ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 5

УДК 541.64:542.952:547.29

О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ СИСТЕМАМИ ТРИСАЦЕТИЛАЦЕТОНАТ МАРГАНЦА(III) — КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Николаев А.Ф., Белогородская К.В., Кукушкина Н.П., Новиков В.Т.

Рассмотрен механизм образования первичных радикалов в системах трисацетилацетонат марганца(III) – карбоновая кислота в водной среде. В модельных условиях методами потенциометрии, УФ- и ЭПР-спектроскопии изучен процесс восстановления Mn(III) в Mn(II). При сравнении экспериментальных данных с результатами исследования полимеризации различных по активности мономеров установлено, что скорость образования, время жизни и инициирующая активность первичных радикалов зависят от природы карбоновой кислоты.

Трисацетилацетонат марганца (III) ($Mn(acac)_3$) — эффективный инициатор полимеризации винильных мономеров [1]. Инициирование при помощи этого соединения связывают с окислительно-восстановительной реакцией, приводящей к восстановлению Mn(III) до Mn(II) и образованию радикалов из лигандов или других восстановителей, находящихся в системе. Известно, что соединения Mn(III) особенно склонны к редокс-процессам в водной среде [2]. Даже в отсутствие восстановителей ион Mn(III) диспропорционирует по реакции

$$Mn(III)+2H_2O \rightarrow Mn(II)+\downarrow MnO_2+4H^+, \quad (1)$$

сопровождающейся выделением протонов.

При использовании соединений Mn(III) в качестве инициаторов полимеризации в водной среде необходимо применять регуляторы pH среды. Однако до настоящего времени нет четких представлений о процессе образования и характере возникающих радикалов.

Цель настоящей работы — изучение механизма инициирующего действия систем $Mn(acac)_3$ — карбоновые кислоты в водной среде на винильные мономеры. Для этого с помощью потенциометрии, УФ- и ЭПР-спектроскопии в модельных условиях был изучен процесс восстановления Mn(III) в Mn(II), а также образующиеся соединения и предложен механизм инициирования, подтвержденный результатами исследования полимеризации в водной среде различных по активности мономеров.

Из кислот были выбраны насыщенные моно- и дикарбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая), акриловая, бензойная и α-оксикислоты (винная, лимонная) марки х.ч., используемые без предварительной очистки. Промышленный $Mn(acac)_3$ (МОК-1, ТУ-6-09-3214-77) переосаждали из бензола в петролейный эфир и сушили при 293 К и 1,3 кПа. Стирол, винилацетат, метилметакрилат, 2-оксиэтилметакрилат, этилацетат подвергали очистке по известным методикам [3–5].

Взаимодействие $Mn(acac)_3$ с карбоновыми кислотами в водной среде при замене одного из используемых мономеров (винилацетата) на насыщенный аналог (этилацетат) проходило при 293 К при смешении этилацетата, в котором растворен $Mn(acac)_3$, с водой, содержащей соответствующую карбоновую кислоту. Концентрации компонентов, рассчитанные на воду, составляли 10^{-5} моль/л для $Mn(acac)_3$ и 10^{-3}–10^{-4} моль/л – для карбоновой кислоты. За процессом взаимодействия компонентов при смешении следили по изменению pH (pH-метр pH-340 со стеклянным электродом) и величины э.д.с. во времени (потенциометр постоянного тока Р 37-1 с платиновым электродом). Из рабочих растворов отбирали пробы для снятия УФ- и ЭПР-спектров. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-20. Спектры ЭПР проб, отобранных через определенные промежутки времени после смешения компо-

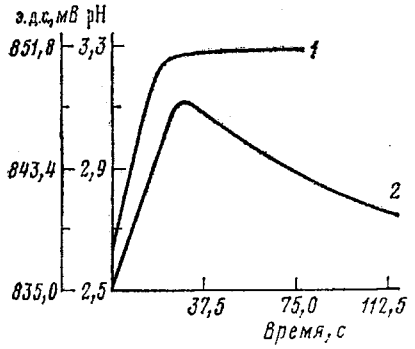

Рис. 1

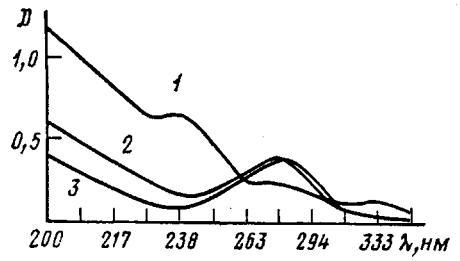

Рис. 2

Рис. 1. Изменение pH среды (*1*) и э.д.с. (*2*) в процессе смешения $Mn(acac)_2$ с уксусной кислотой в воде

Рис. 2. Электронные спектры поглощения: *1* – продукты реакции $Mn(acac)_3$ + уксусная кислота в воде в момент смешения; *2* – через 5 мин от начала смешения; *3* – продукты реакции $Mn(acac)_2$ + уксусная кислота в воде

нентов (5, 10, 60, 120 мин, 1 сутки), снимали на спектрометре РЭ 1307 при температуре жидкого азота (77 К). Параллельно отбирали пробы, используемые для инициирования полимеризации мономеров (винилацетата или 2-оксиэтилметакрилата).

Кинетику восстановления Mn(III) в Mn(II) изучали методом остановленной струи со спектрофотометрической регистрацией в области полосы переноса заряда (λ=340 нм) на установке для измерения спектральных характеристик промежуточных нестойких продуктов [6]. Постоянную ионную силу создавали раствором $NaClO_4$ концентрации 0,05 моль/л. Константу скорости восстановления вычисляли по уравнению первого порядка для необратимых реакций [7].

Полимеризацию мономеров осуществляли при 293 К в токе аргона, приливая при перемешивании раствор $Mn(acac)_3$ в мономере к воде, содержащей неионогенный эмульгатор (проксанол-168) и карбоновую кислоту. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим методом.

Согласно лит. данным [8], при подкислении водных растворов $Mn(acac)_3$ подвергается диссоциации, начальная стадия которой протекает по следующей реакции:

$$Mn(C_5H_7O_2)_3+2H_2O+H^+ \rightleftharpoons [Mn(C_5H_7O_2)_2(H_2O)_2]^+ + C_5H_8O_2 \qquad (2)$$

Время реакции, судя по скорости изменения pH при смешении $Mn(acac)_3$ с водой, содержащей уксусную кислоту, сравнимо со временем приготовления рабочего раствора (рис. 1, кривая *1*). Параллельно с диссоциацией $Mn(acac)_3$, как показывает характер изменения э.д.с. (рис. 1, кривая *2*), идет процесс восстановления Mn(III). Следить за таким быстрым процессом можно, применяя методы изучения быстрых реакций в растворе.

Сравнение УФ-спектров продуктов реакции $Mn(acac)_3$ с карбоновыми кислотами (на примере уксусной кислоты) в момент приготовления рабочего раствора и через 5 мин от момента его приготовления и спектра $Mn(acac)_2$ (рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что за процессом восстановления Mn(III) можно следить по полосе переноса заряда (λ= =340 нм) [9]. Для этого использовали метод остановленной струи со спектрофотометрической регистрацией.

Карбоновая кислота может не только способствовать изменению окислительно-восстановительной способности иона Mn(III) благодаря участию протонов в реакции диссоциации $Mn(acac)_3$, но и непосредственно влиять на редокс-потенциал пары Mn(III)→Mn(II) из-за вхождения аниона кислоты во внутреннюю сферу соединений Mn(III). Поэтому необходимо было разделить влияние того и другого факторов. С этой целью изучали процесс восстановления Mn(III) в зависимости от кислотности среды и строения карбоновой кислоты. Для достижения определенных значений pH в интервале 1,98–4,1 использовали $HClO_4$, а влияние строения карбоновой кислоты изучали при таких концентрациях кислот, при которых скорость перехода Mn(III)→Mn(II) уже не зависит от кислотности среды.

Используя для создания определенной концентрации протоны $HClO_4$,

мы допускали, что слабое основание и объемный анион ClO_4^- не должен входить во внутреннюю сферу соединений Mn(III), а следовательно, кислота будет действовать только как источник протонов. Проведенное исследование показало, что скорость восстановления Mn(III) в присутствии $HClO_4$ характеризуется константой $k_в=(1,5\pm0,1)\cdot10^{-1}$ c^{-1} и в указанной области концентраций $Mn(acac)_3$ (10^{-5} моль/л) и $HClO_4$ (10^{-2}–10^{-4} моль/л) не зависит от концентрации последней. Высокая скорость восстановления Mn(III) (а следовательно, и скорость образования радикалов) связана, по-видимому, с образованием в результате диссоциации $Mn(acac)_3$ более нестабильного к восстановлению соединения Mn(III).

Таблица 1

Сравнение скоростей восстановления Mn(III) в Mn(II) и полимеризации винилацетата в присутствии карбоновых кислот в воде

Кислота	pK_a	$k_в\cdot10^3$, c^{-1}	Начальная скорость полимеризации, %/мин	Предельный выход полимера, %
Муравьиная	3,75	26	4,8	99,5
Уксусная	4,46	9	1,95	99,5
Пропионовая	4,87	9	1,6	98
Масляная	4,82	6,6	1,2	82
Щавелевая	1,27; 4,27	30	0,2	11
Малоновая	2,86; 5,70	21	3,6	95
Янтарная	4,21; 5,64	17	3,1	99,5
Глутаровая	4,34; 5,27	16	1,6	94
Адипиновая	4,42; 5,28	15	1,15	94
Винная	3,0; 4,35	19	0,2	10
Лимонная	3,13; 4,76; 6,40	20	0,4	12
Акриловая	4,26	13	1,1	36
Бензойная	4,18	17	0,9	12

Действительно, в этом случае происходит замещение электроотрицательного ацетилацетонатного иона (pK_a 8,93) на нейтральные молекулы воды, что существенно повышает эффективный положительный заряд на ионе Mn(III) и облегчает редокс-процесс. В указанной области концентраций $Mn(acac)_3$ и $HClO_4$ концентрация последней на несколько порядков выше концентрации $Mn(acac)_3$. Этим и объясняется тот факт, что концентрация протонов не влияет на скорость образования более эффективного к восстановлению соединения Mn(III) и, следовательно, на скорость самого процесса восстановления.

Возможность вхождения во внутреннюю сферу соединений Mn(III) анионов карбоновых кислот путем полного или частичного вытеснения координированных молекул воды должна приводить к уменьшению скорости восстановления Mn(III) по сравнению с найденной выше

$$[Mn(C_5H_7O_2)_n(H_2O)_{2m}]^{(3-n)}+pRCOO^- \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [Mn(C_5H_7O_2)_n(RCOO)_p]^{(3-n-p)}+2mH_2O, \qquad (3)$$

где $n=0, 1, 2$; $m=p=3, 2, 1$.

Карбоксилатный лиганд, находящийся в координационной сфере соединений Mn(III) вместо нейтральных молекул воды, понижает эффективный положительный заряд на ионе Mn(III), однако не так сильно, как ацетилацетонатный ион. Мерой такого влияния карбоксилиганда могут быть значения pK_a кислот, которые для использованных кислот лежат в области 2–4. Проведенные исследования показали, что скорость восстановления Mn(III) в присутствии всех указанных кислот действительно ниже, чем в присутствии $HClO_4$, и уменьшается по мере увеличения значения pK_a кислоты (табл. 1). Это является доказательством вхождения карбокси-анионов во внутреннюю сферу соединений Mn(III) и непосредственного участия кислоты в редокс-процессе. Таким образом, было показано, что использование в водной среде систем $Mn(acac)_3$ — карбоновая кислота позволяет в широких пределах варьировать скорость восста-

новления Mn(III) до Mn(II), а следовательно, регулировать процесс образования радикалов.

Однако дальнейшие исследования показали, что механизм и эффективность инициирующего действия указанной системы определяются не только скоростью восстановления Mn(III). Нами замечено, что инициирование полимеризации винилацетата в присутствии $Mn(acac)_3$ и насыщенных кислот, за исключением щавелевой, может возбуждаться даже через несколько часов и суток после полного перехода Mn(III) в Mn(II). Кроме этого, в присутствии указанных кислот скорость полимеризации винилацетата коррелирует со скоростью восстановления Mn(III) в тех же усло-

Таблица 2

Кинетические данные процесса полимеризации различных мономеров в присутствии $Mn(acac)_3$ и карбоновых кислот

Мономер	Параметры Алфрея — Прайса *			w_0/q_n ** в присутствии кислот			
	Q	e	R	уксусной	акриловой	бензойной	винной
2-Оксиэтилметакрилат	0,8	0,2	1,6	1,6 / 90	2,0 / 98	1,9 / 92	1,9 / 78
Метилметакрилат	0,74	0,40	1,63	0,9 / 42	0,8 / 50	0,7 / 52	0,7 / 52
Стирол	1,00	−0,8	1,0	0,6 / 98	0,48 / 84	0,49 / 70	0,3 / 85
Винилацетат	0,026	−0,22	0,44	1,95 / 99,5	1,1 / 36	1,0 / 12	0,2 / 10

* $R=Q(e+1,8)$.
** w_0 — начальная скорость (%/мин); q_n — предельный выход (%).

виях. Однако при использовании ненасыщенных, α-оксикислот и щавелевой кислоты полимеризацию винилацетата практически не наблюдали (табл. 1). Для более активных чем винилацетат мономеров во всех случаях скорость полимеризации коррелирует со скоростью восстановления Mn(III) (табл. 2). Добавление 2-оксиэтилметакрилата к продуктам взаимодействия $Mn(acac)_3$ с насыщенными кислотами, за исключением щавелевой, приводит к образованию полимера в течение того же промежутка времени, что и при добавлении винилацетата. Однако период, в течение которого может возбуждаться полимеризация 2-оксиэтилметакрилата под действием $Mn(acac)_3$ с ненасыщенными, α-оксикислотами и щавелевой кислотой, составляет 1—2 ч после перехода Mn(III) в Mn(II). Исключение составляет акриловая кислота, в присутствии которой полимеризация может возбуждаться и через более длительный промежуток времени. Указанные факты позволяют считать, что строение карбоновой кислоты влияет на строение образующихся радикалов, часть которых способна долгое время «жить» в водном растворе, причем время жизни первичных радикалов также определяется природой карбоновой кислоты. На радикальный характер процесса в данных условиях указывает порядок активности мономеров в полимеризации (винилацетат>2-оксиметилметакрилат>метилметакрилат>стирол), характерный для радикальной полимеризации в водной среде, а также тот факт, что добавление гидрохинона вызывает прекращение полимеризации мономеров (табл. 2).

Методом ЭПР-спектроскопии было показано, что радикалы, являющиеся продуктами реакции $Mn(acac)_3$ с карбоновыми кислотами и долгое время живущие в водной среде при 293 К, находятся в координационной сфере соединений Mn(II), причем тип радикалов, их склонность к комплексообразованию, время жизни и инициирующая активность зависят от природы карбоновой кислоты [10]. В присутствии насыщенных кислот происходит образование ацетилацетонатных радикалов, которые, видимо, образуют наиболее прочные комплексы с Mn(II). Сочетание высокой скорости инициирования при низкой температуре с возможностью достаточно долгого времени жизни первичных радикалов позволяет с высокой

скоростью проводить полимеризацию даже такого малоактивного мономера, как винилацетат.

В присутствии ненасыщенных, α-оксикислот и щавелевой кислоты из-за эффекта сопряжения более выгодно образование радикалов из карбоксилигандов, что также было подтверждено ЭПР-спектроскопическим исследованием. Время жизни и инициирующая активность таких радикалов ниже, чем ацетилацетонатного; с этим, видимо, и связана низкая эффективность указанных кислот в качестве сокомпонентов инициирующей системы полимеризации винилацетата. При полимеризации более активных мономеров этого, как было показано выше, не происходит.

В присутствии акриловой кислоты наблюдали сразу оба направления редокс-процесса. На начальной стадии образуются карбоксирадикалы, однако акриловая кислота, полимеризующаяся в данных условиях, выбывает из сферы взаимодействия с соединениями Mn(III), в результате чего на последующей стадии образуются ацетилацетонатные радикалы. Обобщая вышесказанное, можно представить процесс образования первичных радикалов в системе $Mn(acac)_3$ — карбоновая кислота следующими реакциями:

$$[Mn(C_5H_7O_2)_n(H_2O)_{2m}]^{3-n} \rightarrow [Mn(C_5H_7O_2)_{n-1}(H_2O)_{2m}]^{2-n} + C_5H_7O_2^{\cdot}$$

$$[Mn(C_5H_7O_2)_n(RCOO)_p]^{3-n-p} \rightarrow \begin{cases} [Mn(C_5H_7O_2)_{n-1}(RCOO)_p]^{2-n-p} + C_5H_7O_2^{\cdot} \\ [Mn(C_5H_7O_2)_n(RCOO)_{p-1}]^{2-n-p} + RCOO^{\cdot} \end{cases}$$

Таким образом, можно заключить, что при использовании $Mn(acac)_3$ с карбоновыми кислотами в качестве инициирующей системы водно-эмульсионной полимеризации винильных мономеров существует возможность в широких пределах изменять скорость образования, время жизни, инициирующую активность первичных радикалов, а следовательно, и характеристики самого процесса полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Николаев А. Ф.* Тр. ЛТИ им. Ленсовета. Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976, вып. 2, с. 3.
2. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969, с. 249.
3. *Вацулик П.* Химия мономеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, т. 1, с. 47, 162.
4. Справочник по химии мономеров. Киев: Наукова думка, 1971.
5. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 145.
6. *Новиков В. Т., Майкова Т. В., Лопатинский В. П., Уваров В. Н.* Установка для измерения спектральных характеристик промежуточных нестойких продуктов. Рукопись деп. в ОНИИТЭхим. М.: Деп. № 483 хп-Д80.
7. *Яцимирский К. Б.* Химические методы анализа. М.: Госхимиздат, 1963.
8. *Barnum D. W.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 21, № 3, p. 221.
9. *Cavtledge G. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 9, p. 4416.
10. *Николаев А. Ф., Белогородская К. В., Кукушкина Н. П., Комаров Е. В., Иванов Г. Г.* Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 1, с. 111.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета
Томский политехнический институт

Поступила в редакцию 8.X.1981

ON MECHANISM OF INITIATION OF POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS BY MANGANESE(III) *tris*-ACETYL ACETONATE — CARBOXYLIC ACID SYSTEMS IN AQUEOUS MEDIUM

Nikolaev A. F., Belogorodskaya K. V., Kukushkina N. P., Novikov V. T.

Summary

The mechanism of formation of primary radicals in manganese(III) *tris*-acetyl acetonate — carboxylic acid systems in aqueous medium is discussed. In model conditions the process of reduction of Mn(III) into Mn(II) has been studied by potentiometry, UV- and ESR-spectroscopy. The dependence of the rate of formation, life time and initiating activity of primary radicals on the nature of carboxylic acid was found from the comparison of experimental data with results of the study of polymerization of monomers of various activity.