

УДК 541.64:539.199

РОЛЬ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЭФИРОВ НА АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

Хвостик Г. М., Родина Э. И., Лазарев С. Я.,
Венцеславская К. К., Шупик А. Н., Ларина Л. Л.,
Кондратенков Г. И.

Получены данные, подтверждающие участие макромолекул в процессе полимеризации α -окисей. Методом ЯМР ^1H , ^{27}Al установлено образование «автосольватов» между растущей полиэфирной цепью и катализитическим центром. Предложены возможные пути активации катализических систем полимеризации α -окисей.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, касающийся основных закономерностей координационной полимеризации α -окисей. В ряде случаев изучены реакции иницирования и роста полимерной цепи [1, 2], много внимания уделено влиянию различных добавок [3, 4].

Имеющиеся в литературе данные [2, 5] позволяют утверждать, что взаимодействия электронодефицитных компонентов каталитических систем с макромолекулами составляют одну из определяющих стадий формирования активных центров ионно-координационной полимеризации α -окисей. В настоящей работе предпринята попытка оценить роль полимерных цепей в процессе получения эпоксидных каучуков под влиянием алкилалюмоксанов.

Окись пропилена (ОП) и эпихлоргидрин (ЭХГ) сушили KOH и цеолитами, окись этилена (ОЭ) — сульфатом натрия, гидридом кальция и перегоняли в токе аргона. Диэтиловый эфир очищали от перекисей встряхиванием с раствором сернокислого зефира, отмывали водой, сушили цеолитами, а затем металлическим Na, перегоняли в токе аргона. Спектры ПМР снимали на спектрометрах «Брукнер» HX-90 и HX-270 на частотах 90 и 270 МГц соответственно. Положение сигналов в спектрах ПМР определяли по отношению к метильной группе толуола ($\delta=2,3$ м. д.) как внутреннему стандарту и пересчитывали относительно ТМС. Спектры ЯМР ^{27}Al снимали на спектрометре «Брукнер» SXP-4-100 на частоте 23,913 МГц; эталон — сигнал раствора триизобутилалюминия (ТИБА) в толуоле. Полимеризацию проводили в двухкамерных дилатометрических ампулах. В одну из камер в токе аргона подавали заранее приготовленный каталитический комплекс и растворитель, в другую — мономер. В ряде опытов в одну из камер вводили раствор электрофильного соединения. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в толуоле при 25°.

Характерной особенностью кинетики полимеризации α -окисей на каталитической системе триэтилалюминий (ТЭА) — $\text{Et}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ (соотношение компонентов 1 : 1,5 : 0,5 соответственно) является резкое замедление процесса при достижении определенной конверсии мономеров (~25–35%) (рис. 1, кривые 3, 5). При этом высокомолекулярные полимеры образуются только при полимеризации ЭХГ. В случае ОЭ и ОИИ продуктами реакции в основном являются олигомеры [6].

Согласно имеющимся данным [7], полимеризация α -окисей в исследуемых системах протекает по координационному механизму и, как показали наши исследования, носит признаки «живущей» системы (рост ММ полимера в ходе реакции). Считается, что внедрению мономера по связи Al—C предшествует его координация на атоме алюминия; рост цепи осуществляется по связи Al—O, которая образуется после внедрения первых молекул мономера. Действительно, использование для полимеризации

Рис. 1. Зависимости выхода полимера от продолжительности полимеризации: 1, 2 – ЭХГ; 3, 4 – ОП; 5, 6 – ОЭ; 1, 3, 5 – ТЭА : H₂O = 1 : 0,5; 2, 4, 6 – ТЭА : H₂O : AcAc = 1 : 0,5 : 0,5; [ТЭА] = 2,0 мол.%, растворитель толуол, 35°

Рис. 2. Спектры ЯМР ¹H для различных систем: 1 – Et₄Al₂O; 2 – Et₄Al₂O + ОП (ОП: Al = 3); 3 – Et₄Al₂O · Et₂O; 4 – Et₄Al₂O · Et₂O + ОП (ОП: Al = 1); 5 – Et₄Al₂O · Et₂O + AcAc (AcAc : Al = 0,5); 6 – Et₄Al₂O · Et₂O + сополимер ОЭ и ЭХГ; частота 90 МГц, растворитель C₆H₅CD₃, эталон – ТМС. а – – (–OCH₂–)_n–, б – CH₃-группа алкилалюмоксана, б' – CH₃-группа эфира, в – CH–, в' – O(CH₂)₂-группа эфира, г – Al – CH₂-группа

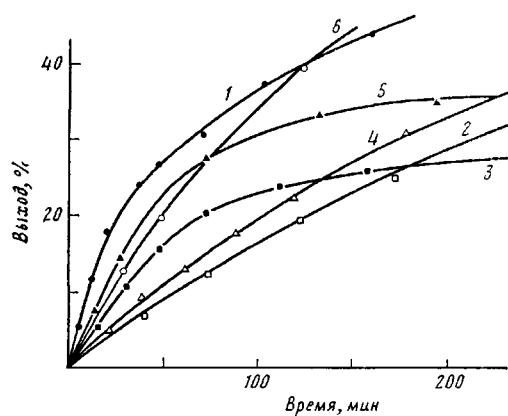


Рис. 1

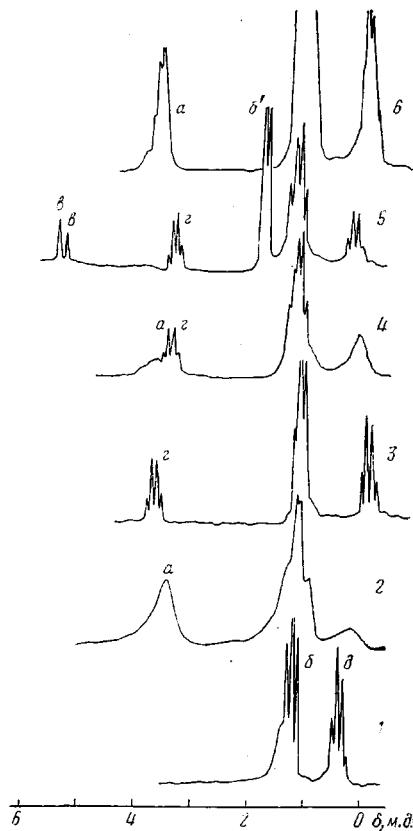


Рис. 2

ЭХГ алкилалюмоксана, меченого ¹⁴C, привело к получению полимера, содержащего радиоактивную метку.

При исследовании «живой» катализитической системы тетраэтилалюмоксан – Et₂O – ОП (соотношение компонентов 1 : 1,5 : 1 соответственно) методом ПМР установлено, что сигнал групп OCH₂ образующегося полимера смешен на 0,17 м.д. в слабое поле относительно этих же групп в полимере, отмытом от катализатора (рис. 2, спектр 4). Спектр исходного тетраэтилалюмоксана также претерпевает изменения: в присутствии ОП (ОП : Al = 3) исчезает его тонкая структура (рис. 2, спектры 1, 2), а сигнал от группы Al – CH₂ смешается в сильное поле на 0,13 м.д. относительно его положения в свободном состоянии.

Аналогичные изменения хим. сдвигов сигналов ПЭГ и сополимера ОЭ и ЭХГ наблюдаются при введении этих продуктов в раствор алкилалюмоксана (рис. 2, спектр 6). Хим. сдвиги сигналов всех групп системы алкилалюмоксан – полиэфир зависят как от концентрации компонентов в растворе, так и от их соотношения. Сигнал ЯМР ²⁷Al алкилалюмоксана при добавлении эфира и ПЭГ также смешается в слабое поле на 100–110 м.д. (рис. 3, спектры 1, 3).

Подобное смешение линий указывает на комплексообразование макромолекул с катализатором. Об устойчивости комплексов свидетельствуют данные ЯМР. Как видно из рис. 2 (спектр 4), в процессе роста цепи происходит вытеснение молекул эфира из координационной сферы металла: сигналы групп OCH₂ эфира в ходе реакции смешаются в положение, характерное для свободного, не связанного в комплекс эфира, что согласуется с данными работы [8].

Из результатов, полученных при исследовании процессов формирования активных центров полимеризации α -окисей на основе тетрахлорида урана [2], следует, что взаимодействие растущей полимерной цепи с активным центром может полностью блокировать последний и приводить к остановке процесса. В случае полимеризации α -окисей на алкилалю-

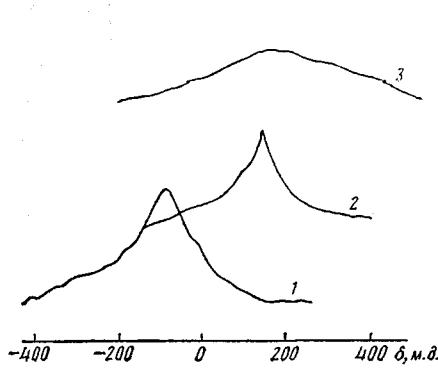


Рис. 3

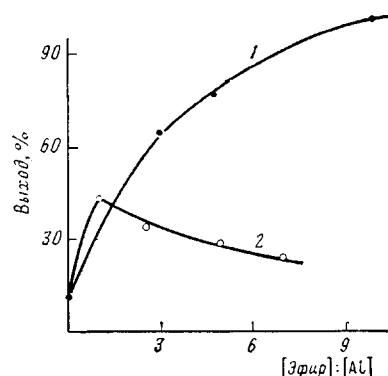


Рис. 4

Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al для различных систем: 1 – ТИБА : Et_2O : H_2O (1 : 1,5 : 0,9); 2 – ТИБА : Et_2O : H_2O : AcAc (1 : 1,5 : 0,9 : 0,5); 3 – ТИБА : H_2O (1 : 1); частота 23,913 МГц; растворитель толуол, сдвиги относительно ТИБА

Рис. 4. Зависимость выхода полимера от соотношения [эфир] : [Al]: 1 – Et_2O , продолжительность полимеризации 0,5 ч; 2 – полизефир, продолжительность полимеризации 2 ч, 35°; катализитическая система ТИБА : H_2O = 1 : 1, растворитель толуол, [ТИБА] = 1,0 мол. %

моксанах добавка полимера также приводит к замедлению реакции роста цепи, что, вероятно, связано с экранированием полимером активных центров координационного типа (рис. 4, кривая 2).

Отметим, что введение низкомолекулярной примеси Et_2O в количествах, соизмеримых с концентрацией эфирных групп полимера, приводит к ускорению реакции полимеризации (рис. 4, кривая 1). Этот факт, отмеченный ранее для систем на основе FeCl_3 , является следствием большей активности центров смешанной структуры $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{Fe}(\text{OR})_2\text{OH}\cdot\text{OP}$ [9]. В данном случае активация системы эфиром связана, по-видимому, с образованием неустойчивых комплексов каталитического центра с Et_2O .

При реализации многоцентрового кооперативного механизма комплексообразования полизефирной цепи с электронодефицитной молекулой [10], учитывая, что основность гетероатома снижается при переходе от ациклических соединений к циклическим [11, 12], можно полагать, что в результате внедрения первых молекул мономера образуется прочная олигомерная «капсула», блокирующая подход мономера к активному центру, и процесс встраивания молекул мономера прекращается, т. е. цепь «замирает». Поэтому можно ожидать, что введение в каталитическую систему компонентов, способных препятствовать образованию своеобразной полимерной капсулы вокруг активного центра, увеличит выход продуктов полимеризации.

Действительно, добавление ацетилацетона (AcAc) к системе ТЭА : Et_2O : H_2O в соотношении $[\text{AcAc}] : [\text{Al}] = 0,5$ приводит к существенному изменению кинетики полимеризации α -окисей (рис. 1, кривые 2, 4, 6). Процесс в этом случае протекает до полного расходования мономеров с образованием высокомолекулярных продуктов [6].

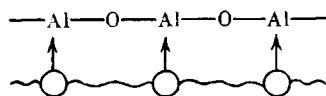
Активирующую роль AcAc в исследуемых системах может определяться несколькими факторами: созданием, как уже упоминалось, стericеских препятствий для образования полимерной капсулы, а также дезактивацией центров катионного типа. О наличии последних в системах на основе алкилалюмоксанов свидетельствует факт образования в них олигомеров ТГФ, который, как известно [13], не полимеризуется по координационному механизму.

Негативная роль центров катионного типа заключается в генерировании ими циклических олигомеров α -окисей, являющихся мощными полидентатными лигандами [5]. Однако этот механизм влияния, по нашему мнению, играет менее существенную роль, поскольку число катионных центров невелико и активация системы путем введения AcAc происходит

при $[AcAc] : [Al] \ll 1$. В данном случае системы наиболее активны при $[AcAc] : [Al] = 0,5$.

Таким образом, наиболее вероятным механизмом активирующего влияния добавок AcAc является создание им стерических препятствий в координационной сфере алюминийсодержащих соединений, затрудняющих реализацию многоцентрового, кооперативного механизма комплексообразования полимерных цепей. Этот вывод подтверждается анализом спектров ЯМР исследуемых систем. Как уже отмечалось (рис. 2, спектр 4), о взаимодействии полимерных цепей с катализатором свидетельствуют сдвиги сигналов групп $OC\text{H}_2$ полимера в системе без добавок AcAc. Добавление AcAc приводит к тому, что сигнал полимера в «живой» системе смещается в положение, характерное для отмытого от катализатора полимера.

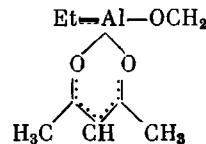
Как известно [14], алкилалюмоксаны имеют олигомерную структуру и могут быть комплементарны полиэфирным молекулам. В этом случае кооперативность в связывании катализатора и полимерных продуктов будет означать образование структур типа



Естественно, что внедрение в координационную сферу алюминия объемного лиганда – AcAc может привести к нарушению комплементарности, выражаящемуся, например, в стабилизации конформаций, неудобных для связывания молекул полиэфира.

О существенной перестройке координационной сферы атомов алюминия свидетельствуют спектры ЯМР ^{27}Al (рис. 3, спектр 2). Сигнал алюмоксана при добавлении AcAc смещается в область, характерную для октаэдрических комплексов алюминия [15].

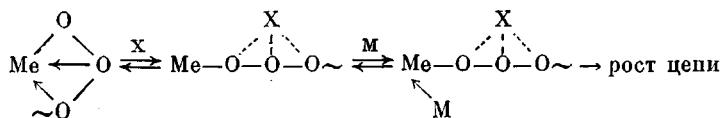
Аналогичное влияние AcAc обнаружено и для низкомолекулярных алюминийсодержащих соединений. Так, в соединении



положение сигналов ПМР полиэфирной цепи соответствует его положению в свободном полимере. Заметим, что катализическая система с AcAc содержит по крайней мере два неэквивалентных типа атомов алюминия. Об этом свидетельствуют как наличие двух сигналов AcAc-лиганда в спектрах ПМР системы (рис. 2, спектр 5), так и сложная структура спектров ЯМР ^{27}Al (рис. 3, спектр 2).

Интересно, что введение AcAc-лиганда в координационную сферу Al препятствует образованию комплексов соединения Al не только с макромолекулярными лигандами, но и с низкомолекулярными донорными соединениями. Как видно из рис. 2 (спектры 3, 5), добавление AcAc приводит к вытеснению Et_2O из координационной сферы алюминия. Возможность образования аддуктов катализатор – мономер в этом случае может быть следствием гораздо большей устойчивости комплексов данного типа [1, 16].

Одним из путей повышения активности исследуемых систем, на наш взгляд, является также введение в реакционную смесь соединений, способных образовывать прочные комплексы с полиэфирной цепью, конкурируя таким образом с активными центрами



Влияние электрофильных добавок на выход и вязкость полимера, образующегося на различных катализитических системах при 30°

Катализитическая система	Мономер	Добавка	Продолжительность процесса, ч	Выход полимера, %	[η], д.л./г
ТЭА : Et ₂ O : H ₂ O = 1 : 3 : 0,5	ОП	—	24	53,4	1,4
ТИБА : <i>t</i> -Pr ₂ O : H ₂ O = 1 : 15 : 1	ОП	AlEt ₃ (1,0)	24	100,0	2,1
ТИБА : <i>n</i> -Bu ₂ O : H ₂ O = 1 : 5 : 1	ОП	UCl ₄ (0,5)	5,0	28,6	0,26
ТЭА : Et ₂ O : H ₂ O = 1 : 3 : 0,5	ОЭ	—	16,0	41,0	0,7
—	—	Cd(St) ₂ (0,28)	16,0	38,1	0,5
—	—	VOCl ₃ (0,5)	16,0	43,0	1,55
—	—	—	5,0	46,9	1,2
ТИБА : H ₂ O = 1 : 1	ЭХГ	AlEt ₃ (0,5)	5,0	37,5	—
—	—	Al ₂ Et ₃ Cl ₃ (0,5)	5,0	45,7	—
—	—	—	0,5	46,6	—
—	—	ТИБА (1,0)	0,5	53,5	—
—	—	—	0,5	61,0	—

Примечание. В скобках дано соотношение [добавка] : [Al].

В результате реакции происходит разрушение циклов вокруг металла, высвобождение вакантных мест для координации мономера и внедрение его по связи Al—O.

Действительно, как видно из таблицы, добавление в полимеризующиеся системы электрофильных соединений AlR₃, Al₂R₃Cl₃, UCl₄, VOCl₃ после достижения конверсии мономера 25–35% позволяет заметно увеличить выход и ММ полимеров. Введение этих же добавок в начале процесса на выходе и ММ полимера сказывается незначительно.

Наблюдаемое повышение выхода и ММ полимера при добавлении в систему новых электрофильных соединений указывает на то, что рост полимерной цепи осуществляется на катализитических центрах, на которых полимерная цепь уже «проросла» к моменту введения добавок. В случае роста полимерных цепей на новых электрофильных соединениях, добавляемых к полимеризующейся системе, ММ полимера либо уменьшалась, либо оставалась без изменения.

О реализации предлагаемого механизма активирования катализитических систем свидетельствуют результаты экспериментов по исследованию влияния UCl₄ на эффективность полимеризации ОП (таблица), а также данные ЯМР-спектроскопии. Как известно, UCl₄ является парамагнитной молекулой. Поэтому вхождение в его координационную сферу молекул донорных растворителей, в данном случае ТГФ, приводит к значительным изменениям в их спектрах ПМР [16]. Однако было обнаружено, что при добавлении раствора UCl₄ в ТГФ к «живой», но не содержащей молекул мономера (ОП) системе на основе этилалюмоксана сигнал ПМР тетрагидрофурана соответствует свободному, не связанному в комплекс с UCl₄ растворителю. Это означает, что координационная сфера соединения урана блокирована образовавшимся в системе полимером.

Таким образом, можно полагать, что основной реакцией ограничения роста полизэфирных цепей в системах на основе алкилалюмоксанов является образование прочных комплексов растущей полимерной цепи с активными центрами. Следовательно, одним из путей повышения эффективности исследуемых катализитических процессов является устранение этого нежелательного явления, т. е. создание возможности координации мономера и роста полимерных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шупик А. Н., Птицина Н. В., Замараев К. И., Казанский К. С. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 5, с. 1158.
2. Хвостик Г. М., Соколов В. Н., Миневич В. Я., Шупик А. Н., Кондратенков Г. П. В кн.: Катализитические и инициирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1984, с. 13.
3. Imai H., Saegusa T., Furukawa J. Macromol. Chem., 1965, v. 85, № 5, p. 25.
4. Алферова Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 12, с. 895.

5. Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1576.
6. Родина Э. И., Силина Н. А., Горин Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 834.
7. Vandenberg E. J. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 2, p. 525.
8. Птицина Н. В., Шупик А. Н., Казанский К. С., Архипович Г. Н. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 6, с. 1412.
9. Казанский К. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978, 297 с.
10. Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Шупик А. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1653.
11. Хвостик Г. М., Родина Э. И., Афанасьев И. Д., Шупик А. Н., Кондратенков Г. П., Иконицкий И. В. В кн.: Тез. докл. IV Междунар. симпоз. по гомогенному катализу. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984, т. III, с. 217.
12. Searles S., Tamres M., Lippincott E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 11, p. 2775.
13. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М.: Мир, 1965, с. 332.
14. Гершкохен С. Л., Чаклина И. В., Полетаева И. Я., Кисин А. В., Носова В. М., Корнеев Н. Н. Журн. общ. химии, 1984, т. 54 (116), № 12, с. 2714.
15. Samoson A., Lippmaa E., Alma-Zeestrateen C. Bruker Report ^{27}Al MAS NMR, 1984, № 1, p. 14.
16. Хвостик Г. М., Миневич В. Я., Шупик А. Н., Соколов В. Н., Кондратенков Г. П. Координац. химия, 1983, т. 9, № 2, с. 1670.

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

Поступила в редакцию
24.VI.1985

THE ROLE OF MACROMOLECULES IN FORMATION OF POLYESTERS ON ALUMINIUM-CONTAINING INITIATORS

Khvostik G. M., Rodina E. I., Lazarev S. Ya.,
Ventseslavskaya K. K., Shupik A. N., Larina L. L.,
Kondratenkov G. P.

Summary

The participation of macromolecules in the polymerization of α -oxides has been confirmed. The formation of «autosolvates» between propagating polyester chain and catalytic centre was found by ^1H and ^{27}Al NMR method. The possible pathways of activation of catalytic systems of polymerization of α -oxides were proposed.