

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3.

1978

УДК 541.64 : 546.711

ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ ХЕЛАТАМИ МАРГАНЦА(III), СОДЕРЖАЩИМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ ЛИГАНДЫ

Пушкирева Л. И., Белогородская К. В., Николаев А. Ф.

Исследованы кинетические закономерности полимеризации винильных мономеров в присутствии бис-(ацетилацетонато)карбоксилатов марганца (III), представленных уравнениями. На основании полученных результатов предложен механизм процесса инициирования, существенная роль в котором принадлежит полярному переходному состоянию, и высказано предположение о природе селективного действия по отношению к мономерам различного строения. Показано, что молекулярная масса увеличивается с глубиной конверсии в связи с участием двойных связей лиганда инициатора в процессе роста.

В настоящее время большое число работ посвящено участию хелатных комплексов металлов в радикальной полимеризации [1–5]. Было установлено, что хелатные производные *трикс*-ацетилацетоната Mn (III) (ТАМ) и насыщенных карбоновых кислот по своей инициирующей активности в реакции полимеризации метилметакрилата (ММА) и винилацетата (ВА) значительно активнее обычных радикальных инициаторов [6, 7]. Нами синтезированы новые хелаты на основе ТАМ и ненасыщенных карбоновых кислот (акриловой, метакриловой, кротоновой и малеиновой) [8]. Показано, что они являются активными инициаторами в реакциях полимеризации MMA и стирола. Особенностью полученных бис-(ацетилацетонато)карбоксилатов Mn (III) (БААМ) является их термическое разложение, сопровождающееся отщеплением карбоксилатного лиганда. Ранее было показано, что карбоксилаты на основе насыщенных кислот и ТАМ разлагаются с отщеплением ацетилацетонового лиганда [9]. Изменение структуры хелатов введением ненасыщенных лигандов влияет не только на их активность в инициировании, но и приводит к появлению селективности по отношению к мономерам разного строения.

Настоящее исследование посвящено установлению кинетических закономерностей полимеризации винильных мономеров под влиянием БААМ.

Стирол, MMA и используемые растворители предварительно подвергали сушке по известным методикам и очистке ректификацией [10–12]. Распад инициатора в этилбензоле и этилацетате изучали в атмосфере аргона. Содержание Mn(III) в реакционной среде определяли иодометрическим титрованием [13]. Константу скорости разложения вычисляли по уравнению первого порядка для необратимых реакций [14]. Кинетику полимеризации мономеров изучали дилатометрическим методом в массе в атмосфере аргона по методике [15]. Изменение основных кинетических закономерностей процесса полимеризации изучали в начальном периоде (до 10% конверсии). Порядок реакции по мономеру определяли при 90°, заменяя стирол до постоянного объема этилбензолом, а MMA этилацетатом при 60°.

Зависимости конверсии мономера от времени показывают, что полимеризация MMA протекает с практически постоянной скоростью до высоких конверсий (70–80%), достигая в последующем полного превращения (рис. 1). Полимеризация стирола характеризуется существенным замед-

лением скорости процесса при повышенных конверсиях ($>40\%$), тогда как в присутствии ТАМ подобный эффект не наблюдается [16]. Для оценки влияния природы инициатора на предельный выход стирола были привлечены данные по термическому разложению БААМ и ТАМ в растворителях, моделирующих мономеры. Данные таблицы показывают, что значения скорости распада в этилбензоле для БААМ в 5 раз превышают таковые для ТАМ. Известно, что с увеличением скорости распада инициатора полимеризация протекает с большей начальной скоростью, но и быстрее заканчивается, так что предельный выход снижается [17].

Найденный порядок скорости полимеризации по инициатору близок к 0,5 (рис. 2, а), что подтверждает свободнорадикальный характер процесса.

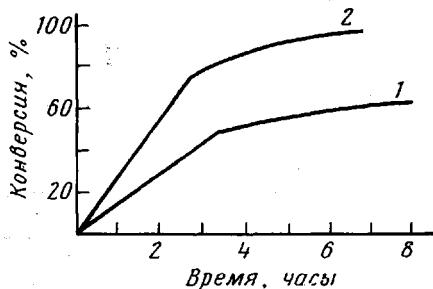


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика полимеризации стирола при 80° (1) и MMA при 70° (2) в присутствии БААМ (0,01 моль/л)

Рис. 2. Зависимость $\lg v$ от $\lg [I]$ (а) и $\lg [M]$ (б); 1 — стирол при 90° , 2 — MMA при 60°

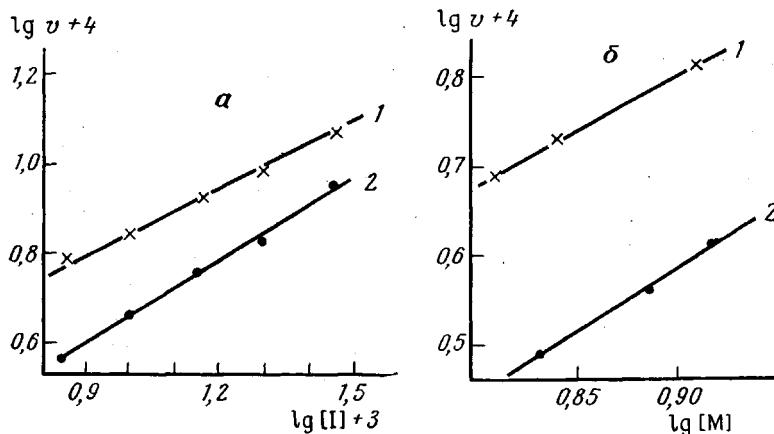


Рис. 2

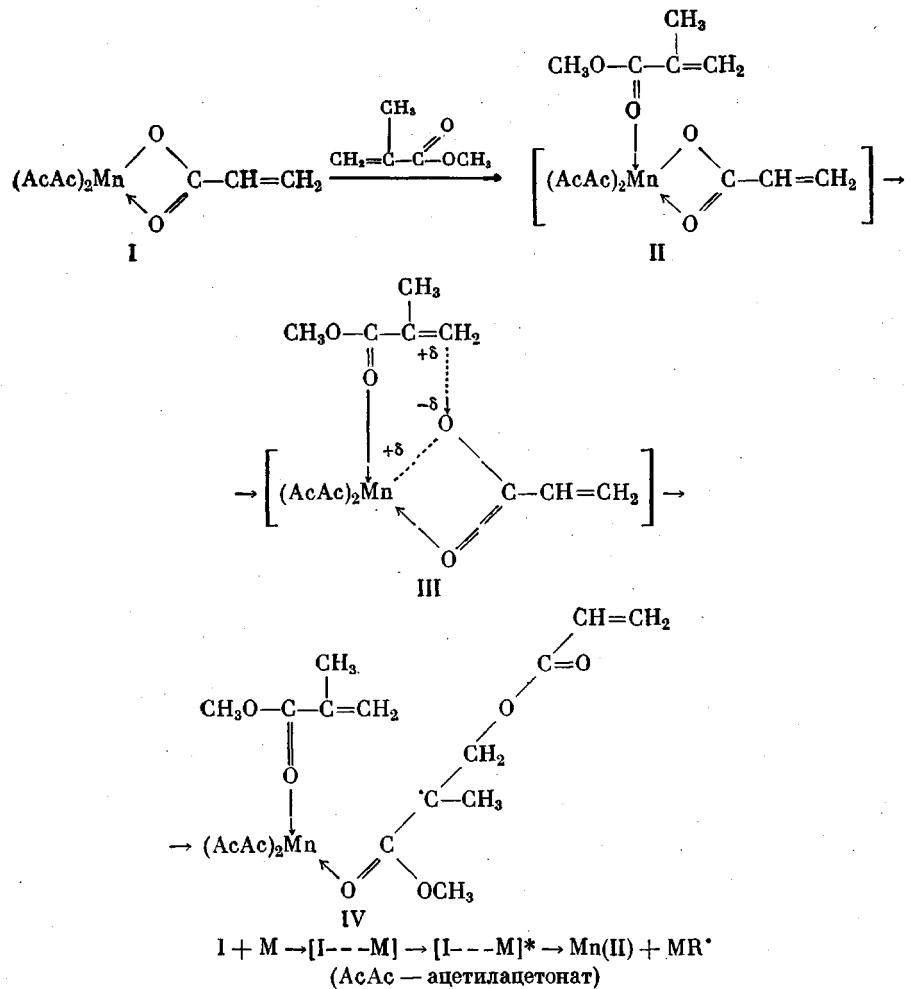
Порядок реакции по мономеру, равный 1,35 для стирола и 1,50 для MMA (рис. 2, б), отличен от единицы. Такое отклонение от обычных закономерностей свободнорадикальной полимеризации является отличительной особенностью протекания процесса под влиянием ацетилацетонатов металлов [1, 4, 6] и связано с участием мономеров в стадии инициирования. Исходя из экспериментальных данных, общее уравнение скорости процесса полимеризации описывается уравнениями

$$v_{90^\circ} = 4,0 \cdot 10^{-4} [\text{БААМ}]^{0,5} [\text{Ст}]^{1,35}$$

$$v_{60^\circ} = 2,4 \cdot 10^{-4} [\text{БААМ}]^{0,58} [\text{ММА}]^{1,50}$$

Кинетические исследования процессов полимеризации мономеров в массе под влиянием БААМ, представленные на рис. 3, показывают, что скорость процесса в значительной степени определяется природой мономера и изменяется в ряду: акрилонитрил $>$ бутилакрилат $>$ MMA $>$ стирол \gg винилацетат. Полученные экспериментальные данные отличны от ряда активностей мономеров в присутствии ТАМ и карбоксилатов на основе насыщенных кислот и могут быть объяснены из особенностей разложе-

ния БААМ с отщеплением карбоксилатного лиганда. Вероятно, разрыву металл-кислородной связи предшествует полярное переходное состояние, которое способствует более легкому присоединению мономеров с высокой электроноакцепторной способностью (акрилонитрил, бутилакрилат, ММА). Избыток электронной плотности на двойной связи у винилацетата является причиной очень низкой скорости его полимеризации в присутствии исследуемого инициатора. В случае полимеризации стирола решающую роль играет высокий фактор поляризуемости (1,26) за счет сопряжения в мономере. Кинетические данные позволяют нам предположить следующую схему инициирования полимеризации в присутствии БААМ:



Особенностью механизма является стадия координации мономера II и последующего взаимодействия внутри комплекса III, которое реализуется только при определенном строении мономера. Именно эта стадия III ответственна за селективное поведение хелата. Наши предположения согласуются с данными Бемфорда [18] о природе селективного действия трифторацетилацетоната Mn(II) в реакции полимеризации. Одновременно была высказана возможность направленного воздействия на хелат для получения подобного эффекта.

Двойные связи, входящие в состав лиганды инициатора, начиная полимерную цепь, могут оказать существенное влияние на свойства продукта. В частности, участвуя во взаимодействии с мономером, радикалом или растущей цепью, они должны вызвать увеличение молекулярной массы с

**Кинетические параметры полимеризации ММА и стирола и реакции термического разложения БААМ и ТАМ в этилацетате и этилбензole
([I]=0,01 моль/л)**

| Инициатор | $T, ^\circ\text{C}$ | $v \cdot 10^4,$ моль/л·сек | $k_{\text{разл}} \cdot 10^6,$ сек $^{-1}$ | $E_{\text{разл}},$ кДж/моль | Литература |
|--------------------------------------|---------------------|-------------------------------|--|--------------------------------|------------|
| М е т и л м е т а к р и л а т | | | | | |
| БААМ | 60 | 4,72 | 6,1 | 88,0 | [15] |
| | 70 | 7,90 | 12,1 | | |
| | 80 | 15,00 | 26,7 | | |
| ТАМ | 60 | — | 2,0 | 77,6 | [16] |
| | 70 | 1,8 | 4,9 | | |
| | 80 | — | 10,3 | | |
| С т и р о л | | | | | |
| БААМ | 70 | 1,50 | 4,3 | 97,6 | [16] |
| | 80 | 3,65 | 12,2 | | |
| | 90 | 6,75 | 31,3 | | |
| ТАМ | 80 | 1,74 | 3,83 | 100,6 | [16] |
| | 90 | 4,12 | 9,54 | | |

ростом конверсии. Протеканию подобных реакций, по-видимому, будут способствовать нарастание вязкости и снижение подвижности взаимодействующих частиц. Высказанное предположение получило экспериментальное подтверждение (рис. 4). Полученные результаты показывают,

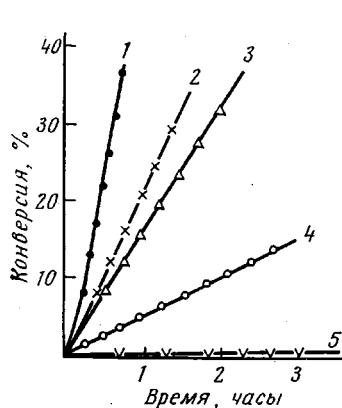


Рис. 3. Кинетика полимеризации акрилонитрила (1), бутилакрилата (2), ММА (3), стирола (4) и ВА (5) при 60 (1-3, 5) и 70° (4)

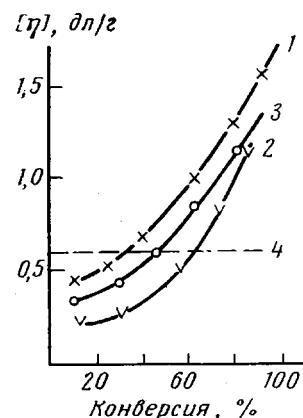


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости ПС (1, 2, 4) и ПММА (3) от конверсии; [БААМ], моль/л: 1, 3 - 0,01; 2 - 0,03, 4 - 0,01 моль/л ПБ

что молекулярная масса с ростом конверсии возрастает в 3–4 раза. Сопоставляя эти данные с известными результатами при использовании перекиси бензоила, можно сделать заключение, что роль двойных связей лиганда инициатора в процессе полимеризации проявляется не только на стадии инициирования, но и на стадии роста, вызывая значительное увеличение молекулярной массы полимеров.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
11 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *T. Otsu, N. Minamii, J. Nisikawa, J. Macromolec. Sci., A2, 905, 1968.*
2. *Machida Seischi, Takenaka Yoshiaki, Angew. Makromolek. Chem., 39, 59, 1974.*
3. *С. В. Салян, К. Н. Назар, Н. С. Бошияков, Сб. Промышленность синтетического каучука, 1975, № 12, стр. 7.*
4. *Kojima Kuniharu, Yoshikuni Masako, Ishizu Junichi, Umeda Shozo, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Industr. Chem., 1975, № 12, 2221.*
5. *В. З. Аниенкова, В. М. Аниенкова, Л. М. Добринина, Высокомолек. соед., Б17, 427, 1975.*
6. *А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. Г. Шибалович, Г. П. Старевская, Высокомолек. соед., Б13, 837, 1971.*
7. *К. В. Белогородская, В. Г. Шибалович, Г. И. Иванова, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б17, 370, 1975.*
8. *А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Л. И. Пушкирева, Е. Д. Андреева, Деп. ВИНИТИ, № 3103—75, 1975.*
9. *А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. Г. Шибалович, Е. Д. Андреева, Л. В. Богданова, М. В. Виноградов, Ж. прикл. химии, 46, 2718, 1973.*
10. *П. Вацлик, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.*
11. *Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.*
12. *A. Vaysberg, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.*
13. *C. A. Шапиро, Я. А. Гуревич, Аналитическая химия, «Высшая школа», 1963, стр. 883.*
14. *Л. В. Яцимирский, Химические методы анализа, Госхимиздат, 1963.*
15. *А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, О. А. Громова, Г. М. Евстафьева, Химия и химич. технология, 15, 1383, 1972.*
16. *Л. И. Гинзбург, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1974.*
17. *А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетические методы в синтезе полимеров, «Химия», 1973, стр. 65.*
18. *C. H. Bamford, D. J. Lind, Proc. Roy. Soc., A302, 145, 1968.*

INITIATION OF POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS BY MANGANESE (III) CHELATES CONTAINING UNSATURATED CARBOXYLIC LIGANDS

Pushkareva L. I., Belogorodskaya K. V., Ntkolaev A. F.

Summary

The polymerization kinetics of vinyl monomers in the presence of manganese (III) *bis*-(acetylacetonato)carboxylates have been studied. A mechanism of the initiation process is proposed in which an important role is attributed to the polar transition state. Some suggestions are made regarding the selective action of catalyst with respect to monomers of different structure. It is shown that the molecular mass increases with the conversion degree due to participation of double bonds of ligands in the chain growth process.