

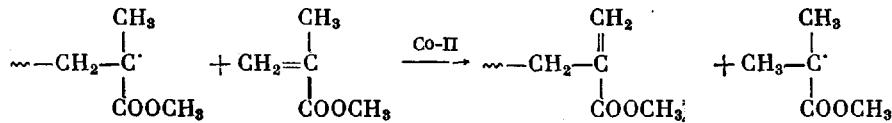
УДК 541(64+128):547.538.181

КАТАЛИЗ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И СТРОЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ
ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПОРФИРИНОВ

Смирнов Б. Р., Плотников В. Д., Озерковский Б. В.,
Рощупкин В. П., Ениколопян Н. С.

Исследована радикальная полимеризация стирола в присутствии кобальтового комплекса тетраметилового эфира гематопорфирина IX при 60°. В условиях эксперимента наблюдали эффект каталитической передачи цепи на мономер, однако примерно на порядок более слабый, чем в случае полимеризации метилметакрилата, и осложненный побочными процессами. На основании данных ИК-спектроскопии о структуре концевых групп олигомера, полученного в присутствии катализатора, сделано заключение, что при каталитической передачи цепи, как и в случае метилметакрилата, происходит перенос атома водорода от радикала к молекуле мономера. Изучение полос поглощения бензольных колец олигомеров стирола показало наличие электронно-колебательных взаимодействий между кольцами и позволило оценить степень полимеризации колебательного сегмента, равную 10.

Известно, что кобальтовые комплексы порфиринов (Со-II) — эффективные катализаторы передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) [1]. Исследование структуры концевых групп образующихся при этом олигомеров методом ЯМР'Н показало, что в процессе каталитической передачи цепи происходит перенос атома водорода с полимерного радикала на молекулу мономера по схеме [2]



Структура олигомеров MMA, полученных в присутствии Со-II, была изучена также методом ИК-спектроскопии [3]. При $\bar{P}_n \leq 10$ (\bar{P}_n — средненчененная степень полимеризации) структура олигомерной цепи отличалась от структуры высокомолекулярного MMA. В той же области степени полимеризации константа каталитической передачи цепи на мономер $C_n = k_n/k_p$ (k_n , k_p — константы скоростей реакций взаимодействия макро-радикала с Со-II и роста цепи) падает с уменьшением длины цепи, в то время как при более высоких степенях полимеризации C_n от длины цепи не зависит [4].

До настоящего времени явление каталитической передачи цепи было изучено лишь на примере единственного мономера — MMA. Принципиальный интерес представляют вопросы, является ли это явление специфическим для одного мономера MMA или же оно может наблюдаться и при полимеризации других виниловых мономеров. Мы показали, что это происходит и при полимеризации стирола в присутствии Со-II, хотя эффект менее-

выражен, чем в случае ММА. В данной работе представлены результаты комплексного исследования кинетики полимеризации стирола в присутствии Со-П, продуктов полимеризации и структуры образующихся олигомеров методом ИК-спектроскопии.

Мономер, ДАК (инициатор) и растворители (бензол, толуол) были очищены по стандартным методикам, принятым в радикальной полимеризации. Синтез и очистка катализатора передачи цепи — кобальтового комплекса тетраметилового эфира гематопорфирина IX описаны ранее [5]. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, вакуумированных до 0,133 Па при 60°. Скорость и глубину полимеризации определяли с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК-1-1. По достижении заданной конверсии образцы растворяли в толуоле и очищали от катализатора добавлением сорбента — силикагеля КСК, после чего растворитель и непрореагировавший мономер удаляли вакуумированием при 0,133 Па. Молекулярную массу определяли на гель-хроматографе «Waters-200». Образцы для съемки ИК-спектров готовили в виде пленок на пластинах КВг, съемку спектров проводили на ИК-спектрометре UR-20.

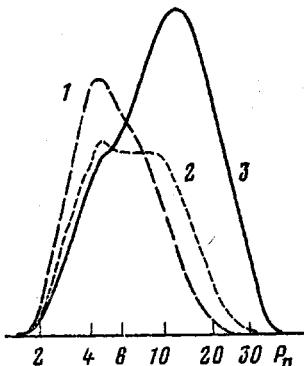


Рис. 1

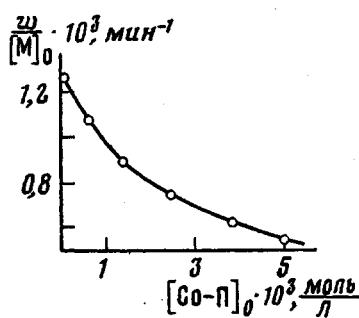


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы олигомеров стирола, полученных в бензоле (1, 2) и в масце (3) в присутствии порфирина кобальта: $[M]_0=21,2$ (1), 45,5 (2), 100% (3); $[Co-P]_0=2,65 \cdot 10^{-3}$ (1), $5,3 \cdot 10^{-3}$ (2), $1,21 \cdot 10^{-2}$ моль/л (3); $P_n=4,7$ (1), 5,5 (2), 7,5 (3)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации стирола в масце от концентрации порфирина кобальта при концентрации инициатора $DAK=5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и температуре 60°

Влияние Со-П на молекулярную массу. При полимеризации стирола в присутствии Со-П мы наблюдали эффект снижения ММ полимера, не столь ярко выраженный, как при полимеризации ММА, но значительно превосходящий эффект от введения обычных передатчиков цепи. Продукты полимеризации имеют бимодальное ММР, что хорошо видно на их гель-хроматограммах, представленных на рис. 1. При введении растворителя в полимеризат (соотношение концентраций Со-П и стирола, а также скорость инициирования при этом сохранялись постоянными) происходит перераспределение мод за счет увеличения доли низкомолекулярной фракции. Зависимость среднечисленной степени полимеризации (расчетанной без учета бимодальности распределения) от концентрации Со-П и мономера описывается эмпирическим уравнением

$$\bar{P}_n^{-1} = \bar{P}_{n0}^{-1} + C_n [Co-P]_0 [M]^{-1,28},$$

где \bar{P}_n , \bar{P}_{n0} — среднечисленная степень полимеризации в присутствии Со-П и без него; $[Co-P]_0$, $[M]$ — начальные концентрации Со-П и стирола соответственно; C_n — эмпирическая константа. Можно видеть, что оно отличается от известного уравнения Майо более высоким порядком по мономеру. Рассчитанная по этому уравнению величина $C_n=3 \cdot 10^2$ (моль \cdot л $^{-1}$) 0,28 .

Доказательство катализитического механизма передачи цепи. Несмотря на несколько меньший, чем в случае полимеризации ММА, эффект сниже-

ния ММ, ограничение длины цепи при полимеризации стирола происходит по катализитическому механизму. Число актов ограничения цепи на одну молекулу Со-П или кратность использования катализатора ε можно рассчитать из соотношения

$$\varepsilon = \Delta [M] (\bar{P}_n^{-1} - \bar{P}_{n_0}^{-1}) / [Co-II]_0,$$

где $\Delta [M]$ — концентрация заполимеризовавшегося мономера, а множитель $\Delta [M] (\bar{P}_n^{-1} - \bar{P}_{n_0}^{-1})$ характеризует концентрацию дополнительно образовавшихся в присутствии Со-П концов цепей. Расчет показывает, что при полимеризации в блоке на 10%-ной конверсии при $[Co-II]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $\varepsilon = 16$, а в 15%-ном бензольном растворе при $[Co-II]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, $\varepsilon = 27$. Хотя величины ε существенно меньше, чем в случае MMA [1], где они в аналогичных условиях имеют величину порядка 300, тем не менее катализитический характер процесса не вызывает сомнений.

Состояние катализатора. При полимеризации как в блоке, так и в бензольных растворах, содержащих не менее 15% стирола, спектр поглощения в видимой области введенного в полимеризат катализатора оставался неизменным на протяжении всего процесса полимеризации, как и в случае полимеризации MMA [1]. Однако в более разбавленных растворах на глубоких стадиях полимеризации происходит изменение окраски катализатора, при этом в спектре поглощения появляется широкая полоса поглощения в области 620 нм, характерная для хлоринов — порфириноподобных соединений с нарушенной системой сопряжения [6]. Во всех случаях катализатор или продукты его превращения не связываются олигомерами стирола. Последние могут быть полностью очищены от окрашенных продуктов сорбцией на силикагеле КСК из бензольного раствора.

Кинетические закономерности. Начальная скорость полимеризации стирола в присутствии Со-П снижается более существенно, чем при полимеризации MMA (рис. 2). При $[Co-II]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л коэффициент ингибирования $\gamma = 0,44$, в то время как для MMA при тех же условиях $\gamma = 0,82$ [5]. Обработка зависимости коэффициента ингибирования от концентрации катализатора в координатах $[Co-II]_0 \gamma^2 / (1 - \gamma^2) - \gamma$, принятых для исследования ингибированной полимеризации [7], дает линейную анаморфозу (рис. 3). Из наклона анаморфозы была рассчитана константа скорости ингибирования $k_i = 2,4 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (при расчетах было принято значение константы скорости обрыва цепи $k_t = 1,1 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [8] и распада инициатора $k_a = 0,8 \cdot 10^{-5}$ ·с⁻¹ [9], концентрация инициатора $5,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Полученная константа скорости ингибирования значительно выше, чем константа скорости роста цепи (176 л·моль⁻¹·с⁻¹ [8]), и Со-П следует рассматривать как «сильный» ингибитор полимеризации стирола. Тем не менее ингибирующее действие Со-П не исчерпывается в «период индукции». Замедление наблюдали на всем протяжении процесса полимеризации, что позволяет предположить катализитический механизм обрыва цепи. Не равное нулю отсечение по оси ординат на анаморфозе (рис. 3) свидетельствует о протекании процесса регенерации цепи [7]. Начальная скорость полимеризации при $[Co-II]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л имеет первый порядок по концентрации инициатора (рис. 4), что опять-таки подтверждает вывод о линейном обрыве кинетических цепей с участием Со-П.

Строение концевых групп олигомеров. На рис. 5 представлены ИК-спектры олигомеров стирола с различной среднечисленной степенью полимеризации. Из сравнения этих спектров видно, что по мере увеличения средней длины цепи олигомеров происходит уменьшение интенсивности полос поглощения 2967, 2871, 1650, 1012, 965, 745 см⁻¹. Зависимость оптической плотности полос 2967, 2871, 1650 и 965 см⁻¹ от обратной степени полимеризации для олигомеров, полученных как в массе, так и в растворе толуола, имеет линейный характер. На рис. 6 для примера приведены такие зависимости для полос 965 и 2967 см⁻¹. Эти данные свиде-

тельствуют о том, что указанные полосы обусловлены колебаниями концевых групп олигомерных цепей.

Согласно лит. данным [10], нами сделано следующее отнесение полос поглощения: полосы 2967 и 2871 см^{-1} отнесены соответственно к валентным антисимметричным и симметричным колебаниям CH_3 -групп; полосы при 1650 и 965 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ и к внеплоскостным деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в транс-положении при дизамешенной двойной связи $\text{R}_1\text{HC}=\text{CHR}_2$ соответственно. Представляется наиболее вероятным, что эти полосы связаны с присутствием концевых групп $-\text{CH}=\text{CHPh}$. О наличии таких групп свидетель-

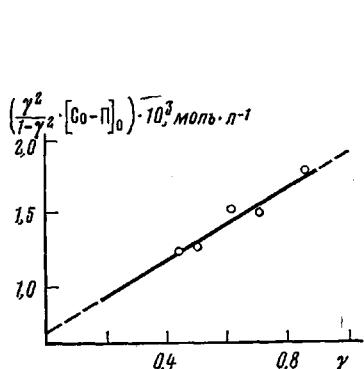


Рис. 3

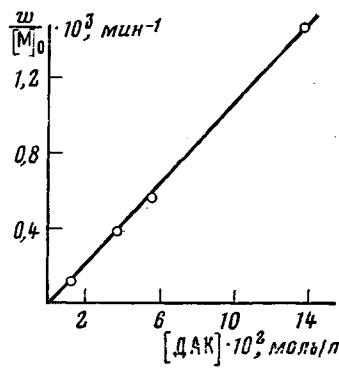


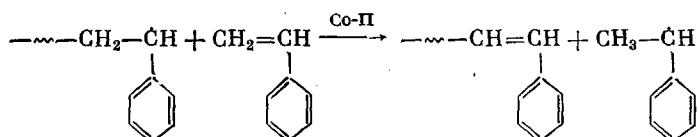
Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\left(\frac{\gamma^2}{1-\gamma^2} [Co-II]_0 \right)$ от γ при полимеризации стирола

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации стирола в массе от начальной концентрации инициатора при начальной концентрации перфтори-кобальта $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и температуре 60°

ствует и картина спектра в области 700–800 см⁻¹. Наряду с характерной для ПС полосой 760 см⁻¹, соответствующей деформационным колебаниям связей С–Н алкилзамещенного бензольного кольца [11], в спектрах олигомеров присутствует также полоса 745 см⁻¹, характерная для колебаний бензольных колец с заместителем –НС=СН–. Подтверждением сделанного отнесения полос является исчезновение поглощения в области 745, 965 и 1650 см⁻¹ в спектрах олигомеров, окисленных в процессе озонирования или при длительном контакте с воздухом. В спектрах продуктов окисления олигомеров стирола появляются интенсивные полосы поглощения 1715 и 1740 см⁻¹, характерные для валентных колебаний групп С=О (рис. 7).

Таким образом, приведенные спектральные данные о наличии двух видов концевых групп $\sim \text{CH}_3$ и $\sim \text{CH}=\text{CHPh}$ свидетельствуют о том, что взаимодействие олигомерных радикалов стирола с молекулами мономера при участии порфирина кобальта происходит, как и в случае полимеризации MMA, путем отрыва атома водорода от предпоследнего углеродного атома радикала с переносом его на мономер и дальнейшим ростом вновь образовавшегося радикала.



Наличие полосы 2235 см^{-1} в спектрах олигомеров свидетельствует также о существовании концевых цианизопропильных групп, образующихся

при инициировании реакции. Измерение относительных интенсивностей полос симметричного колебания групп CH_3 (2871 см^{-1}) и групп $-\text{C}\equiv\text{N}$ (2235 см^{-1}) показало, что в спектрах олигомеров стирола при 70%-ной конверсии в толуоле отношение $D_{\text{CH}_3}/D_{\text{CN}}$ увеличивается в ~11 раз по сравнению с отношением этих же полос в инициаторе ДАК. Это соотношение дает возможность независимо оценить кратность использования катализатора. Принимая во внимание, что концы цепей, образовавшихся при катализитической передаче цепи, содержат одну группу CH_3 , а концы, образовавшиеся при инициировании цепи, одну CN - и две CH_3 -группы, полу-

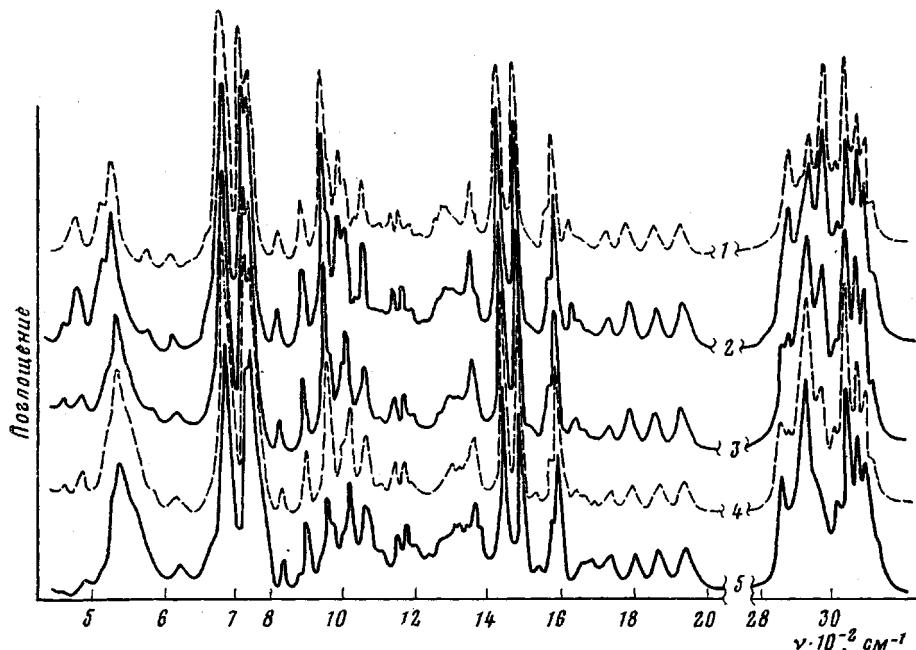


Рис. 5. ИК-спектры олигомеров стирола со средней степенью полимеризации 3 (1), 4 (2), 8 (3), 10 (4) и 16 (5). Олигомеры получены в растворе (1, 4) и в массе (2, 3, 5)

шим следующее выражение для кратности использования катализатора:

$$\epsilon = (\Delta[\text{I}]/[\text{Co-II}_0]) \{ ([\text{CH}_3]/[\text{CN}]) - 2 \},$$

где $\Delta[\text{I}]$ — количество распавшегося за время полимеризации инициатора. Подставляя величины $\Delta[\text{I}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Co-II}_0]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и принимая, что коэффициенты экстинкций для групп CH_3 и CN в инициаторе и олигомере одинаковые, получим для данного опыта $\epsilon \approx 190$. Этот результат согласуется с оценкой по данным измерения ММ, если принять во внимание, что кратность использования катализатора возрастает примерно пропорционально конверсии.

Следует отметить, что в спектрах олигомеров стирола в области колебаний концевых нитрильных групп наряду с полосой при 2235 см^{-1} , отнесенной к колебаниям групп типа $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdots$, образующихся при инициировании цепей цианизопропильными радикалами, наблюдается полоса поглощения 2220 см^{-1} (рис. 8). Такие частоты характерны для колебаний нитрильных групп в соединениях $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{N} \swarrow$ [12]. Появление таких групп может быть обусловлено несимметричным распадом молекулы ДАК [13] с образованием олигомеров с концевыми группами $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-$ или внутриклеточной рекомбинацией цианизопропильных радикалов с образованием кетенимина $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{N}=$

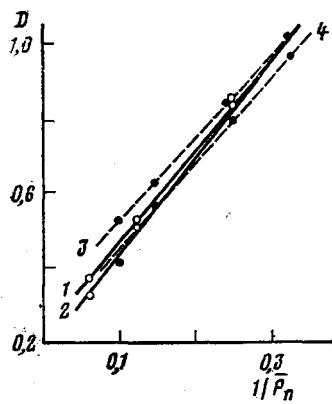


Рис. 6

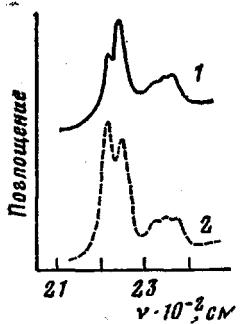


Рис. 8

Рис. 6. Зависимость оптической плотности полос 965 см^{-1} (1, 3) и 2967 см^{-1} (2, 4) от обратной степени полимеризации. Олигомеры получены в массе (1, 2) и в толуольном растворе (3, 4)

Рис. 7. ИК-спектры исходного олигомера стирола $\bar{P}_n=8$ (1), окисленного озоном (2) и на воздухе (3)

Рис. 8. ИК-спектры олигомеров стирола, полученных в массе (1) и в растворе (2), в области поглощения групп ($-\text{C}\equiv\text{N}$)

$=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Поскольку интенсивность этой полосы обратно пропорциональна содержанию стирола в растворе, можно заключить, что механизм распада ДАК чувствителен к структуре клетки, которая определяется отношением концентраций мономера и растворителя.

Взаимодействие бензольных колец в олигомерах стирола. Наличие широкого набора низкомолекулярных олигомеров стирола позволило исследовать зависимость взаимодействия мономерных звеньев от длины цепи $(-\text{CH}_2-\text{CHPh}-)_n$ и экспериментально оценить величину колебательного сегмента ПС, т. е. ту степень полимеризации, вачиная с которой частоты и интенсивности полос поглощения не зависят от \bar{P}_n . Анализу колебательного спектра высокомолекулярного ПС посвящен ряд экспериментальных и теоретических работ [11, 14]. В этих работах отмечалось, что спектр ПС практически совпадает со спектром алкилзамещенного бензола и может быть вычислен в предположении о полной локализации колебаний внутри мономерного звена. Данные, полученные в настоящей работе, также свидетельствуют о том, что частоты колебаний скелета основной цепи в спектре олигомера со степенью полимеризации $\bar{P}_n=2-3$ имеют те же значения, что и в спектре высокомолекулярного полимера. На основании этих данных можно было бы заключить, что колебательный сегмент полистирольной цепи равен мономерному звену.

Однако сравнение спектров олигомеров показывает, что характеристики колебаний бензольных колец при 520 , 560 и 1027 см^{-1} существенно зависят от степени полимеризации \bar{P}_n . Согласно результатам теоретиче-

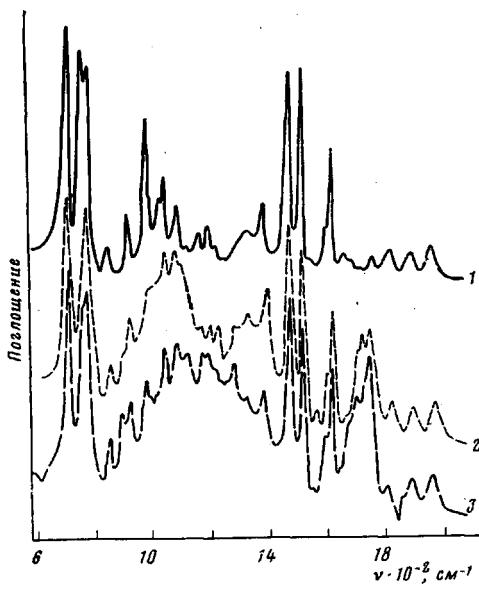


Рис. 7

ского расчета колебаний [14], полоса 520 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям углов С—С—С кольца. В экспериментальном спектре высокомолекулярного ПС слабая широкая полоса с максимумом при ~520 см⁻¹ перекрывается интенсивной полосой 540 см⁻¹, которую и отождествляют с расчетной частотой.

Из рис. 5 видно, что в спектрах олигомеров с малой степенью полимеризации хорошо разрешены обе полосы 520 и 540 см⁻¹. Однако с ростом длины цепи ширина полосы 520 см⁻¹ быстро увеличивается, а интенсивность в максимуме падает и уже при $\bar{P}_n=7-8$ полоса становится малоизвестной. Интенсивности полос двух других деформационных колебаний бензольного кольца при 560 и 1027 см⁻¹ с увеличением \bar{P}_n , напротив, возрастают, достигая постоянных значений при $\bar{P}_n \approx 10$. Изменение частоты обнаружено только для полосы в области 1300 см⁻¹, относящейся к смешанному колебанию углов С—С—Н в бензольном кольце и в главной цепи. Частота этого колебания плавно возрастает с увеличением степени полимеризации от 1304 ($\bar{P}_n=2-3$) до 1310 см⁻¹ ($\bar{P}_n=10$). Согласно расчету [14], в спектре ПС должна присутствовать полоса 473 см⁻¹, но экспериментально ее не наблюдали. Из рис. 5 видно, что в олигомерах стирола до $\bar{P}_n=17$ имеется полоса 487 см⁻¹, интенсивность которой уменьшается с ростом \bar{P}_n . Рассмотренные данные свидетельствуют о заметном взаимодействии бензольных колец в цепях (—CH₂—CHPh—)_n и позволяют определить длину колебательного сегмента величиной $n \approx 10$.

В результате проведенного исследования показано, что ММА не является единственным мономером, для которого возможна катализитическая передача цепи при радикальной полимеризации. То же явление обнаружено при полимеризации стирола, и можно надеяться, что в дальнейшем будут найдены катализаторы передачи цепи для других виниловых мономеров. Вместе с тем эта передача при полимеризации стирола является кинетически более сложным процессом, чем в случае ММА. Об этом свидетельствует нетривиальный порядок степени полимеризации по мономеру и бимодальное ММР.

Изучение строения концевых групп олигомеров, полученных в присутствии Со-П, показало, что, несмотря на кинетические различия, общее направление реакции каталитической передачи цепи при полимеризации стирола то же самое, что и в случае ММА, и брутто-механизм сводится к переносу атома водорода от макрорадикала к мономеру.

Обнаруженная зависимость энергии взаимодействия бензольных колец от числа мономерных звеньев, в принципе, может приводить к зависимости реакционной способности растущих олигомерных радикалов от степени полимеризации вплоть до $\bar{P}_n \approx 10$. Действительно, неспаренный электрон радикала участвует в сопряжении с π-электронами концевого бензольного кольца, а через него посредством электронно-колебательных взаимодействий с остальными кольцами цепи. Возможно, что это взаимодействие является фактором дополнительной стабилизации неспаренного электрона. В этом случае реакционная способность радикала будет зависеть от степени полимеризации, достигая постоянного значения при $\bar{P} \approx 10$. В этих же пределах можно ожидать зависимость теплоты полимеризации от длины цепи.

Опыт изучения структуры цепи олигомеров стирола (в данной работе) и ММА [2, 3] свидетельствует о том, что применение катализаторов передачи цепи на мономер позволяет осуществить исследования влияния степени полимеризации на строение макромолекул и открывает таким образом новые перспективы структурных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Б. Р., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Марченко А. П., Ениколопян Н. С. Катализ реакции передачи цепи на мономер в радикальной полимеризации.—Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 127.
2. Смирнов Б. Р., Морозова И. С., Марченко А. П., Маркевич М. А., Пущаева Л. М., Ениколопян Н. С. Механизм переноса атома водорода катализатором передачи

- на мономер при радикальной полимеризации метилметакрилата.— Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 3, с. 609.
3. Озерковский Б. В., Рощупкин В. П. Инфракрасные спектры и строение олигомеров метилметакрилата.— Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 157.
 4. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. Кинетическое исследование катализа передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации метилметакрилата.— Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1042.
 5. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Плотников В. Д., Кузаваев А. И., Ениколопян Н. С. Определение зависимой от степени полимеризации константы передачи цепи по данным молекулярно-массовых распределений.— Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1051.
 6. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьевич К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968.
 7. Смирнов Б. Р., Карапетян З. А. Основные уравнения и nomogramмы для решения обратной кинетической задачи при ингибировании радикальной полимеризации. В сб.: Карабеценные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 10.
 8. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. М.: Химия, 1965, с. 215.
 9. Денисов Е. Т. Константы скоростей гомолитических жидкокомплексных реакций. М.: Наука, 1971, с. 51.
 10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
 11. Лянг С., Кримм С. Инфракрасные спектры высокополимеров. Полистирол. В сб.: Физика полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 354.
 12. Шорыгин П. П., Рощупкин В. П., Хоменко А. Х. Закономерности взаимного влияния атомных групп, примыкающих к метиленовому мостику.— Докл. АН СССР, 1964, т. 159, № 2, с. 391.
 13. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
 14. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
26.VIII.1980

**CATALYSIS OF CHAIN TRANSFER AND STRUCTURE OF OLIGOMERS
FOR RADICAL STYRENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE
OF COBALT COMPLEXES OF PORFIRINES**

*Smirnov B. R., Plotnikov V. D., Ozerkovskii B. V.,
Roshchupkin V. P., Yenikolopyan N. S.*

S u m m a r y

The radical styrene polymerization in the presence of cobalt complex of tetramethyl ester of hemaporfirine IX at 60° has been studied. The catalytic chain transfer to monomer was observed being, however, one order weaker than for methyl methacrylate polymerization and complicated by side processes. The transfer of hydrogen atom from radical to monomer molecule (like methyl methacrylate case) in the process of catalytic chain transfer was concluded basing on the IR data about the structure of end groups of oligomer formed in the presence of catalyst. The study of absorption bands of benzene rings of styrene oligomers showed the existence of electron-vibrational interactions between rings and permitted to evaluate the polymerization degree of vibrational segment being equal to 10.