

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2003, том 45, № 6, с. 978–981

УДК 541.64:547.256.2

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИАЛКИЛОВ НА СТРУКТУРУ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛ- И N,N-ДИЭТИЛАКРИЛАМИДА¹

© 2003 г. Б. И. Нахманович, Я. Г. Урман, Э. В. Кристальныи, А. А. Арест-Якубович

Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 19.12.2002 г.
Принята в печать 10.02.2003 г.

Показано, что добавление триэтилалюминия к литийорганическому инициатору резко изменяет пространственную структуру полимеров, образующихся при полимеризации N,N-диметил- и N,N-диэтилакриламида. Вместо макромолекул с высоким содержанием изотактических структур, характерных для полимеризации обоих мономеров с немодифицированным RLi, в присутствии AlEt₃ (мольное отношение Al : Li от 2 : 1 до 8 : 1) возникают преимущественно гетеротактические цепи при почти полном отсутствии изотактики. Полидиметилакриламид, синтезированный в присутствии добавок AlEt₃, хорошо растворим в воде и ТГФ в отличие от нерастворимого полимера, полученного с немодифицированным RLi. В случае полидиэтилакриламида введение AlEt₃ понижает величину нижней критической температуры растворения в воде с 29.0°C у литий-инициированного полимера до 26.1°C при Al : Li = 4.1 и 25.8°C при Al : Li = 8.2.

В последнее время внимание исследователей, работающих в области анионной полимеризации, привлекают N,N-диалкильные производные акриламида, в частности, N,N-диметил- (DMA) и N,N-диэтилакриламид (ДЭА) [1–4]. Одной из причин возросшего интереса к полимерам на основе указанных мономеров является то, что некоторые из них, например ПДЭА, обладают НКТР в воде. В отличие от других полимеров и низкомолекулярных веществ, растворимость которых с повышением температуры возрастает, растворимость полимеров с НКТР при нагревании до определенной температуры скачкообразно падает,

и полимер выпадает из раствора [5]. Благодаря этому свойству полимеры N-алкилакриламидов являются одним из основных материалов для получения термочувствительных “умных” гидрогелей (smart hydrogels), которые находят разнообразное применение (для контролируемого введения лекарств и т.п.) [6].

При изучении различных процессов полимеризации, в том числе и анионной, большое внимание уделяют выявлению возможностей направленного регулирования структуры полимеров. Решающее влияние противоиона на структуру, а следовательно, и на свойства полимеров DMA, было показано на примере щелочных металлов в работе [1] и щелочноземельных – в работе [7]. В случае щелочных металлов противоион с наименьшим радиусом – литий образует частично крис-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33209).

E-mail: arest@cc.nifhi.ac.ru (Нахманович Борис Иосифович).

таллический, плохо растворимый в воде и ТГФ полимер с высоким содержанием изотактической структуры, тогда как в присутствии противоиона с наибольшим радиусом – цезия получается хорошо растворимый аморфный атактический полимер. Для щелочноземельных металлов характерна противоположная картина: противоион с наибольшим радиусом – барий, подобно литию, давал высокоизотактический малорастворимый полимер, тогда как полимер, полученный с наименьшим противоионом (магнием) по структуре и свойствам был подобен цезиевому.

Другим эффективным средством воздействия на пространственную структуру макромолекул полимеров, как нами было обнаружено ранее на примере полимеризации диеновых мономеров, является применение в качестве комплексообразующих добавок металлоорганических кислот Льюиса, в частности алюминийалкилов [8]. Например, вместо *цис*-1,4-ПБ, синтезированного под действием барийорганических инициаторов, в присутствии барий-алюминиевых комплексов получаются полимеры *транс*-1,4-строения. Недавно кислоты Льюиса (диэтилцинк и триэтилбор) были применены при полимеризации производных акриламида. Введение этих комплексообразователей к инициаторам на основе соединений лития и калия полностью подавляет образование изотактического полимера с соответствующим увеличением содержания гетеро- и синдиотактических структур [4, 9]. Руководствуясь опытом наших предыдущих исследований, мы сочли целесообразным исследовать влияние более доступных комплексообразователей – алюминийалкилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводили в условиях вакуума в цельнопаянной стеклянной аппаратуре с использованием разбивающихся клапанов, как описано ранее [10, 11]. ДМА и ДЭА (производства фирм "Aldrich" и "Polyscience" соответственно) осушали гидридом кальция и переконденсировали в вакууме в ампулы, снабженные разбивающимся клапаном; ТГФ очищали стандартным методом [12], на конечной стадии обрабатывая жидким сплавом K-Na.

Полимеризацию проводили в среде ТГФ и после ее завершения образовавшийся вязкий раствор полимера разбавляли ацетоном, высаживали в избыток гексана и откачивали в вакууме до

постоянной массы. Структуру полимеров определяли с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C на приборе "Gemini-300" ("Varian") при частоте 75 МГц, используя 5%-ный раствор полимера в CDCl_3 [7].

Величину НКТР измеряли аналогично описанной в литературе методике [13] с помощью спектрофотометра "Shimadzu" в терmostатированной кювете при длине волны 500 нм при скорости нагревания 0.5 град/мин. За температуру перехода принимали точку перегиба на кривой зависимости пропускания от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали влияние добавок триэтилалюминия на структуру и некоторые свойства полимеров, образующихся при полимеризации ДМА и ДЭА в среде ТГФ при комнатной температуре. В качестве основного литийорганического инициатора применяли 1,1-дифенилгексиллитий – продукт присоединения 1,1-дифенилэтилена к бутиллитию. Этот инициатор часто используют при полимеризации полярных мономеров, поскольку наличие объемных фенильных групп понижает вероятность побочных реакций на стадии инициирования.

Как принято в литературе [1–4, 7], для характеристики пространственной структуры полимеров использовали сигналы ЯМР ^{13}C карбонильного углерода в области $\delta = 174\text{--}175$ м. д. для ПДМА и 173.5–174.5 м. д. для ПДЭА. ЯМР-спектры полимеров, полученных с немодифицированным 1,1-дифенилгексиллитием и в присутствии добавок AlEt_3 , приведены соответственно на рис. 1а и 1б.

Согласно литературным данным [1–4, 7], сигналы в области $\delta = 174.4$ м. д. (ПДМА) и 173.3 м. д. (ПДЭА) относят к изотактическим (*tt*) триадам, а в области $\delta = 174.6\text{--}174.8$ м. д. (ПДМА) и 173.6–174.3 м. д. (ПДЭА) – к триадам гетеро- (*mr*) и синдио- (*rr*) строения, причем сигналы *rr*-триад лежат в области более низких полей по сравнению с сигналами *mr*-триад [1–4].

Как хорошо видно на рис. 1, спектры полимеров, полученных на немодифицированном литиевом инициаторе, содержат сильный сигнал изотактических триад при $\delta = 174.4$ м. д. (ПДМА) и 173.3 м. д. (ПДЭА). Содержание изотактических триад в обоих полимерах составляет 50–55%, что хорошо согласуется с литературными данными [1, 2, 7]. В то же время, как показывает рис. 1, введение триэтилалюминия полностью изменяет

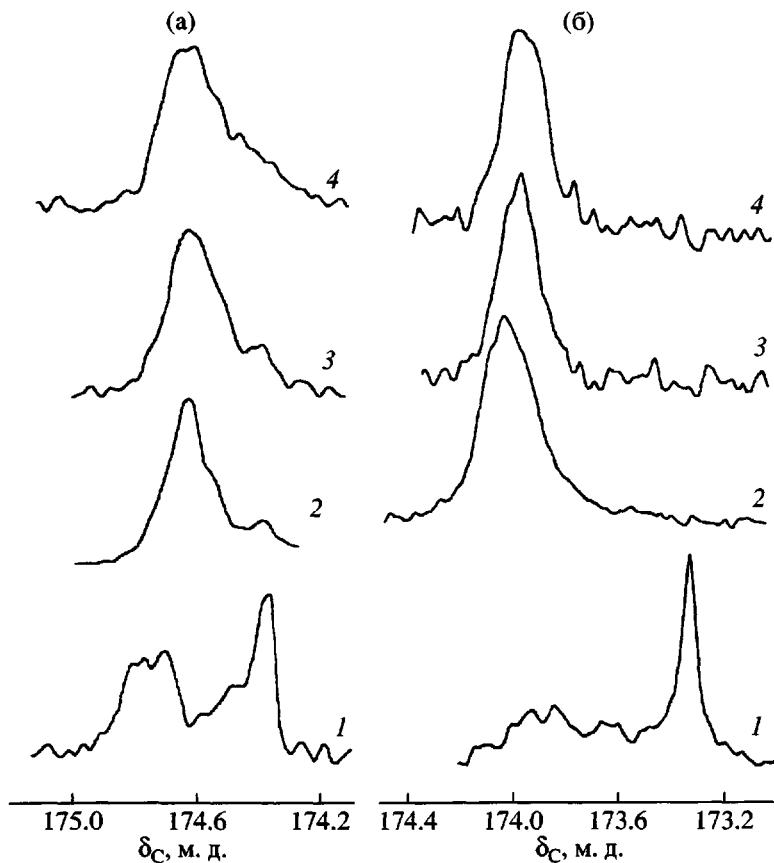


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C полидиметилакриламида (а) и полидиэтилакриламида (б), полученных в присутствии 1,1-дифенилгексиллития (1) и модифицированных инициаторов при различном мольном отношении $\text{Al} : \text{Li}$. а: $\text{Al} : \text{Li} = 2.2$ (2), 4.0 (3) и 7.8 (4); б: $\text{Al} : \text{Li} = 2.2$ (2), 4.1 (3) и 8.2 (4).

спектры полимеров. Уже при мольном отношении $\text{Al} : \text{Li} \sim 2 : 1$ пики изотактической структуры практически полностью исчезают и заменяются новыми пиками в области 174.7 м. д. (ПДМА) и 174.0 м. д. (ПДЭА). При дальнейшем увеличении отношения $\text{Al} : \text{Li}$ до 8 : 1 спектры мало изменяются. Согласно приведенным спектрам, полимеры, образующиеся в присутствии AlEt_3 , имеют преимущественно гетеротактическую структуру с небольшой (10–20%) примесью синдиотактических триад. К сожалению, более строгое определение содержания этих структур в настоящее время затруднительно из-за наложения пиков в ЯМР-спектрах. Невозможность количественного разделения гетеро- и синдио-структур в ЯМР-спектрах N,N-замещенных dialkylacrylamides также отмечена в публикациях других авторов [9].

Одновременно с изменением структуры введение алюминийалкилов изменяет также кинетику процесса. Если с немодифицированными анионными инициаторами количественный выход полимера даже при -50°C достигается за несколько секунд, то в присутствии AlR_3 процесс длится до

10 мин при комнатной температуре, а при -50°C визуальных признаков реакции не наблюдается в течение долгого времени.

Соответственно пространственной структуре макромолекул изменяются также свойства полимеров. В отличие от кристаллического, не растворимого в воде и ТГФ литий-инициированного ПДМА, полимер, синтезированный в присутствии триэтилалюминия, хорошо растворим в этих растворителях. Согласно данным ДСК, этот полимер имеет температуру стеклования $T_c = 127^\circ\text{C}$, аналогично атактическим полимерам, полученным радикальной полимеризацией, а также в присутствии магнийорганического инициатора [7], в то время как полимер, образующийся с немодифицированным литиевым инициатором, имеет $T_c = 121^\circ\text{C}$.

Введение алюминийалкила заметно влияет на величину НКТР поли-N,N-диэтилакриламида, понижая ее от 29.0°C у литий-инициированного полимера (по лит. данным [4] $T = 31^\circ\text{C}$) до 26.1 и 25.8°C при $\text{Al} : \text{Li} = 4.1$ и 8.2. Согласно последним публикациям, полимеры ДЭА, полученные в присутствии BEt_3 (при мольном отношении $\text{B} : \text{Li}$ в пре-

делах (2.4 : 1)–(8.6 : 1)), имеют величину НКТР, равную 10–12°C, а “высокосиндиотактический” (количественно структура не охарактеризована по указанным выше причинам) полимер, полученный в присутствии большого избытка ZnEt₂ (Zn : Li = 18 : 1), вообще не растворим в воде вплоть до 0°C [4, 9]. Таким образом, стереорегулярные полимеры ДЭА с преобладанием как изо-, так и синдиотактической структуры в равной мере не растворимы в воде; наибольший температурный интервал растворимости, по-видимому, имеют полимеры с преимущественным содержанием гетеротактической структуры.

Сравнение полученных нами и опубликованных в литературе данных показывает, что по способности увеличивать содержание синдиотактической структуры при анионной полимеризации ДЭА исследованные элементоорганические комплексообразователи можно расположить в ряд AlEt₃ < BEt₃ < ZnEt₂. В то же время следует отметить, что все упомянутые комплексообразователи действуют только в направлении понижения величины предельной температуры растворимости ПДЭА. С практической точки зрения, например для применения в медицине, более перспективным представляется рост этой величины до 37–40°C, что, как показывают наши предварительные результаты, может быть достигнуто со-полимеризацией с небольшим количеством хорошо растворимого мономера, например ДМА. Работа в этом направлении проводится нами в настоящее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie X., Hogen-Esch T.E. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1746.
2. Nakahama S., Kobayashi M., Ishizone T., Hirao A. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1997. V. 34. № 10. P. 1845.
3. Nakahama S., Kobayashi M., Ishizone T., Hirao A. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 76. № 1. P. 11.
4. Kobayashi M., Okuyama S., Ishizone T., Nakahama S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6466.
5. Bae Y.H., Okano T., Kim S.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 6. P. 923.
6. Park K., Park H. // The Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salomone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 10. P. 7785.
7. Nakhmanovich B.I., Urman Ya.G., Arest-Yakubovich A.A. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 8. P. 1327.
8. Арест-Якубович А.А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1141.
9. Kobayashi M., Ishizone T., Nakahama S. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4411.
10. Zolotareva I.V., Kristal'nyi E.V., Basova R.V., Arest-Yakubovich A.A. // Polym. Int. 1995. V. 37. № 3. P. 165.
11. Золотарева И.В., Пакуро Н.И., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 581.
12. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
13. Idziak I., Avoce D., Lessard D., Gravel D., Zhu X.X. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 4. P. 1260.

Effect of Aluminum Alkyls on Structure and Properties of Polymers Prepared by Anionic Polymerization of N,N-Dimethyl- and N,N-Diethylacrylamides

B. I. Nakhmanovich, Ya. G. Urman, E. V. Krystal'nyi, and A. A. Arest-Yakubovich

Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

Abstract—It was shown that the addition of triethylaluminum to an organolithium initiator sharply changes the stereostructure of polymers resulting from the polymerization of N,N-dimethyl- and N,N-diethylacrylamides. The produced polymers are predominantly composed of heterotactic chains, while isotactic structures are almost completely absent, instead of highly isotactic chains when the polymerization of both monomers is initiated by an unmodified RLi combined with AlEt₃ (a molar ratio of Al : Li = 2 : 1–8 : 1). Poly(dimethylacrylamide) synthesized in the presence of AlEt₃ additives shows good solubility in water and THF, in contrast to an insoluble polymer prepared with the unmodified RLi. As regards to poly(diethylacrylamide), the addition of AlEt₃ decreases an LCST in water from 29.0°C for the polymer prepared through the lithium-initiated polymerization to 26.1 and 25.8°C for the corresponding polymers synthesized at Al : Li = 4.1 and 8.2, respectively.