кюветках с окнами CaF₂, толщина поглощающего слоя 1 мм. Концентрация ТИБА при всех измерениях выдерживалась постоянной: ~5,8 вес.%. ИК-спектры поглощения регистрировали в области 3800–3200 см⁻¹ на спектрофотометре «Spesord 75-JR» фирмы «Цейсс». Поглощение толуола компенсировали кюветой сравнения.

Результаты определения активности катализаторов приведены на рис. 1, а. Из данных рисунка следует, что двухкомпонентный катализатор

мольного состава ТИБА : H_2O = 1 : 1 (кривая 1) имеет наиболее низкую активность. Добавление эфира (кривая 2) способствует некоторому увеличению активности. Трехкомпонентный катализатор мольного состава ТИБА : H_2O : АА = 1 : 1 : 0,5 (кривая 3) имеет максимальную активность, активность четырехкомпонентного катализатора ТИБА : ЭФ : H_2O : АА = 1 : 2,5 : 1 : 0,5 (кривая 4) несколько ниже, чем трехкомпонентного.

На рис. 2, а представлены ИК-спектры двухкомпонентного катализатора 1 (ТИБА - H_2O). Рассмотрение спектра катализатора, полученного сразу после его приготовления (кривая 1), показывает, что в области ОН-валентных колебаний имеется широкая полоса поглощения, представ-

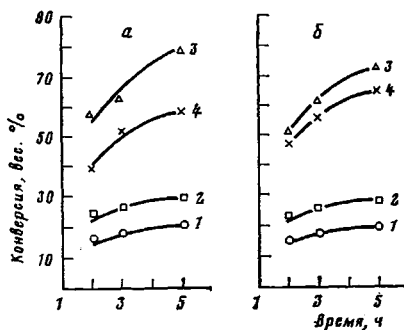


Рис. 1

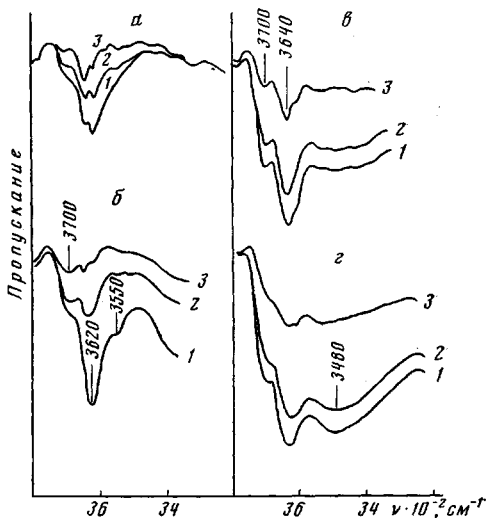


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации эпихлоргидрина с окисью этилена в толуоле на катализаторах следующего мольного состава: ТИБА : H_2O = 1 : 1 (1), ТИБА - диэтиловый эфир : H_2O = 1 : 2,5 : 1 (2), ТИБА : H_2O : АА = 1 : 1 : 0,5 (3), ТИБА : диэтиловый эфир : H_2O : АА = 1 : 2,5 : 1 : 0,5 (4); без прогрева (а) и прогретый при 80° , 3 ч (б)

Рис. 2. ИК-спектры поглощения: ТИБА : H_2O = 1 : 1 (а); ТИБА : диэтиловый эфир : H_2O = 1 : 2,5 : 1 (б); ТИБА : H_2O : АА = 1 : 1 : 0,5 (в); ТИБА : диэтиловый эфир : H_2O : АА = 1 : 2,5 : 1 : 0,5 (г); сразу после приготовления (1), через 2 сут (2), после прогрева (3)

ляющая суперпозицию нескольких полос, из которых слабо проявляются 3700, 3640, 3620 и 3550 cm^{-1} . Сложность контура рассматриваемой полосы позволяет предположить возможность присутствия в созревающем катализаторе ОН-групп, по-видимому, принадлежащих нескольким типам образовавшихся в промежуточных стадиях гидроксилсодержащих соединений (например, вида I - III см. реакции в схеме (А), где ОН-группы находятся у атомов Al, различающихся своим расположением в молекулах алкилалюмоксанов. В то же время в спектре отсутствует поглощение, соответствующее валентным колебаниям ОН ассоциированных молекул воды, не вступившей в реакцию гидролиза, которым, как было обнаружено в работе [7], отвечает широкая полоса 3200 cm^{-1} .

В спектре катализатора 2 (ТИБА - простой эфир - H_2O) (рис. 2, б, кривая 1) суммарное поглощение в области ОН-валентных колебаний проявляется более отчетливо, и при этом интенсивность полосы 3620 cm^{-1} существенно преобладает. Исходя из представлений о схеме реакций неполного гидролиза AlR_3 , в которой первичным продуктом является $\text{R} \setminus \text{Al} \text{---} \text{OH}$, логично, предположить, что его концентрация по сравнению с другими промежуточными соединениями в начальный период времени будет максимальной. Особенно этот эффект проявляется в присутст-

вии эфира в системе (рис. 2, б, кривая 1), поскольку эфир, как было установлено в работе [7], оказывает тормозящее влияние на реакцию гидролиза AlR_3 . Выдержка во времени (рис. 2, а, б, кривые 2) и прогревание (кривые 3) катализаторов способствуют уменьшению интенсивности полосы 3620 см^{-1} , что, согласно схеме реакции (А), отвечает первоочередному исчерпыванию продукта I в реакциях с алкильными группами.

В связи с этим полосу 3620 см^{-1} , по-видимому, можно отнести к ОН-валентным колебаниям в молекулах первичного продукта гидролиза ТИБА. Подтверждением правоты сделанного предположения является тот факт, что значение частоты полосы заключено в интервале, характерном для ОН-валентных колебаний в молекулах соединений, содержащих группу ОН у атома металла [8, 9], а также полученный нами результат по гидролизу диизобутилцинка в присутствии эфира. В ИК-спектре такой системы присутствует достаточно узкая и очень интенсивная полоса 3660 см^{-1} . Несмотря на выдерживание и прогревание катализаторов, поглощение в области ОН-валентных колебаний окончательно не исчезает. Наличие в спектрах прогретых катализаторов полос поглощения, соответствующих ОН-валентным колебаниям, показывает, что процесс исчерпывания гидроксилсодержащих соединений не проходит до конца и в катализаторе остается незначительное количество продуктов типа I—III в схеме (А).

Не модифицированные ацетилацетоном алкилалюмоксановые катализаторы 1 и 2 полимеризуют эпоксиды главным образом по катионному механизму [2] с образованием сравнительно низкомолекулярных полимеров, что, по-видимому, связано с переносом и обрывом полимерных цепей [10]. Вероятно, поэтому выходы полимеров на катализаторах 1 и 2 незначительны; они не поднимаются выше 20–30% (рис. 1, а, кривые 1 и 2). Некоторое повышение активности комплекса с эфиром (по сравнению с безэфирным) (рис. 1, а, кривые 1 и 2), возможно, объясняется более мягкими условиями гидролиза ТИБА в присутствии эфира и образованием алкилалюмоксанов более однородного состава. Прогревание практически не оказывает влияния на их активность.

Другая картина хода полимеризации наблюдается под влиянием катализатора 3, модифицированного ацетилацетоном (рис. 1, а, кривая 3). Здесь образуется хелатная форма активных центров, и полимеризация осуществляется по координационному механизму [2]. Реакции роста цепей не ограничиваются обрывами, выходы полимера достигают 80%. Прогревание трехкомпонентного (безэфирного) катализатора не оказывает положительного влияния на его активность и, наоборот, даже несколько снижает ее (возможно, вследствие ассоциации активных центров) (рис. 1, кривые 3).

В ИК-спектре катализатора 3 (ТИБА+ H_2O +АА) (рис. 2, в, кривая 1) наряду с полосами 3700 , 3640 , 3620 см^{-1} наблюдается поглощение в виде увеличения фона в области 3600 – 3400 см^{-1} , которое превращается в широкую и интенсивную полосу с максимумом 3480 см^{-1} при введении эфира в каталитическую систему (катализатор 4, рис. 2, г, кривая 1). Для объяснения возникновения такого поглощения можно предположить, что условия формирования катализатора 3 (ТИБА : H_2O : АА) способствуют сохранению в системе небольшого количества непрореагировавшей воды, так как введение в катализатор АА производилось вслед за прибавлением воды с 10-минутным интервалом; в то время как при синтезе катализатора 1 и 2 возможность сохранения воды исключалась. Количество воды возрастает при добавлении к системе эфира (катализатор 4) вследствие тормозящего влияния последнего на реакцию дальнейшего гидролиза ТИБА.

Непрореагировавшая вода может образовывать водородные связи с ОН-группой енольной формы АА [11] (в изучаемой системе АА присутствовал почти целиком в енольной форме, поскольку в условиях нашего эксперимента в ИК-спектре АА в области $\text{C}=\text{O}$ -валентных колебаний не обнаруживалось полос, характеризующих кетоформу [12]). Известно, что молекула АА в енольной форме обладает сильной внутримолекулярной водородной связью, поэтому валентные колебания ОН-групп в ИК-спектре

АА значительно сдвинуты в длинноволновую сторону вплоть до перекрытия с областью С—Н-валентных колебаний [11].

Предполагаемое нами взаимодействие АА с водой должно сопровождаться разрывом внутримолекулярной водородной связи в молекулах АА и образованием новой водородной связи между молекулами АА и воды. Полоса валентных колебаний ОН енольной формы АА при этом будет смещаться в коротковолновую сторону [11], однако в нашем случае, смещаясь, она перекрывается валентными колебаниями ОН непрореагировавшей с ТИБА воды. В итоге в ИК-спектре четырехкомпонентного катализатора наблюдается широкая полоса с максимумом 3480 см^{-1} , а в ИК-спектре трехкомпонентного катализатора — увеличение фона в области $3600\text{—}3200\text{ см}^{-1}$.

Мы не исключаем также вероятности образования водородной связи АА с ОН-группами промежуточных соединений типа I, II, III и др., возникающих при неполном гидролизе ТИБА. Однако возможность такого взаимодействия, по-видимому, затруднена по сравнению с H_2O из-за малой доступности ОН-групп промежуточных соединений в силу стерических препятствий.

Для катализатора 3, несмотря на наличие некоторого количества связанного АА и непрореагировавших ОН-групп (рис. 2, *в*), число образовавшихся хелатированных активных центров, инициирующих процесс координационной полимеризации, по-видимому, оказывается достаточным для создания активного катализатора (напомним, что в активном катализаторе может содержаться всего $\sim 0,01$ активных атомов алюминия от общего количества Al, взятого для приготовления катализатора) [13—15].

Присутствие эфира в четырехкомпонентной каталитической системе (ТИБА : ЭФ : H_2O : АА) существенно усиливает возможность образования водородных связей АА с H_2O (рис. 2, *г*). Наличие водородных связей оказывает тормозящее влияние на реакции дальнейшего гидролиза ТИБА, а также затрудняет взаимодействие АА с алкилалюмоксаном, замедляя тем самым образование ацетилацетоната алкилалюмоксана, обнаруженного в готовом катализаторе [7], что частично препятствует возникновению дополнительных активных центров координационной полимеризации и достижению катализатором более высокой активности.

В спектре четырехкомпонентного катализатора по мере его выдержки или прогрева наблюдается уменьшение интенсивности как гидроксильных групп, принадлежащих атомам Al, так и групп, участвующих в водородных связях, что свидетельствует о протекании двух процессов: реакции между ОН и алкильными группами с образованием новых порций алкилалюмоксанов и разрушения водородных связей. Освободившийся АА взаимодействует с алкилалюмоксанами и образует дополнительные активные центры, которые и обуславливают некоторое повышение активности этого катализатора после прогрева (рис. 1, кривые 4). Однако, по-видимому, торможение этих реакций, вызываемое эфиром и стерическим влиянием изобутильных групп, настолько значительно, что активность четырехкомпонентного катализатора, несмотря на прогревание, оказывается ниже активности трехкомпонентного катализатора без эфира (рис. 1, кривые 3 и 4).

В трехкомпонентном катализаторе (ТИБА : H_2O : АА) ввиду отсутствия эфира количество непрореагировавшей воды оказывается значительно меньше, чем в четырехкомпонентном (рис. 2, *г*), и в меньшей мере протекает реакция образования водородных связей, прогрев катализатора 3 хотя и уменьшает содержание ОН-групп в алкилалюмоксанах (продуктах ступенчатого гидролиза ТИБА), а также групп, участвующих в водородных связях (рис. 2, *в*), однако в данном случае, как указывалось выше, это не сказывается на активности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3158580, 1964 (США).
2. *Vandenberg E. J. J. Polymer Sci. A-1*, 1969, v. 7, N2, p. 525.
3. *Горин Ю. А., Галкина Г. И. Ж. прикл. химии*, 1977, т. 50, № 5, с. 1110.
4. *Горин Ю. А., Галкина Г. И., Родина Э. И., Силина Н. А. Ж. прикл. химии*, 1978, т. 51, № 4, с. 908.
5. *Penczek S., Kubesa P. Makromolek. Chem.*, 1969, v. 130, № 10, p. 186.
6. *Dimonie M., Gavot J. In: Kinetics and mechanism of polyreactions, Preprints*, 1969, v. 1, p. 249.
7. *Иконицкий И. В., Марасанова Н. Н., Горин Ю. А., Соколова С. Г., Венцеславская К. К. Высокмолек. соед. А*, 1980, т. 22, № 10, с. 2292.
8. *Ishimori M., Nakasugi O., Takeda N., Tsuruta T. Makromolek. Chem.*, 1968, v. 115, № 4, p. 103.
9. *Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит.*, 1963, с. 484.
10. *Горин Ю. А., Галкина Г. И. Ж. прикл. химии*, 1977, т. 50, № 10, с. 2312.
11. *Шигорин Д. Н. Ж. физ. химии*, 1949, т. 23, вып. 5, с. 505.
12. *Нейланд О. Я., Ваняг Г. Я. Успехи химии*, 1959, т. 28, вып. 4, с. 436.
13. *Burgess A. J., Colclough R. O. In: The chemistry of polymerisation processes. London: 1966, p. 41*
14. *Saegusa T., Imai H., Matsumoto S. J. Polymer Sci. A-1*, 1968, v. 6, № 3, p. 459.
15. *Горин Ю. А., Родина Э. И., Осипчук Е. О. Ж. прикл. химии*, 1973, т. 46, № 8, с. 1787.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
6.III.1981

ON THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF SYNTHESIS OF COMPLEX ALKYLALUMINIUMOXANE CATALYSTS ON THEIR ACTIVITY IN COPOLYMERIZATION OF EPOXIDES ACCORDING THE ABSORPTION IR-SPECTRA DATA

*Ikonitskii I. V., Sokolova S. G., Gorin Yu. A.,
Marasanova N. N., Ventseslavskaya K. K.*

Summary

The activity of 2-, 3- and 4-component catalysts of copolymerization of epoxides including triisobutyl aluminium (TIBA), ether, water and chelating agent — acetyl acetone (AA) as well as their absorption IR-spectra in the region of valent OH-vibrations have been studied depending on conditions of synthesis. In IR-spectra the absorption bands corresponding to valent OH-vibrations in various types of hydroxyl-containing alkylaluminumoxanes were observed. In the spectrum of 4-component catalyst the presence of associated OH-groups was found explained by the formation of hydrogen bonds between AA and water molecules being unreacted as a result of inhibitive effect of the ether on the reaction of TIBA hydrolysis. The relation between increasing of catalyst activity at heating and rupture of hydrogen bonds resulting in more complete reaction of TIBA hydrolysis and more intensive interaction of alkylaluminumoxanes with AA accompanied by the formation of additional active centres was assumed.