

УДК 541(64+128+515):542.952

**ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ
НА КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ
НА МОНОМЕР ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
n-АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ**

Миронычев В. Е., Могилевич М. М., Смирнов Б. Р.,
Шапиро Ю. Е., Голиков И. В.

Катализ передачи цепи на мономер (КПЦ) кобальтовыми комплексами порфиридов открыт и изучен в радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) [1, 2]. В настоящей работе исследовано влияние величины алкильного заместителя метакриловых эфиров на эффект КПЦ. Изучена полимеризация следующих *n*-алкилметакрилатов (АМА)



общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{---})\text{---C}(\text{---})\text{---O---C}_n\text{H}_{2n+1}$: бутил-(АМА-4), гексил-(АМА-6), гептил-(АМА-7), октил-(АМА-8), ионил-(АМА-9), децил-(АМА-10) и пентилметакрилата (АМА-16) в присутствии кобальтового комплекса тетраметилового эфира гематопорфирина IX (СоП).

ММА и АМА-4 очищали по методике [3], другие метакрилаты синтезировали переэтерификацией MMA соответствующими спиртами с последующим выделением и очисткой [4]. Чистоту всех метакрилатов контролировали по кинетическому критерию [2]. Инициатор ДАК очищали перекристаллизацией из этанола. СоP имел характеристики, соответствующие описанным в работе [2]. Кинетику полимеризации мономеров в массе изучали по скорости тепловыделения на изотермическом калориметре ДАК-1-1. Мономеры перед полимеризацией в ампулах продували аргоном и отпаивали. ММ полимеров определяли на гель-хроматографе «Waters-274» после достижения 10%-ной конверсии. Запись ЯМР-Н¹ спектров растворов мономеров с СоP в СCl₄ проводили при 298 К на спектрометре BS-487C «Tesla» на рабочей частоте 80 МГц. Хим. сдвиги с точностью ±0,005 м.д. отсчитаны от гексаметилдисилоксана. Расчет величин константы нестойкости *K_n* комплексов СоP - М осуществляли по известным соотношениям [5].

При полимеризации всех без исключения обследованных АМА в присутствии СоP имеет место КПЦ: образуется полимер с резко уменьшенной ММ, концентрация дополнительно образовавшихся молекул полимера на ~2 порядка выше, чем концентрация введенного СоP. Этот эффект может быть отнесен лишь к катализитическому ускорению СоP реакции передачи цепи на мономер [1, 2]. Зависимости приведенной скорости полимеризации *w/[M]* во времени для АМА-4, АМА-8 и АМА-16 даны на рис. 1.

Для полимеризации АМА-4 характерны те же особенности, которые ранее отмечали для MMA в присутствии СоP [2, 6]. Начальная приведенная скорость полимеризации *w/[M]₀* не зависит от [СоП]

[СоП] · 10 ³ , моль/л	0	2	4	6	8	10
<i>w/[M]₀</i> · 10 ³ , мин ⁻¹	1,2	1,3	1,0	1,2	1,4	1,2

(333 К, [ДАК] = 1 · 10⁻² моль/л) и пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора I.

$$w = k \cdot [M] \cdot [I]^{0.5} \cdot [\text{CoP}]^0 \quad (1)$$

С ростом концентрации СоP величина гель-эффекта уменьшается вплоть до полного его вырождения и начало автоускорения полимеризации смешается в сторону больших глубин превращения (рис. 1, a). Кинетические закономерности полимеризации высших АМА качественно те же, что

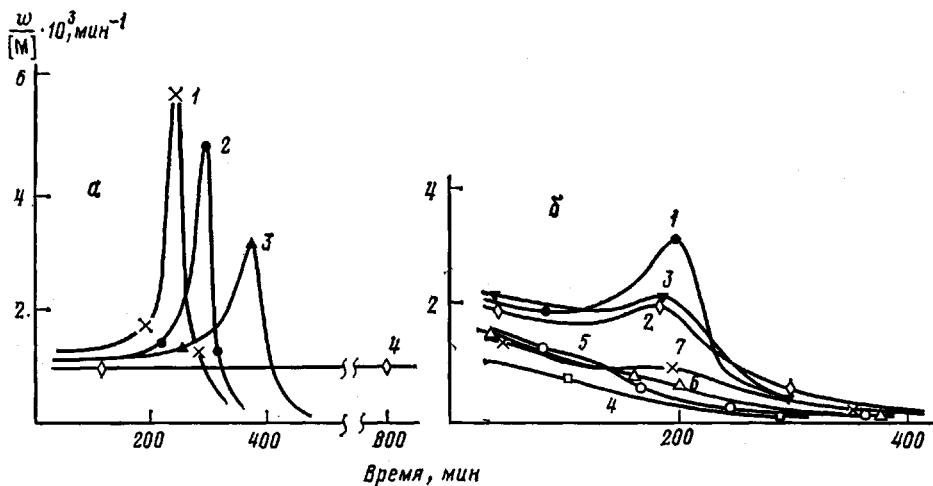


Рис. 1. Изменение приведенной скорости полимеризации AMA-4 (а), AMA-8 и AMA-16 (б). $[ДАК]=1 \cdot 10^{-2}$ (а) и $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (б); 333 К. а: $[СоП] \cdot 10^{-4}=0.01$ (1), 0,4 (2), 0,8 (3) и 10 моль/л (4); б: $[СоП] \cdot 10^{-4}=0,0$ (1, 4), 0,2 (5), 0,6 (2, 6), 0,1 моль/л (3, 7)

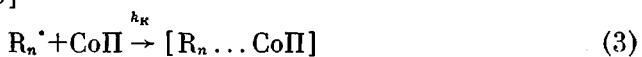
для AMA-4, однако подавление автоускорения полимеризации с ростом $[СоП]$ менее выражено, а для AMA-16 не проявляется вовсе (рис. 1, б), ибо для высших AMA характерно прогрессирующее вырождение гель-эффекта с увеличением размера алкильного заместителя [7, 8].

Зависимость среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n от величины отношения $[СоП] : [M]$ в интервале $[СоП]=2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л подчиняется уравнению Майо (рис. 2)

$$\bar{P}_n^{-1} = \bar{P}_{n_0}^{-1} + C_k ([СоП] : [M]), \quad (2)$$

где P_{n_0} — среднечисленная степень полимеризации в отсутствие СоП, C_k — эффективная константа передачи цепи на металлокомплекс. ММР полимеров для всех AMA при глубине превращения 10% имеет унимодальный характер, коэффициент полидисперсности \bar{M}_w / \bar{M}_n близок к двум. Величины C_k , определенные из наклона анаморфоз уравнения (2), представлены в таблице. Величины C_k более чем на семь порядков превышают значение константы передачи цепи на мономер C_m для MMA ($C_m=2 \cdot 10^{-5}$ при 333 К [2]).

СоП комплексует как с MMA [5], так и с другими AMA, причем, судя по величине констант нестойкости k_h , устойчивость комплексов СоП — М возрастает с увеличением размера алкильного заместителя (таблица). В цикле последовательных превращений СоП при радикальной полимеризации метакрилатов [2, 5]



Значения величин C_k , k_h для AMA

Мономер	$C_k \cdot 10^{-2}$ (333 К)	$k_h^{**} \cdot 10^4$, л/моль·с (333 К)	k_h , л/моль (298 К)	Мономер	$C_k \cdot 10^{-2}$ (333 К)	$k_h^{**} \cdot 10^4$, л/моль·с (333 К)	k_h , л/моль (298 К)
MMA *	24,0	12,0	1,8	AMA-8	2,5	1,2	—
AMA-4	6,7	3,3	18,2	AMA-9	1,5	0,7	24,5
AMA-6	4,3	2,1	—	AMA-10	1,1	0,5	—
AMA-7	2,5	1,2	—	AMA-16	1,3	0,6	24,5

* Данные работы [2, 5].

** Величины k_h определены из соотношения $k_h = C_k \cdot k_p$, полагая k_p (константа скорости роста цепи) = 500 л/моль·с. Концентрация ДАК при определении C_k и k_h составила $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

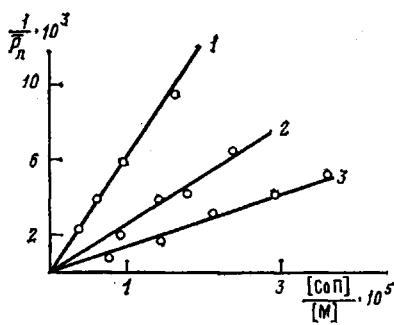


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость обратной среднечисленной степени полимеризации от концентрации СоП и мономера AMA-4 (1), AMA-8 (2) и AMA-16 (3). $[ДАК] \cdot 10^2 = 1,0$ (1) и $2,0$ моль/л (2, 3); 333 К

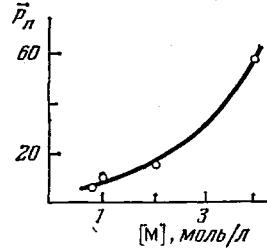


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость среднечисленной степени полимеризации ПАМА-9 от концентрации AMA-9 в бензоле в присутствии СоП. $[ДАК] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[СоП]: [M] = \text{const}$; 333 К

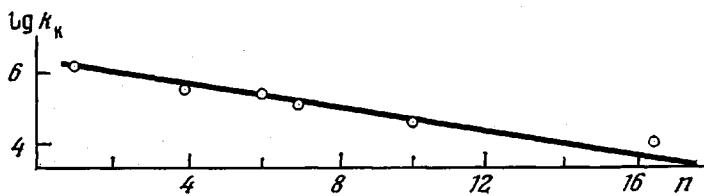


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости передачи цепи k_k от величины заместителя в сложноэфирной группе AMA (n – число атомов углерода в сложноэфирной группе)



где R_n^\bullet , P_n , M и $HСоП$ – соответственно полимерный радикал, молекула полимера, мономера и гидрида кобальтпорфирина; реакция (3) является лимитирующей. Уменьшение величины k_k более чем на порядок при переходе от MMA к AMA-16 (таблица) можно объяснить, если предположить, что скорость лимитирующей реакции понижается как за счет возрастания стерических затруднений при атаке макрорадикалом СоП, так и с убылью реакционной способности СоП при образовании аксиального комплекса с мономером. В опытах с разбавлением AMA-9 бензолом при сохранении отношения $[СоП]: [M]$ постоянным, наблюдается уменьшение P_n в 5–6 раз (рис. 3). Этот факт свидетельствует об увеличении константы k_k при разбавлении. Согласно уравнению (2), при $[СоП]: [M] = \text{const}$ величина P_n меняется лишь с изменением $c_k(k_k)$. В разбавленном растворе следует ожидать разрушения комплекса AMA-9 – СоП и ассоциатов AMA-9 и ПАМА-9, в результате чего величина k_k для AMA-9 приближается к значению k_k для MMA.

Структурно-чувствительной реакцией в метакрилатах является реакция взаимодействия полимерных радикалов $R_n^\bullet + R_m^\bullet \rightarrow$ обрыв, который лимитируется сегментальной диффузией. Величина k_0 экспоненциально убывает с ростом длины алкильного заместителя [7]. Такой же характер имеет зависимость величины k_k от размера алкильного заместителя (рис. 4). Расчет показывает, что величины k_0 и k_k коррелированы между собой с коэффициентом корреляции $r=0,97$.

Таким образом, установлено, что катализ реакции передачи цепи на мономер кобальтовым комплексом тетраметилового эфира гематопорфирина реализуется при полимеризации α -алкилметакрилатов от MMA до

АМА-16. Уменьшение величины константы передачи цепи и константы скорости передачи цепи с ростом размера алкильного заместителя АМА объяснено в предположении об увеличении структурированности высших АМА и повышении устойчивости их комплексов с СоП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Б. Р., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Марченко А. П., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 127.
2. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1042.
3. Могилевич М. М., Сухов В. Д., Королев Г. В., Кузовлев Р. Г., Коршунов М. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 1, с. 2528.
4. Коршунов М. А., Фураева И. В., Кузовлев Р. Г. Промышленность СК, 1970, № 8, с. 10.
5. Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Голиков И. В., Смирнов Б. Р. Координац. химия, 1982, т. 8, № 4, с. 509.
6. Пущаева Л. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983, 100 с.
7. Платэ Н. А., Пономаренко А. Г. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2640.
8. Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 186.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
11.I.1985

EFFECT OF THE SIZE OF THE ALKYL SUBSTITUENT ON CATALYSIS OF THE CHAIN TRANSFER TO MONOMER IN RADICAL POLYMERIZATION OF *n*-ALKYL METHACRYLATES

Mironychev V. Ye., Mogilevich M. M., Smirnov B. R.,
Shapiro Yu. Ye., Golikov I. V.

Summary

The catalysis of the chain transfer to monomer by the cobalt complex of hematoporfirine IX tetramethyl ester is shown to be realized for the polymerization of all the homologous range of *n*-alkyl methacrylates – from methyl to cetyl methacrylate. The constants of chain transfer to monomer and the rate constants of chain transfer to monomer in the presence of the catalyst at 60° as well as unstability constants of monomers at 25° have been determined. A decrease of values of transfer constants and rate constants of chain transfer to monomer with increase of the size of the alkyl substituent of methacrylates is explained by enhancing of steric hindering in the reaction of macroradicals with the catalyst and enhancing of stability of the catalyst-monomer complex.