

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2004, том 46, № 8, с. 1285–1291

СИНТЕЗ,
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952:547(253+254)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТАЛЛОВ I–III ГРУПП¹

© 2004 г. Н. И. Пакуро, А. А. Арест-Якубович, Е. И. Ахметьев, Е. Д. Рогожкина

Федеральное государственное унитарное предприятие

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

Поступила в редакцию 25.09.2003 г.

Принята в печать 29.01.2004 г.

Исследована полимеризация *n*-винилбензилхлорида в толуоле в присутствии комплексных инициаторов *втор*-C₄H₉Li-AlR₃ и *втор*-C₄H₉Li-Zn(C₂H₅)₂, а также отдельно AlR₃ и Zn(C₂H₅)₂. В случае инициаторов на основе алюминия наряду с катионной полимеризацией протекает алкилирование толуола по реакции Фриделя–Крафтса, приводящее к замещению атома хлора мономера и полимера на фенилметильный радикал и образованию полимера $-\text{[CH}(\text{PhCH}_2\text{PhCH}_3)\text{CH}_2]_n-$. Получены высокомолекулярные продукты с широким ММР. В случае системы *втор*-C₄H₉Li-Zn(C₂H₅)₂ полимер содержит практически весь хлор исходного мономера. При полимеризации *n*-винилбензилхлорида в присутствии только AlR₃ или Zn(C₂H₅)₂ образуются олигомеры.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с возросшим интересом к функциональным и сверхразветвленным полимерам все большее внимание привлекает *n*-винилбензилхлорид (**ВБХ**). Имеется ряд обзоров по синтезу ПВБХ и различных сополимеров на основе этого мономера [1, 2]. ВБХ легко полимеризуется по радикальному механизму с помощью обычных инициаторов с образованием линейных полимеров. В присутствии радикала 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидилоксила (**ТЕМПО**) протекает “квазиживущая” радикальная полимеризация [3]. Методом радикальной полимеризации с переносом атома получены сверхразветвленные [4, 5] и дендримерные [6] сополимеры ВБХ и стирола.

В литературе имеется лишь несколько статей по катионной полимеризации ВБХ. Сообщается, что катионы, образующиеся при кватернизации хлорметильной группы мономера аминами, являются инициаторами полимеризации ВБХ [7, 8]. Описана низкотемпературная полимеризация ВБХ в присутствии классического катионного инициатора SnCl₄–H₂O [9]. Кроме того, катионная полимеризация ВБХ протекает под действием смеси SnCl₄ и C₄H₉NCl [10]. Работы по катионной сополимеризации с участием ВБХ обычно посвящены прививке других полимеров на группу CH₂Cl. Например, при катионной полимеризации стирола с инициатором Al(C₂H₅)₂Cl–C₆H₅CH₂Cl в присутствии сополимера изобутилена и ВБХ имеет место прививка ПС на основную цепь [11]. Осуществлена также прививка изобутилена на хлорметилированный ПС в присутствии AlBr₃ [12].

При анионной полимеризации ВБХ хлорметильная группа реагирует с активным центром и инициатором, т.е. является обрывателем цепи.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32930).

E-mail: pakuro@cc.nifhi.ac.ru (Пакуро Наталия Иосифовна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по полимеризации проводили в цельнолипидных системах в вакуумных условиях (10^{-3} – 10^{-4} мм рт. ст.) с использованием методики с тонкостенными стеклянными перегородками. На начальных этапах полимеризации (15–60 мин) поддерживали температуру 0°C. Затем отбирали пробу для анализа и продолжали процесс при 20°C. Полимеризацию прерывали добавлением спирта. Полимер выделяли путем сушки под вакуумом.

Толуол сушили CaH_2 и выдерживали над *n*-BuLi. *n*-Винилбензилхлорид выдерживали над окисью алюминия, предварительно прокаленной при 300°C в вакууме.

УФ-спектры регистрировали в процессе полимеризации на спектрофотометре фирмы "Shimadzu" (модель 365) с использованием кварцевых кювет толщиной 0.01 см с вкладышем. Спектры ЯМР ¹H растворов полимеров в дейтерохлорформе измеряли на приборе "Bruker AMX-400" на рабочей частоте 400.13 МГц.

ИК-спектры снимали на приборе фирмы "Perkin-Elmer" (модель 180) в таблетках или между пластинками KBr. Содержание хлора в полученных полимерах определяли путем сравнения интенсивностей полос при 675 и 1265 cm^{-1} , относящихся к группе CH_2Cl , с интенсивностями этих полос ПВБХ с содержанием хлора 100%, синтезированным в присутствии радикального инициатора ДАК. В качестве внутренних стандартов использовали полосы ароматических колец при 830 и 1515 cm^{-1} .

M_n и M_w , определяли методом ГПХ на приборе "Waters-200" в ТГФ. M_w измеряли также методом светорассеяния на фотогениодиффузометре "FICA-50" в толуоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешении ВБХ с *втор*-BuLi в ароматических растворителях в первые секунды появляется желтое окрашивание аниона, которое быстро пропадает, и одновременно выпадает белый осадок LiCl , очевидно, по реакции активного центра с атомом хлора мономера. Конверсия мономера низкая, но она увеличивается с уменьшением отношения концентраций мономера и инициатора (рис. 1). Образующийся полимер частично нерас-

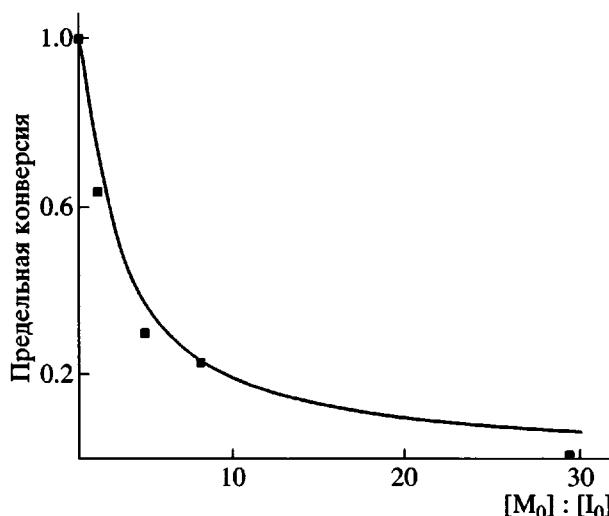


Рис. 1. Зависимость предельного выхода полимера от отношения концентраций мономера и инициатора.

В связи с этим ВБХ может быть назван "термиером" по аналогии с термином "инимер", применяемым для мономеров, которые являются одновременно инициаторами полимеризации. Есть указание на то, что реакция нуклеофильного замещения карбаниона полистириллития с хлорметильной группой мономера протекает даже быстрее, чем присоединение карбаниона к его винильной группе [13]. По нашим данным [14], скорости роста и обрыва цепи при полимеризации ВБХ под действием *втор*-BuLi близки, и значительная конверсия мономера может быть получена только в том случае, когда концентрация мономера того же порядка, что и концентрация инициатора.

Представляло интерес использовать для анионной полимеризации ВБХ другие инициаторы, имеющие меньшую реакционную способность по отношению к связи C-Cl мономера. Такими инициаторами могли бы служить алкильные производные металлов II группы, а также комплексы алкильных производных металлов II и III групп с BuLi. Известно, что при полимеризации стирола под действием *втор*-BuLi в неполярных средах наблюдается резкое уменьшение скорости роста при добавлении алкильных производных алюминия [15], магния [16, 17], цинка и бора [18] вследствие образования так называемых ат-комплексов [19]. В настоящей работе изучали полимеризацию ВБХ в присутствии различных органических производных Al и Zn, а также их смесей с *втор*-BuLi.

Условия полимеризации ВБХ и молекулярно-массовые характеристики полимеров

Опыт, №	Инициатор	Концентрация, моль/л			[Mt]:[Li]	T, °C	Время	$M_n \times 10^{-3}$		$M_w \times 10^{-3}$ (ГПХ)	Выход, %	$M_w^{**} \times 10^{-3}$	Содержание Cl, %	M_w/M_n
		[Li] × 10 ³	[Mt]* × 10 ³	[M]				расчет	ГПХ					
1	<i>втор</i> -BuLi-Al(C ₂ H ₅) ₃	7.51	6.21	0.30	0.83	0	1 ч	6.09	3.15	42.2	140	190	0	13.4
1a***	<i>втор</i> -BuLi-Al(C ₂ H ₅) ₃					20	9 суток		2.33	15.0	—	—	0	6.4
2	<i>втор</i> -BuLi-Al(C ₂ H ₃) ₃	5.15	9.17	0.39	1.78	0	1 сутки	11.55	2.36	55.5	106	—	—	23.5
2a***	<i>втор</i> -BuLi-Al(C ₂ H ₅) ₃					20	6 суток		1.32	13.9	—	—	—	10.6
3	<i>втор</i> -BuLi-Al(<i>i</i> -Bu) ₃	6.47	5.88	0.98	0.91	0	27 мин	23.10	1.99	26.3	100	87.9	3	13.2
3a***	<i>втор</i> -BuLi-Al(<i>i</i> -Bu) ₃					20	13 суток		1.86	216.9	194	—	—	117
4	Al(C ₂ H ₅) ₃	—	7.76	0.50	—	0	19 мин	9.80	1.10	3.31	131	—	0	3.0
5	Zn(C ₂ H ₅) ₂	—	9.34	0.52	—	0	40 мин	8.49	—	—	—	—	—	—
5a***	Zn(C ₂ H ₅) ₂					20	1 сутки		0.33	8.71	97.4	—	95	26.6
6	<i>втор</i> -BuLi-Zn(C ₂ H ₅) ₂	4.88	8.10	0.43	1.66	0	40 мин	13.40	—	—	—	—	—	—
6a***	<i>втор</i> -BuLi-Zn(C ₂ H ₅) ₂					20	1 сутки		0.35	81.9	131	—	77	232

* Mt = Al или Zn.

** По светорассеянию.

*** Продолжение предыдущего опыта.

творим, по-видимому, вследствие взаимодействия анионного активного центра с атомами хлора не только мономера, но и полимера, протекающего межмолекулярно и приводящего к гелеобразованию.

Однако когда полимеризацию ВБХ проводили в присутствии смеси *втор*-BuLi с Al(C₂H₅)₃ или Al(*i*-Bu)₃, реакция протекала по-другому. При смешении компонентов системы при 0°C после короткого (1–2 мин) индукционного периода появлялось красное окрашивание и имела место бурная полимеризация с образованием высокомолекулярных полностью растворимых полимеров. Условия полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров приведены в таблице. По данным ГПХ, полимеры имеют широкое ММР, при этом их M_n ниже расчетных для "живых" цепей. M_w ряда полимеров определены методом светорассеяния. Как видно из таблицы, значения M_w , измеренные методом светорассеяния, в 3–5 раз превышают значения M_w , полученные методом ГПХ. Приведенные данные свидетельствуют о значительной разветвленности по-

лимеров. Как известно, для разветвленных полимеров ММ, найденные методом ГПХ, оказываются заниженными вследствие того, что по этому методу фактически измеряют размер клубка макромолекулы, который при той же ММ сокращается с уменьшением степени разветвленности.

Интересно, что при использовании в качестве инициатора одного Al(C₂H₅)₃ значения M_w полимера на порядок ниже, чем в системах, содержащих *втор*-BuLi.

На рис. 2а приведены УФ-спектры растворов полимеров на разных этапах полимеризации с использованием системы *втор*-C₄H₉Li-Al(C₂H₅)₃ и одного Al(C₂H₅)₃. Как видно, в обоих случаях в течение 40 мин полимеризации УФ-спектры содержат полосы поглощения при 300, 320 и 452 нм. При этом интенсивность полосы с $\lambda_{max} = 452$ нм в 8–10 выше, чем полосы при 300 и 312 нм. При выдерживании системы при комнатной температуре через 30–40 мин исчезает полоса при 300 нм. Через сутки интенсивность полос при 312 и 452 нм увеличивается в несколько раз и далее не меняет-

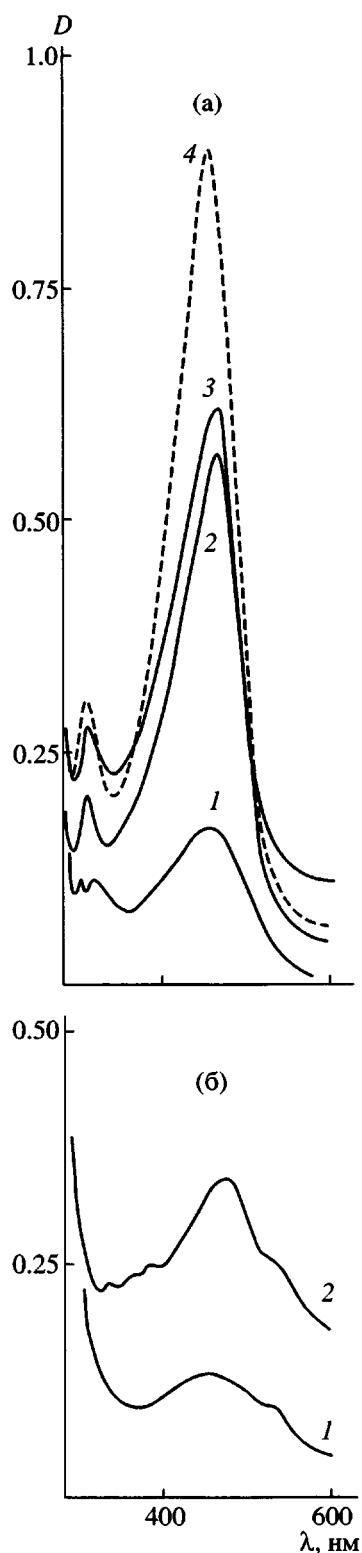


Рис. 2. УФ-спектры растворов ПВБХ на разных этапах полимеризации в присутствии системы *втор*- $C_4H_9Li-Al(C_2H_5)_3$ (1–3) и одного $Al(C_2H_5)_3$ (4) (а), а также системы *втор*- $BuLi-Al(i-Bu)_3$ (б). Условия полимеризации приведены в таблице (опыты 1 и 3). Продолжительность полимеризации 25 мин (1), 24 ч (2), 6 суток (3), 24 ч (4) (а) и 10 (1), 90 мин (2) (б).

ся. Полоса при 452 нм смещается в область длинных волн на 10 нм.

УФ-спектры, измеренные при полимеризации ВБХ под действием системы *втор*- $BuLi-Al(i-Bu)_3$ представлены на рис. 2б. Спектр содержит интенсивную полосу с $\lambda_{\max} = 445$ нм, которая по мере выдерживания системы смещается до 475 нм. Имеется также плечо при 540 нм. За 2 ч интенсивность полос увеличивается в несколько раз и далее не меняется, а небольшая полоса при 300 нм исчезает.

Идентичность УФ-спектров при полимеризации ВБХ под действием $Al(C_2H_5)_3$ и комплексной системы *втор*- $BuLi-Al(C_2H_5)_3$ указывает на катионный механизм полимеризации. Такой вид УФ-спектров характерен для многих хорошо изученных катионных систем полимеризации стирола. В процессе полимеризации стирола в H_2SO_4 или $HClO_4$ наблюдаются полосы поглощения при 270, 305–308 и 430–440 нм [20, 21]. Галоидные алкилы алюминия являются активными инициаторами полимеризации стирола в хлористом метилене и других хлорсодержащих растворителях [21, 22]. При полимеризации стирола под действием $AlCl_3$ в УФ-спектрах полимеризующейся системы наблюдается поглощение при 420 и 445 нм в CCl_4 и 410 нм в дихлорэтане. Ранее предполагалось, что указанные полосы поглощения относятся к катиону $CH_2-C^+H(C_6H_5)$. Однако позднее было показано, что упомянутые полосы связаны с изомеризованными структурами, имеющими форму инданового кольца [21].

Согласно теории, УФ-спектры катионов и анионов должны иметь максимумы поглощения в одной области. Как известно, для аниона ПС $\lambda_{\max} = 330$ –340 нм в зависимости от растворителя и противоиона [23]. Предполагается, что время жизни катионов мало, и спектр непосредственно катиона зафиксирован быть не может [24]. Небольшое и быстро исчезающее поглощение при 300 нм может относиться к остаточному ВБХ, в УФ-спектре которого наряду с очень интенсивной полосой с $\lambda_{\max} = 254$ нм имеются полосы при 285 и 295 нм.

Kennedy [24] предполагает, что полимеризация стирола под действием систем типа $RCI-Al(C_2H_5)_2Cl$ протекает с образованием $AlRCI_2$ или даже $AlCl_3$, которые и являются истинными инициаторами полимеризации. Вероятно, в нашем

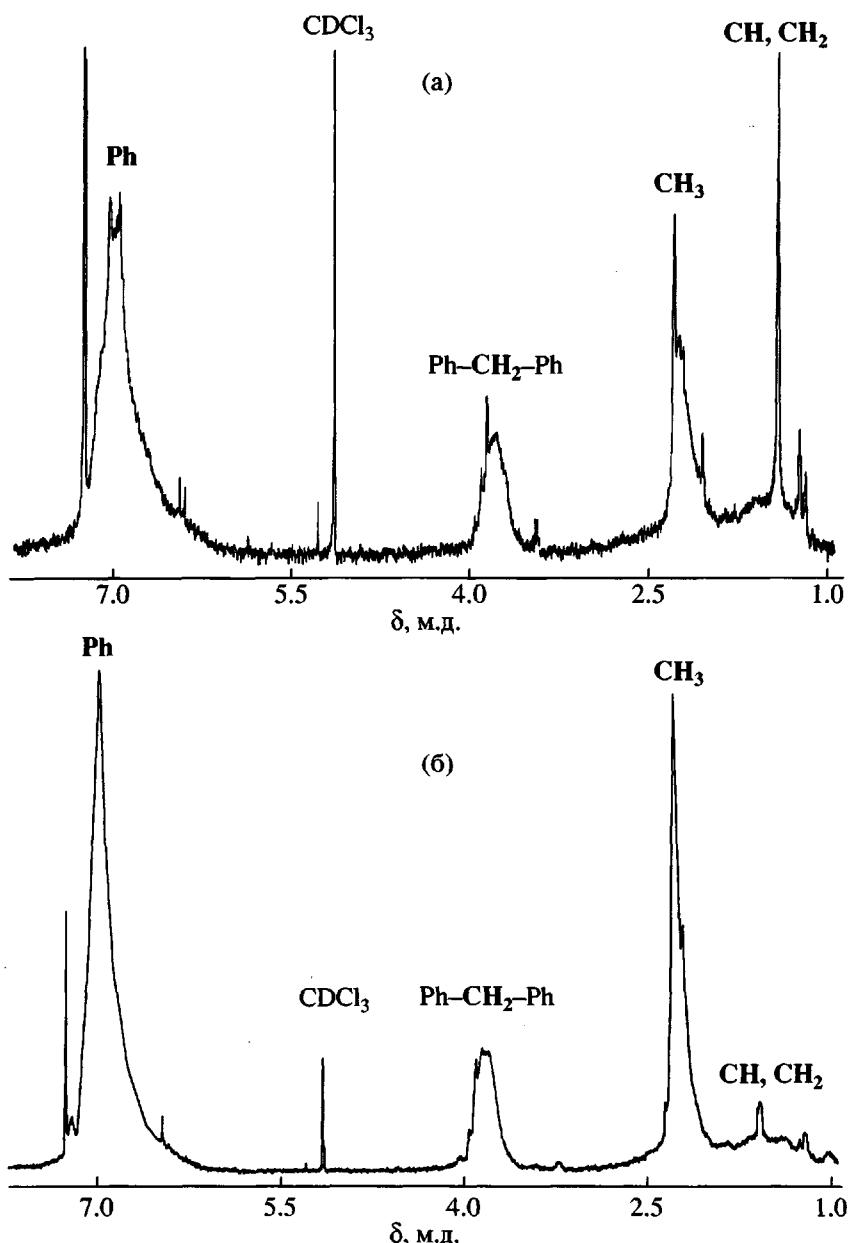


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H растворов ПВБХ в дейтерохлороформе. Условия полимеризации приведены в таблице (опыты 1 и 4). Инициаторы *v*-*tert*-BuLi- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (а) и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (б).

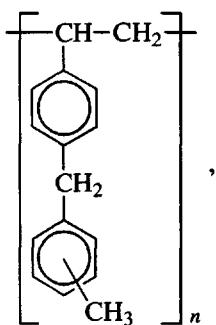
случае также часть ВБХ расходуется в реакции с инициирующей системой с образованием активного центра, содержащего связи Al-Cl.

Система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -ВБХ в соотношениях, близких к эквимольным, в смеси хлористого метилена и гептана была использована для инициирования катионной полимеризации изобутилена [25]. При этом требовалось незначительное содержание воды ($\text{Al} : \text{H}_2\text{O} = 800$).

ИК-спектры полимеров, полученных при полимеризации ВБХ под действием системы *v*-*tert*-

BuLi- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и одного $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а также ПВБХ, синтезированного по радикальному механизму, существенно различаются. В то время как спектр радикального полимера содержит интенсивную колебательную полосу связи C-Cl и полосу при 1265 cm^{-1} , относящуюся к маятниковым колебаниям *транс*- и *гош*-изомеров группы CH_2Cl [1, 26], в спектрах полимеров, полученных с инициаторами, содержащими алкилы алюминия, эти полосы отсутствуют. Вероятно, в данном случае наряду с полимеризацией по двойной связи ВБХ протекает реакция алкилирования толуола по

Фриделю–Крафтсу, в результате которой атом хлора замещается на метилфенильный радикал с образованием полимера, имеющего структуру



что подтверждается данными ПМР. В спектрах ПМР полимеров, полученных при полимеризации ВБХ под действием системы *втор*-BuLi-Al(C₂H₅)₃ и одного Al(C₂H₅)₃ (рис. 3) содержатся сигналы групп CH и CH₂ основной цепи при $\delta = 1.3\text{--}1.5$ м.д., группы CH₃ в области $\delta = 2.23\text{--}2.36$ м.д., протонов ароматического кольца при $\delta = 7.0$ м.д. и протонов при $\delta = 3.81$, характерных для группы CH₂, расположенной между двумя ароматическими кольцами [27]. В работе [28] показано, что бензилхлорид в присутствии AlCl(C₂H₅)₂ подвергается самоконденсации с образованием полимера, имеющего структуру $-\text{[PhCH}_2\text{]}_n-$. Спектр ПМР этого полимера содержит только два сигнала: протонов ароматического кольца при $\delta = 7.05$ м.д. и группы CH₂ при $\delta = 3.80$ м.д.

Как и в ИК-спектрах, в ПМР-спектрах ПВБХ, полученного с инициаторами, содержащими алюминий, нет указаний на присутствие в полимере группы CH₂Cl. Сигнал группы PhCH₂Cl при $\delta = 4.50$ м.д. отсутствует [27]. Отношения интенсивностей сигналов также соответствуют предполагаемой структуре.

Замена атома хлора в полимере на метилфенильный радикал должна привести к увеличению ММ и соответствующему росту наблюдаемого выхода полимера до 137%. Действительно, как видно из таблицы, выход полимера превышает 100%.

Проводили также полимеризацию ВБХ под действием инициирующей системы *втор*-BuLi-Zn(C₂H₅)₂. При этом были получены высокомолекулярные полимеры с очень широким ММР, содержащие 77% атомов хлора исходного мономера

(таблица). Так как соединения цинка – не столь активные катализаторы Фриделя–Крафтса, замещение хлора, вероятно, протекает медленнее; чем в случае инициаторов на основе производных алюминия. При полимеризации ВБХ под действием одного Zn(C₂H₅)₂ образуются олигомеры ВБХ, содержащие весь хлор исходного мономера.

Как уже упоминалось, при использовании одного Al(C₂H₅)₃ также получаются олигомеры ВБХ. Тот факт, что введение в систему BuLi приводит к резкому увеличению M_w полученных полимеров, свидетельствует об участии в этом случае инициаторов, содержащих LiCl, который образуется при реакции между BuLi и ВБХ в самом начале реакции. По-видимому, при использовании таких комплексов в качестве инициаторов полимеризации снижается роль реакций ограничения цепи по сравнению с процессами катионной полимеризации под действием алкильных производных алюминия и цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Camps M., Chatzopoulos M., Camps J.-M., Monthéard J.P. // J. Macromol. Sci. C. 1988. V. 27. № 3. P. 515.
2. Monthéard J.P., Jegat C., Camps M. // J. Macromol. Sci. C. 1999. V. 39. № 1. P. 135.
3. Kazmaier P.M., Daimon K., Georges M.K., Hamer G.K., Virgin R.P.N. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2228.
4. Gaynor S.G., Edelman S., Matyjascevski K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 1079.
5. Weimer M.W., Fréchet J.M., Gitsov I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 6. P. 955.
6. Zhang X., Chen Y., Gong A., Chen C., Xi F. // Polym. Int. 1999. V. 48. P. 896.
7. Бабаханов Г.А., Джалилов А.Т., Ашаров М.А., Каримова А.М. // Докл. АН УзССР. 1983. № 3. С. 41.
8. Бабаханов Г.А., Джалилов А.Т., Каримова А.М. // Докл. АН УзССР. 1983. № 2. С. 34.
9. Heublein G., Hallpap P., Adler P. // Faserforsh. Textiltech. 1978. V. 29. № 7. P. 441.
10. Karraoka S., Eika Y., Savamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1778.
11. Taxi M., Tardi M., Polton A., Sigwalt P. // Eur. Polym. J. 1986. V. 22. № 6. P. 451.

12. Kockelbergh G., Smets G. // J. Polym. Sci. 1958. V. 33. № 126. P. 227.
13. Asami R., Takaki M., Hanahata H. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 628.
14. Литвиненко Г.И., Арест-Якубович А.А. // Сб. тр. 13 Междунар. конф. "Математические методы в технике и технологии". СПб., 2003. Т. 3. С. 24.
15. Desbois P., Fontanille M., Deffieux A., Warzelhan V., Schade C. // Macromol. Symp. 2000. V. 157. № 1. P. 151.
16. Desbois P., Fontanille M., Deffieux A., Warzelhan V., Lätsch C., Schade C. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 3. P. 621.
17. Ménoret S., Carlotti S., Fontanille M., Deffieux A., Desbois P., Schade C., Schrepp W., Warzelhan V. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 16. P. 3219.
18. Deffieux A., Ménoret S., Carlotti S., Fontanille M., Desbois P., Schade C. // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 5–6. P. 862.
19. Wittig G. // Quart. Rev. 1966. V. 20. № 2. P. 191.
20. Jordin D.O., Treloar F.E. // J. Chem. Soc. 1961. № 2. P. 729.
21. Матизон А. // Катионная полимеризация / Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1966. С. 206.
22. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978.
23. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
24. Hanazaki J., Nagakura S. // Tetrahedron 1965. V. 21. № 9. P. 2441.
25. Nuyken O., Grubber F., Pask S.D., Riederer A., Walter M. // Macromol. Chem. 1993. V. 194. № 12. P. 3415.
26. Применение спектроскопии в химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
27. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия. 1985. С. 78.
28. Kennedy J. P., Isaacson R. B. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1966. V. 7. № 2. P. 419.

Polymerization of *p*-Vinyl Benzyl Chloride Initiated by Alkyl Derivatives of I–III Group Metals

N. I. Pakuro, A. A. Arrest-Yakubovich, E. I. Akhmet'eva, and E. D. Rogozhkina

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

Abstract—The polymerization of *p*-vinyl benzyl chloride in toluene in the presence of complex initiators *sec*-C₄H₉Li–AlR₃ and *sec*-C₄H₉Li–Zn(C₂H₅)₂ and individual compounds AlR₃ and Zn(C₂H₅)₂ was studied. In the case of aluminum-based initiators, the alkylation of toluene via the Friedel–Crafts reaction proceeded concurrently with cationic polymerization. The alkylation led to the substitution of chlorine atoms of the monomer and the polymer by phenyl methyl radicals and formation of a polymer $-\text{[CH}(\text{PhCH}_2\text{PhCH}_3)\text{CH}_2]_n-$. High-molecular-mass products with a wide molecular mass distribution were prepared. When the *sec*-C₄H₉Li–Zn(C₂H₅)₂ system was used as an initiator, almost all of chlorine of the parent monomer was contained in the polymer. The polymerization of *p*-vinyl benzyl chloride in the presence of individual AlR₃ or Zn(C₂H₅)₂ yielded oligomers.