

5. Ястребинский А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Душанбе: ТГУ, 1985.
6. Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1964, т. 6, № 9, с. 2083.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
6.XII.1981

УДК 541.64:546.21:547.39

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА АКТИВНОСТЬ
ПОРФИРИКОБАЛЬТАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ
НА МОНОМЕР ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

*Плисс Е. М., Мачтун В. А., Смирнов Б. Р.,
Могилевич М. М., Ржевская Н. Н., Миронычев В. Е.*

Обнаруженное ранее явление катализа передачи цепи на мономер кобальтовыми комплексами порфиринов в процессах радикальной полимеризации метакриловых мономеров открывает новые пути в технологии получения полимеров и олигомеров заданной ММ [1]. В этой связи важной научной и практической задачей является нахождение оптимальных условий применения катализаторов. До настоящего времени катализитический эффект изучали при полимеризации в анаэробных условиях, в то время как промышленное использование регуляторов ММ нередко ведется в присутствии воздуха или в среде инертного газа с примесью кислорода. Поэтому значительный интерес представляет исследование влияния кислорода на каталитическую активность порфирикобалльтатов.

Исследовали изученную ранее [1, 2] систему: метилметакрилат (ММА) – кобальтовый комплекс тетраметилового эфира гематопорфирина IX (СоП) с ДАК в качестве инициатора. Для изучения влияния кислорода на каталитическую активность СоП были выполнены две серии экспериментов. В первой серии MMA с ДАК окисляли в присутствии СоП при 333 К, регистрируя глубину окисления на манометрической установке с автоматической регулировкой давления. В отдельных опытах регистрировали также изменение спектра поглощения СоП в видимой области и спектра ЯМР-Н. Электронные спектры поглощения записывали на регистрирующем спектрофотометре «Hitachi 323», ЯМР-Н-спектры – на спектрометре «Tesla BS 487-C» с рабочей частотой 80 МГц.

Субстрат с известной глубиной окисления помещали в ампулы, растворенный кислород удаляли продувкой аргоном, ампулы отпаявали и при 333 К проводили полимеризацию. Скорость полимеризации регистрировали на автоматическом микрокалориметре ДАК-1-4.

Во второй серии инициированное окисление MMA проводили без добавки СоП. После достижения заданной глубины окисления в субстрат дозировали катализатор и проводили полимеризацию по описанной выше процедуре. Реагенты (ММА, СоП, ДАК) очищали по методикам работ [1, 2].

Изменение каталитической активности СоП оценивали по скорости полимеризации на стадии гель-эффекта [2]. Известно, что СоП не влияет на начальную скорость полимеризации, но существенно снижает автоускорение полимеризации (гель-эффект). Снижение скорости на этой стадии не связано со специфическим действием СоП и обусловлено лишь уменьшением ММ полимера в его присутствии [1–3]. Специальными опытами было показано, что окисление MMA до невысоких глубин практически не оказывается на скорости последующей полимеризации без СоП. Поэтому сравнение скорости полимеризации на стадии гель-эффекта для окисленных и неокисленных образцов с одинаковым содержанием СоП позволяет качественно оценить изменение каталитической активности СоП.

На рис. 1 показано влияние предварительного окисления MMA в присутствии СоП на кинетику последующей полимеризации. Можно видеть, что по мере увеличения глубины предварительного окисления торможение полимеризации на стадии гель-эффекта уменьшается. При глубине окисления 0,3% кинетические кривые полимеризации с добавкой СоП и

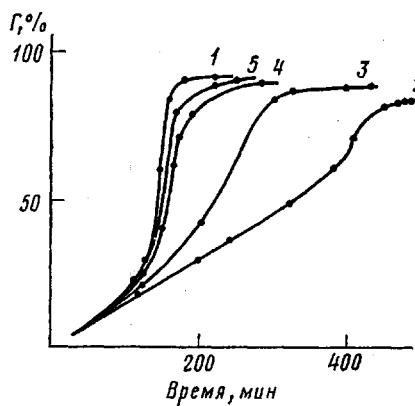


Рис. 1

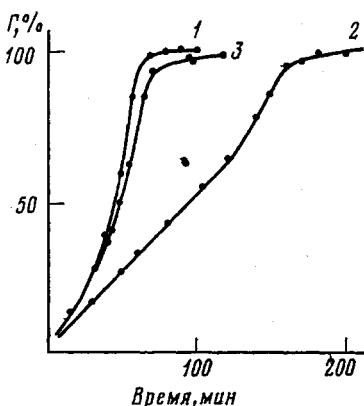


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации предварительно окисленного MMA при 333 К, $[ДАК]=1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[СоП]=0$ (1), $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2-5). Глубина окисления: 0 (2), 0,02 (3), 0,07 (4), 0,3% (5)

Рис. 2. Кинетика полимеризации предварительно окисленного в присутствии CoP MMA при 333 К, $[ДАК]=3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[СоП]=0$ (1), $2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2, 3). Глубина окисления: 0 (1, 2), 0,4% (3)

Рис. 3. Зависимость скорости окисления MMA (1) и изменение $(v_0/v) - (v/v_0)$ (2) от $[СоП]$, $[ДАК]=6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 333 К

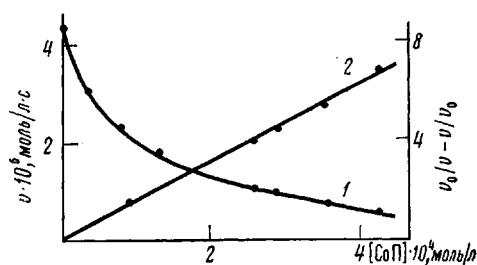
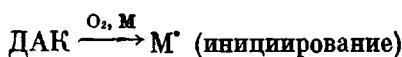


Рис. 3

без него практически совпадают (рис. 1, кривые 1 и 5). Введение CoP в предварительно окисленный до глубины 0,4% MMA приводит к аналогичным результатам (рис. 2, кривые 1 и 3). Эти данные свидетельствуют о том, что в обоих случаях происходит необратимое «отравление» CoP как катализатора передачи цепи.

Для выяснения механизма потери металлокомплексом каталитических свойств исследовали инициированное окисление MMA в присутствии CoP. Добавки металлокомплекса тормозят процесс окисления мономера, причем с увеличением $[СоП]$ скорость окисления падает практически до нуля (рис. 3). Начальная скорость окисления MMA в присутствии CoP не зависит от парциального давления кислорода в диапазоне $(0,2-1,0) \cdot 10^5$ Па, т. е. CoP тормозит окисление, реагируя с пероксирадикалами субстрата. Безметалльный порфирий даже при концентрации на порядок выше, чем $[СоП]$ не влияет на кинетику окисления MMA. Измеренный по длительности индукционного периода стехиометрический коэффициент ингибирования для CoP близок к единице.

Эти кинетические закономерности соответствуют классической схеме ингибирования окисления соединениями переходных металлов, в которой металл реагирует с пероксирадикалами лишь в низшей валентной форме [4].



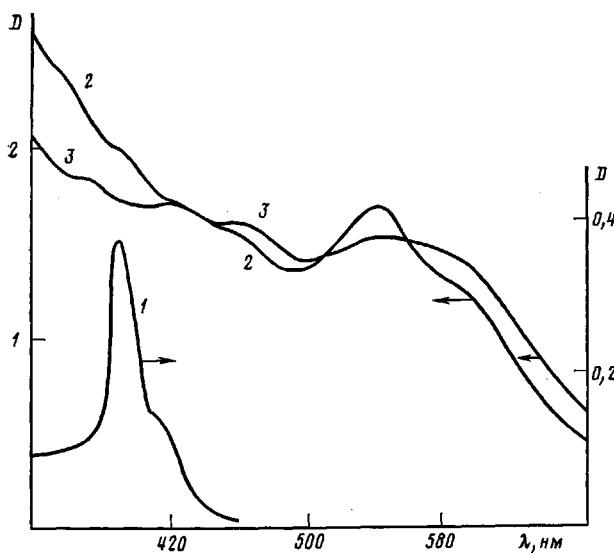


Рис. 4. Электронные спектры СоП в процессе окисления ММА, $[СоП]=3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[ДАК]=3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Время окисления: 0 (1), 52 (2), 98 мин (3), $l=1$ см

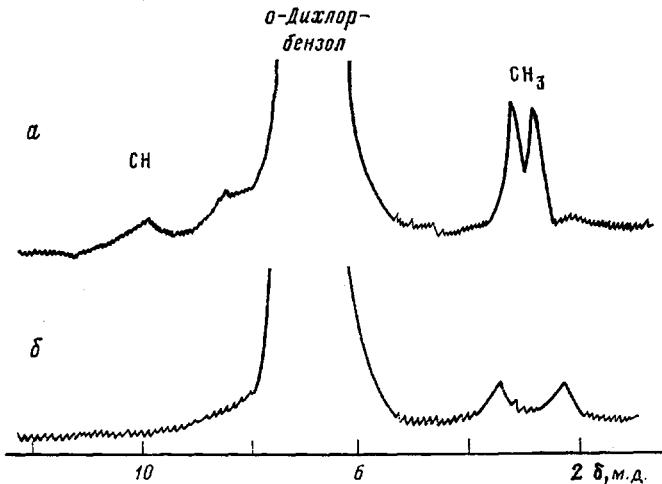
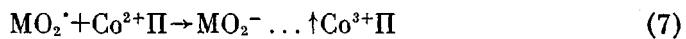
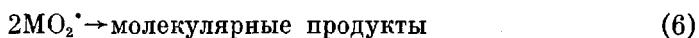


Рис. 5. Спектры ЯМР-Н неокисленного (а) и окисленного (б) СоП в о-дихлорбензоле



Для данной схемы справедливо уравнение

$$(v_0/v) - (v/v_0) = k_i [\text{CoP}]_0 / (k_e v_{ii})^{1/2},$$

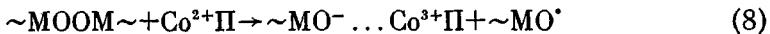
где v_0 и v — скорость неингибиированного и ингибиированного окисления, v_{ii} — скорость инициирования.

По наклону аноморфозы кривой 1 (рис. 3) и известным значениям v_{ii} и k_i [5] рассчитана величина константы скорости ингибиования металлокомплексом $k_i = 7 \cdot 10^3$ л/моль·с (333 К). Данная величина близка к обычным значениям констант скорости взаимодействия пероксирадикалов с соединениями Co^{2+} [6].

Таким образом, кинетические результаты позволяют предположить,

что при окислении в присутствии СоП отравление катализатора происходит по реакции (7).

Однако в серии опытов, где окисление MMA проводили без СоП и реакция (7) исключалась, отравление катализатора все-таки происходит (рис. 1). По аналогии с гомолитическим распадом гидропероксидов под действием соединений переходных металлов [7] можно предположить, что отравление СоП в этом случае происходит при взаимодействии с полипероксидами — основными продуктами окисления MMA [8]



По-видимому, как и в случае гидропероксидов [7], Co^{2+} быстро реагирует с $\sim\text{MOOM}\sim$, а регенерация $\text{Co}^{2+}\Pi$ по реакции (9) протекает с малой скоростью. Для проверки этих предположений был поставлен специальный опыт, в котором в MMA вводили гидроперекись кумола и СоП. Было обнаружено, что система гидроперекись кумола — СоП инициирует полимеризацию MMA и при этом происходит необратимое отравление СоП как катализатора передачи цепи на мономер.

Результаты спектральных измерений показывают, что реакция отравления катализатора не заканчивается на стадии взаимодействия пероксирадикала и (или) полипероксида с центральным атомом комплекса. В электронных спектрах поглощения СоП (рис. 4) с увеличением глубины окисления полностью исчезает полоса Соре и появляются широкие полосы поглощения с максимумами 460 и 600 нм. Первая полоса характерна для тетрапиррольных металлокомплексов с нарушенной системой сопряжения, вторая может быть отнесена к ${}^1A_1g \rightarrow {}^1T_1g$ переходу иона Co^{3+} . О нарушении сопряжения в макроцикле свидетельствуют также и изменения в спектрах ЯМР-Н СоП в процессе окисления. На рис. 5 приведен слабопольный участок спектра исходного СоП и продукта его окисления (ММА был удален из системы током аргона, а образец растворен в *o*-дихлорбензole). Можно видеть, что в спектре окисленного образца исчезают сигналы в области 8–10 δ, относящиеся к протонам двойной связи макроцикла. Таким образом, согласно спектральным данным в процессе взаимодействия с пероксирадикалами или пероксидами происходит не только изменение валентности центрального атома, но и нарушение сопряжения в порфириновом цикле и, возможно, его размыкание. Дальнейшее уточнение механизма «отравления» кислородом СоП как катализатора передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации весьма существенно для нахождения путей защиты кобальтпорфириновых катализаторов при их промышленном применении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Б. Р., Морозова И. С., Марченко А. П., Маркевич М. А., Пущаева Л. М., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 4, с. 891.
2. Ениколопян Н. С., Смирнов Б. Р., Пономарев Г. В., Бельговский И. М. Каталитическая реакция передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации: Препринт. Черноголовка, 1980, с. 5.
3. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1042.
4. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1971, т. 40, № 1, с. 43.
5. Плисс Е. М., Александров А. Л., Могилевич М. М. Изв. АН СССР. Серия хим., 1975, № 9, с. 1971.
6. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, 710 с.
7. Скибина И. П. Успехи химии, 1960, т. 29, № 12, с. 1409.
8. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977, с. 172.

Ярославский политехнический институт
Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
7.XII.1981