

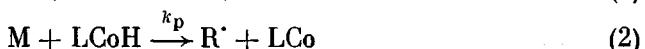
УДК 541.64:547.538.141

А. А. Гридинев

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТАКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛОКСИМОВ

Исследованы особенности радикальной полимеризации метакрилатов и стирола в присутствии диоксиматов Co(III) (кобалоксимов), являющихся эффективными катализитическими регуляторами ММ. Полученные олигомеры метилметакрилата и метакриловой кислоты обладают способностью к радикальной сополимеризации с различными мономерами, что открывает широкие возможности синтеза новых привитых сополимеров. Изучена взаимосвязь строения кобалоксимов с их катализитическими свойствами. При полимеризации метилметакрилата обнаружен эффект катализитического обрыва цепи.

Катализитическая реакция передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации виниловых мономеров



(R^\cdot – растущий радикал, LCo – соединение кобальта (здесь – кобалоксим), $LCoH$ – его гидрид, M – мономер, P – полимер, k_p – константа регенерации катализатора), позволяющая эффективно регулировать ММ полимеров, открыта и исследована на примере кобальтовых комплексов порфиринов (PCo) [1, 2]. Показано, что катализитическими свойствами в реакции (1)–(2) обладает лишь ограниченный круг труднодоступных комплексов кобальта [3, 4]. Обнаружение у кобалоксимов свойств катализитических регуляторов ММ в работе [5], и независимо в работе [6], открывает перспективу практического использования такого катализа. Настоящая работа направлена на выяснение особенностей полимеризации в присутствии LCo .

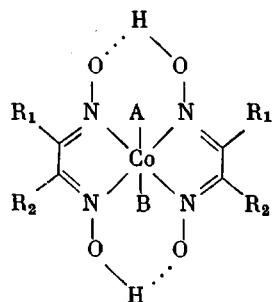
Очистку мономеров, растворителей и инициатора (ДАК), кинетические исследования проводили согласно работе [7]. Величину K_p определяли по уравнению Майо [8], принимая, что весь LCo переходит в активную для передачи цепи форму. Величину P_n определяли на образцах полимеров, полученных отгонкой летучих из полимеризата в вакууме по достижении ~20% конверсии мономера методом ГПХ (хроматограф «Waters 200» в ТГФ, стирогели 100, 500, 10^3 , $3 \cdot 10^3$, 10^4 и $3 \cdot 10^4$ Å).

Кобалоксими (табл. 1–4) синтезировали согласно работам [9–14]. Олигомеры MMA получали полимеризацией в присутствии кобалоксима III, олигомеры метакриловой кислоты (МАК) – полимеризацией МАК в присутствии кобальтового комплекса тетраметилового эфира гематопорфирина – IX. Сополимеризацию полученных ПММА и ПМАК с перечисленными в тексте мономерами проводили в массе или при добавлении инертных растворителей (до 50% метанола, ацетона) при сохранении весового соотношения олигомер: мономер = 1 : 3, $[ДАК] = 0,02$ моль/л, 60° . ГПХ-анализ сополимера в этом случае проводили при достижении 90–95% конверсии мономера.

В настоящей работе для исследований использовали LCo (III), поскольку LCo (II) крайне быстро окисляются на воздухе. Ранее было показано [7], что LCo (III) могут восстанавливаться свободными радикалами до LCo (II) в начале полимеризации. Поскольку очевидно, что в реакции (1) может участвовать только Co (II)-содержащий кобалоксим, регулировать ММ должны лишь те LCo (III), у которых такое восстановление в

Таблица 1

Влияние заместителей в диоксиминовых лигандах и аксиальных лигандов в кобалоксимах на величину константы k_{π} при полимеризации MMA
(MMA в массе, 60°, [ДАК]=0,04 моль/л)



Кобалоксим	R ₁	R ₂	A	B	$k_{\pi} \cdot 10^{-6}$, л/моль·с
I	CH ₃	CH ₃	Cl	Py	2,5
II	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Cl	Py	2,0
III	Ph	Ph	Cl	Py	18,0
IV	α -фурил	α -фурил	Cl	Py	70,0
V	COCH ₃	CH ₃	Cl	Py	14,0
VI	COOC ₂ H ₅	CH ₃	Cl	Py	7,5
VII	CH ₃	CH ₃	Втор.-бутил	H ₂ O	8,0
VIII	CH ₃	CH ₃	I	Py	0,5
IX	CH ₃	CH ₃	CNS	Py	2,5
X	CH ₃	CH ₃	NO ₂	Py	<0,01
XI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	<0,01
XII	CH ₃	CH ₃	CN	Py	<0,01
XIII	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅	H ₂ O	<0,01
XIV	Ph	Ph	CN	Py	<0,01
XV	Ph	Ph	C ₂ H ₅	H ₂ O	<0,01
XVI	Ph	Ph	Cl	HN(C ₂ H ₅) ₂	20,0
XVII	Ph	Ph	Cl	P(Ph) ₃	65,0
XVIII	Ph	Ph	Cl	H ₂ O	15,0
XIX	Ph	Ph	CNS	Py	18,0

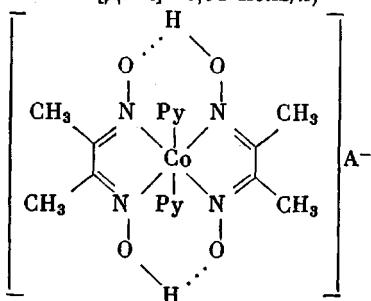
конкретных условиях полимеризации имеет место. С использованием методики [7], было установлено, что способность к восстановлению зависит от природы лиганда, определяющего степень окисления (III) атома кобальта. Такие лиганда, как NO₂, CN, первичный алкил блокируют восстановление LCo(III) свободными радикалами, и, вследствие этого, кобалоксими X–XV во время полимеризации MMA и стирола инертны.

Кобалоксим с лигандами А типа галоген, CNS (табл. 1), восстанавливаются радикалами роста в начале полимеризации до LCo(II). Вторичный алкил (соединение VII) при нагревании (судя по электронным спектрам поглощения в ацетоне) элиминирует без участия свободных радикалов извне. Поэтому LCo с такими лигандами проявляют катализитические свойства в реакциях (1) и (2) (табл. 1–3). Таким образом, лиганда типа А являются своеобразными «выключателями» катализа передачи цепи на мономер.

Сравнение данных табл. 1 показывает, что варьирование природы B, R₁ и R₂ в LCo в отличие от ПСо позволяет изменять величину k_{π} . Особенно заметно влияние заместителей R (кобалоксими I–VI), изменяющих k_{π} более чем на порядок. Лиганда B, типа оснований Льюиса, увеличивают катализитическую активность LCo пропорционально увеличению своего транс-влияния (кобалоксими I, XVI–XIX). В табл. 2 и 3 приведены данные по катализитическим свойствам разнообразных LCo. Переход аксидолиганда А во внешнюю координационную сферу затрудняет восстановление (кобалоксины I, XX–XXII). Согласно работе [7], образующаяся в результате восстановления кобалоксима кислота НА частично гидролизует LCo, что находит свое отражение в уменьшении кажущейся вели-

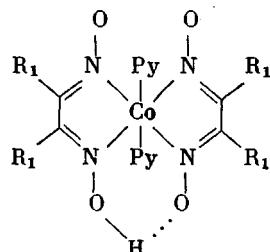
Таблица 2

Значения константы k_p некоторых кобалоксимов
(ММА : метанол = 7 : 3 об/об., 60°, [ДАК] = 0,04 моль/л)



Кобалоксим	A	$k_p \cdot 10^{-4}$, л/моль·с
XX	Cl	6
XXI	ClO_4	<0,15
XXII	NO_3	<0,15

Значения константы k_p некоторых кобалоксимов при полимеризации MMA
([ДАК] = 0,04 моль/л, 60°)



Кобалоксим	R ₁	$k_p \cdot 10^{-4}$, л/моль·с
XXIII *	CH ₃	6
XXIV **	Ph	36

* 30% метанола; ** 30% метанола + 1% пиридина.

Таблица 4

Значения константы k_p некоторых кобалоксимов при полимеризации стирола
(Стирол в массе, 60°, [ДАК] = 0,04 моль/л)

Кобалоксим	A	B	R ₁	R ₂	$k_p \cdot 10^{-4}$, л/моль·с
II	Cl	Py	$-(\text{CH}_2)_4-$	$-(\text{CH}_2)_4-$	6
III	Cl	Py	Ph	Ph	7
IX	Cl	Py	CH ₃	CH ₃	9
X	NO_2	Py	CH ₃	CH ₃	<0,08
XI	CH ₃	Py	CH ₃	CH ₃	<0,08
XII	CN	Py	CH ₃	CH ₃	<0,08
XVII	Cl	$\text{P}(\text{Ph})_3$	Ph	Ph	10

чины k_p соединений I, VIII, IX, III и XIX по сравнению с неимеющими лигандов А ацидного типа соответственно VII, XXIII и XXIV, поскольку величину k_p рассчитывали по отношению ко всему введенному в реакционную смесь LCo.

ПМР-спектры ПММА и ПС, полученных в присутствии LCo и PCo, совпадают. Кинетические кривые говорят об уменьшении гель-эффекта и сдвиге его к большей конверсии мономера по мере увеличения концентрации катализатора. Сохраняется линейность зависимости начальной скорости полимеризации от квадратного корня из концентрации инициатора. Таким образом, основные закономерности катализа (1) и (2) у LCo и PCo совпадают, что позволяет предположить общность механизма катализа.

Однако схожесть наблюдается только в относительно узком, зависимом от вида LCo, интервале концентраций LCo, обычно $(0,5-5) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Именно в этом интервале получены величины k_p в табл. 1-3. В области больших концентраций LCo ($\geq 6 \cdot 10^{-4}$ при $R_1=R_2=\text{алкил}$, и $\geq 2 \cdot 10^{-4}$ у остальных) резко уменьшается скорость полимеризации (рис. 1). При таких концентрациях LCo образуются низкомолекулярные продукты (вплоть до димеров). Несмотря на кинетически обусловленное, согласно работе [15], снижение эффективности катализа при достижении таких \bar{P}_n , из-за высокой катализитической активности LCo димер может даже являться практически единственным продуктом полимеризации, что, например, вероятно, было действительной причиной сообщенной в работе [16] димеризации метакрилатов под действием фотолитического расщепления органокоба-

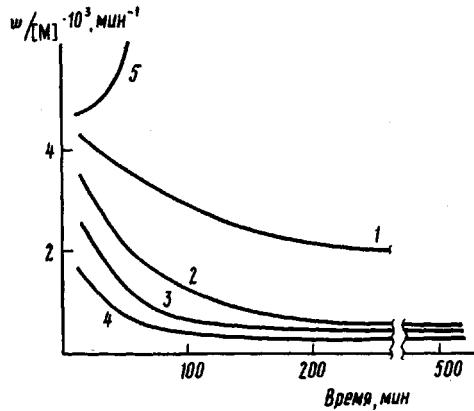


Рис. 1

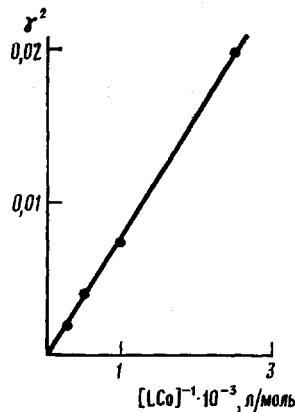
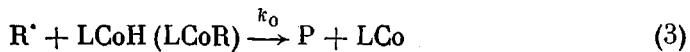


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной скорости от продолжительности полимеризации MMA в массе при 60°. [ДАК]=0,04 моль/л. Концентрация кобалоксима III 10^{-4} (1), $4 \cdot 10^{-4}$ (2), 10^{-3} (3) и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4); 5 — реакция без добавок кобалоксима

Рис. 2. Зависимость квадрата относительной скорости полимеризации от обратной концентрации кобалоксима III. По данным рис. 1 при $t=180$ мин. Пояснения в тексте

локсимов в среде метакрилатов. Ингибиование полимеризации MMA при введении больших концентраций LCo (рис. 1), судя по стехиометрическому коэффициенту ингибиования ($\gg 10$), имеет катализическую природу. Вероятно, ингибиование вызвано обрывом радикала на гидриде LCoH или аддукте кобалоксима с растворимым радикалом LCoR



Как LCoH, так и LCoR значительно устойчивей соответствующих производных PCo [7, 17], что приводит к увеличению их равновесной концентрации и, соответственно, скорости реакции (3) в первом случае по сравнению со вторым.

Пусть катализическое ингибиование протекает по реакции (3). Тогда по завершению восстановления LCo(III) в LCo(II) получим

$$\frac{d[R]}{dt} = v - k_i [R]^2 - k_n [LCo(II)][R] - k_o [LCoH][R] + k_p [LCoH][M] = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d[LCoH]}{dt} = k_n [LCo(II)][R] - k_p [LCoH][M] - k_o [LCoH][R] = 0, \quad (5)$$

где $v = k_i [R]_0^2$ — скорость инициирования, $[R]_0$ — концентрация радикалов в отсутствие катализатора, k_i — константа скорости квадратичного обрыва. При $[R]^2 \ll [R]_0^2$ можно пренебречь вторым членом уравнения (4) по сравнению с первым. Тогда, вычитая уравнение (5) из выражения (4) и подставляя $[LCo] = [LCo(II)] + [LCoH]$ получим

$$k_o = \frac{k_p[M] + k_n[R]}{\frac{2k_n[LCo]}{k_i} \gamma^2 - [R]}, \quad (6)$$

где $\gamma = [R]/[R]_0 = W/W_0$.

Используя данные рис. 1 при $t=180$ мин, когда восстановление завершилось, для кобалоксима III получим, что первый член знаменателя дроби (6) много больше второго при $\gamma < 0,5$ и $k_i = 2 \cdot 10^7$ моль/л·с. Следовательно, третьим членом в уравнении (5) можно пренебречь. Тогда по уравнению (6)

$$\frac{[LCoH]}{[LCo(II)]} = \frac{k_n[R]}{k_p[M]} \quad (7)$$

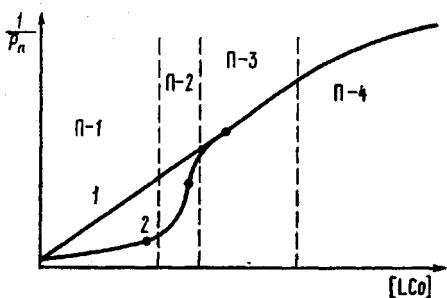


Рис. 3

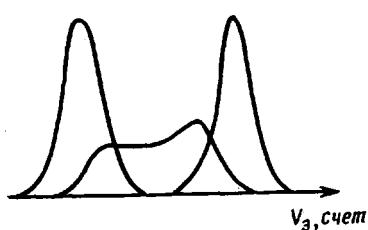


Рис. 4

Рис. 3. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости обратной средненесченной степени полимеризации ПММА от концентрации кобалоксима. Пояснения в тексте

Рис. 4. Гель-хроматограммы образцов ПММА, указанных точками на рис. 3

Поскольку, согласно работе [17], у кобалоксима III в данных условиях полимеризации соблюдается соотношение $[LCoH] \ll [LCo(II)]$, то, принимая во внимание соотношение (7), вторым членом в числителе уравнения (6) можно пренебречь по сравнению с первым. Тогда уравнение (6) примет вид

$$\gamma^2 = \frac{k_t k_p [M]}{2k_n k_o} \frac{1}{[LCo]} \quad (8)$$

По наклону прямой (8) на рис. 2 находим $k_o/k_p \approx 10^5$.

В области малых концентраций проявляется другая особенность LCo , выражаяющаяся в резком снижении каталитической активности. Для LCo , у которых оба заместителя R_1 и R_2 алкильного типа, данный эффект наступает при концентрациях $[LCo] \leq 10^{-4}$ моль/л, если же хотя бы один из них не алкил — $\leq 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Таким образом, зависимость \bar{P}_n от концентрации катализатора, на которой можно выделить четыре области, имеет достаточно сложный вид (рис. 3). В областях П-3 и П-4 закономерности катализа в присутствии LCo отличаются от таковых в присутствии ПСо лишь дополнительной реакцией каталитического обрыва цепи в области П-4. ММР продуктов таких процессов узкое: коэффициент полидисперсности \bar{P}_n/\bar{P}_w в области П-3 примерно 2, а в П-4 менее 2 по кинетическим причинам, которые, согласно работе [15], не зависят от вида катализатора. Зависимость величин \bar{P}_n от концентрации LCo в областях П-3 и П-4 также соответствует теоретическим предсказаниям [8, 15].

По мере уменьшения концентрации LCo (область П-2) происходит резкое уменьшение эффективности катализа, причем ММР характеризуется бимодальностью, часто хорошо выраженной (рис. 4). Доля низкомолекулярной моды растет по мере увеличения продолжительности полимеризации. Воспроизведимость результатов в этой области неудовлетворительная. Дальнейшее снижение концентрации LCo приводит к тому (область П-1), что коэффициент полидисперсности опять приближается к двум и почти пропадает зависимость \bar{P}_n от концентрации LCo . Очевидно, что в областях П-1 и П-2 затягивается переход катализатора в активное восстановленное состояние, как если бы в полимеризационной системе присутствовал катализитический яд, в количествах, соотносимых с количеством LCo и отравляющий LCo обратимо. Действительно, тщательность очистки мономера влияет на концентрационные пределы области П-2, однако определить условия получения строго воспроизводимых концентрационных пределов области П-2 не удалось. Возможные причины данного эффекта будут сообщены дополнительно. Единственным исключением оказался только кобалоксим VIII, у которого области П-2 и П-1 практически отсутствуют. Это связано с малой по сравнению с другими LCo величиной k_n , в результате чего кобалоксим VIII вводился в реакционную систему в количествах больших, чем другие LCo . Обратимое отравление LCo при использовании их в малых концентрациях, очевидно, было истинной причиной сообщен-

ных в работе [6] зависимостей констант скорости элементарных реакций полимеризации от длины радикала.

Кобалоксими эффективно регулируют ММ при полимеризации не только ММА, но и других метакрилатов, с теми же особенностями полимеризации, что и описанные выше. При полимеризации стирола эффективность катализа заметно падает (табл. 4), однако остается достаточно большой, например, $\bar{P}_n=2-10$ можно получить при введении 0,02 моль/л кобалоксима. При полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола, акрилатов, 2-метилвинилтетразола введение LCo в полимеризационную систему практически не сказывается на изменении ММ, вероятно, вследствие образования в начале полимеризации (во время периода индукции), аддукта LCoR, обладающего большей устойчивостью, чем в случае стирола. Величина периода индукции и электронные спектры поглощения указывают на то, что практически весь введенный кобалоксим в начале полимеризации превращается в LCoR.

Специально поставленные эксперименты показали, что ПММА и ПМАК, полученные с помощью катализа передачи на мономер, легко сополимеризуются с ионилакрилатом, N-винилпирролидоном, 2-метилвинилтетразолом, стиролом и ММА. Это следует из того, что в гель-хроматограммах сополимера ($\bar{P}_n>200$) пропадает пик исходного ПММА ($\bar{P}_n\approx 10$). Кроме того, сополимеры перечисленных мономеров с ПМАК ($\bar{P}_n\approx 10$), обладают типичными физическими свойствами блок- и граfft-сополимеров с гидрофильными и гидрофобными частями, и которых нет у гомополимеров. Обнаруженный в настоящей работе эффект раскрытия во времени полимеризации концевой двойной связи олигомера, возникающей в нем, согласно работам [1, 2], вследствие катализа (1) и (2), позволяет предположить еще одно объяснение снижения величины константы k_p при полимеризации указанных мономеров. Известно, что их радикалы роста более реакционоспособны, чем радикалы ММА и стирола. Кроме того, концевая связь их олигомеров менее экранирована, чем у ПММА. Все это создает предпосылки для более легкой, чем у ММА, гомополимеризации олигомеров и их сополимеризации со своим мономером, в результате чего в конечном итоге образуется длинноцепной полимер, несмотря на протекание параллельной реакции ограничения цепи (1)-(2).

Автор выражает благодарность Г. М. Трофимовой за исследование ГПХ и И. М. Бельговскому за оказанное содействие при выполнении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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., Плотников В. Д., Озерковский Б. В., Рошупкин В. П., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2588.
3. Марченко А. П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978. 109 с.
4. Гриднев А. А., Лампека Я. Д., Смирнов Б. Р., Яцимирский К. Б. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. № 3. С. 317.
5. Ениколопян Н. С., Бельговский И. М., Гриднев А. А., Марченко А. П., Смирнов Б. Р. А. с. 940487 СССР. // Б. И. 1987. № 11. С. 301.
6. Burgcuk A. F., O'Driscol K. F., Rempel G. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 3255.
7. Гриднев А. А., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 6. С. 1408.
8. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 18.
9. Абло А. В., Сырцова Г. П. // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 9. С. 2066.
10. Чугаев Л. А. Химия комплексных соединений. Л., 1979. С. 80.
11. Ciskowski I. M., Crumbliss A. L. // Inorgan. Chem. 1979. V. 18. № 3. P. 638.
12. Schrausser G. N. // Inorgan. Synth. 1968. V. 11. P. 61.
13. Hill H. A. C., Morales K. G. A. // J. Chem. Soc. A. 1969. № 4. P. 554.
14. Хорошун И. В., Проскина Н. Н., Бологоя О. А., Вайсбейн Ж. Ю. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 5. С. 616.
15. Гриднев А. А., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 85.
16. Kitjima M., Miamori K., Sato T. // J. Organ. Chem. 1987. V. 52. P. 706.
17. Гриднев А. А., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 3. С. 616.

A. A. Gridnev

**FEATURES OF RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE
AND METHACRYLATES IN THE PRESENCE OF COBALOXIMES**

S u m m a r y

Features of radical polymerization of methacrylates and styrene in the presence of dioximates Co (III) (cobaloximes) being effective catalytic regulators of MM have been studied. Obtained oligomers of methyl methacrylate and methacrylic acid are capable to radical copolymerization with various monomers providing the possibilities of synthesis of new grafted copolymers. The correlation between the structure and catalytic properties of cobaloximes has been studied. For polymerization of methyl methacrylate the effect of the catalytic chain termination is observed.