

УДК 541(128+64):542.952

Б. Р. Смирнов, Л. М., Пущаева, В. Д. Плотников

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

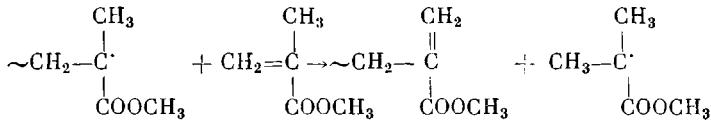
При полимеризации MMA в присутствии катализаторов передачи цепи — кобальтовых комплексов макротетрациклов — тетраметилового эфира гематопорфирина (Со-П), фталоцианина (Со-Ф) и смеси Со-Ф+хинолин наблюдается замедление полимеризации, возрастающее в ряду Со-П<Со-Ф<Со-Ф+хинолин. Все добавки не расходуются и по окончании процесса могут быть выделены в неизменном виде. Определенный по кинетическим данным стехиометрический коэффициент ингибиции многое больше двух, а для системы Со-Ф+хинолин превышает 10<sup>2</sup>. Наиболее вероятным механизмом замедления является катализ обрыва цепи на кобальтовых комплексах макротетрациклов.

Радикальная полимеризация в присутствии катализаторов передачи цепи всегда сопровождается замедлением скорости процесса [1]. Предполагалось [2], что замедление носит катализитический характер и связано с обрывом цепи при взаимодействии макрорадикала с интермедиатом катализитической реакции передачи цепи — гидридом кобальтового комплекса. Однако в последнее время были высказаны другие точки зрения на механизм такого замедления [3]. Это побудило нас к публикации экспериментальных данных, которые могут быть полезны для обсуждения данного вопроса.

Мономер MMA очищали по стандартной процедуре [4]. Чтобы исключить примеси, способные реагировать с катализатором, перед форполимеризацией в мономер добавляли 10<sup>-3</sup>—10<sup>-4</sup> моль/л последнего, и смесь прогревали при 90° в течение 2 ч. Мономер для опытов перемораживали из ампулы с «сиропом», содержащим катализатор, непосредственно на вакуумной установке.

Катализатором служил кобальтовый комплекс тетраметилового эфира гематопорфирина IX (Со-П) и кобальтовый комплекс фталоцианина (Со-Ф), очищенные на колонке с окисью алюминия. Сокатализатор — хинолин перегоняли под вакуумом при остаточном давлении 5 мм рт. ст., отбирая фракцию при  $t_{\text{кип}}=80^\circ$ . В качестве растворителя использовали бензол марки «для спектроскопии».

Кинетику полимеризации измеряли на микрокалориметре ДАК-1-1. В области коротких материальных цепей для трансформации зависимости скорость тепловыделения — время в кинетические кривые необходимо вносить поправку на теплоту образования концевой двойной связи



На основании структурной аналогии концевой группы с MMA предположили, что теплота образования концевой группы равна теплоте полимеризации MMA (иными словами, процесс катализитической передачи цепи (КПЦ) протекает атермически). Поправку на теплоту образования концевой группы вносили по уравнению

$$d[M]/dt = q^{-1} (dQ/dt) / (1 - P_n^{-1}),$$

где  $q=58,7$  кДж/моль — мольная теплота полимеризации MMA [5],  $Q$  — текущее тепловыделение в расчете на 1 моль. Теплоты полимеризации замещенных виниловых мономеров лежат в узком интервале и составляют 45–70 кДж/моль [6]. Взятая нами теплота образования концевой группы находится в середине интервала и возможная погрешность из-за неправильной оценки  $q$  не превысит 25 %. Поскольку во всех опытах  $P_n > 3$ , возможная погрешность величины  $d[M]/dt$  вследствие неточности оценки теплоты образования концевой группы менее 6 %.

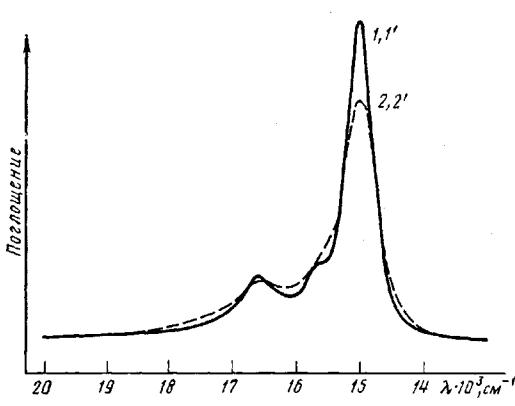


Рис. 1

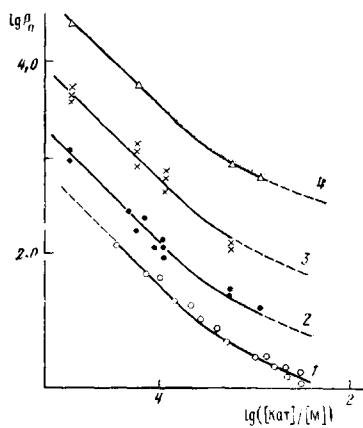


Рис. 2

Рис. 1. Электронные спектры поглощения полимеризатов ММА, содержащих  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л Со-Ф. 1 – без добавки; 2 – с  $10^{-1}$  моль/л хинолина; 1', 2' – спектры тех же полимеризатов через 3 ч. Здесь и на рис. 2–4 и 6 инициатор ДАК,  $10^{-2}$  моль/л, 60°

Рис. 2. Зависимость среднечисленной степени полимеризации от соотношения  $[Кат]/[M]$ . Растворитель бензол. 1 – Со-П, 2–4 – Со-Ф+ $10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3),  $10^{-1}$  моль/л хинолина (4). Кривые 2, 3, 4 сдвинуты по оси ординат на 0,5; 1,0; 1,5 единицы соответственно

Степень полимеризации определяли методом ГПХ [5] при конверсии по мономеру менее 10%.

Как сообщалось ранее, спектры поглощения Со-П не изменяются по ходу полимеризации ММА, и катализатор после окончания процесса может быть выделен в неизменном виде [1, 7]. Аналогичные измерения для Со-Ф представлены на рис. 1. Можно видеть, что добавки  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л хинолина в полимеризат с Со-Ф приводят к трансформации спектра поглощения в видимой области, что связано, вероятно, с образованием аксиального комплекса [8]. По ходу полимеризации спектры поглощения как с хинолином, так и без него, в пределах погрешности измерений не меняются. Катализатор был выделен из полимеризата по методике [7]. Эти факты дают основания утверждать, что никаких необратимых изменений катализатора при полимеризации не происходит.

Зависимости среднечисленной степени полимеризации  $P_n$  ПММА от соотношений концентраций катализатор – мономер приведены на рис. 2 в логарифмических координатах. Диапазон концентраций мономера для систем с Со-П – от 1 до 9,36, с Со-Ф от 3 до 9,38 моль/л, системы Со-Ф – хинолин изучались только при полимеризации в массе (9,38 моль/л). Диапазон изменений концентрации катализатора от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Во всех случаях величина  $P_n$  является однозначной функцией соотношения  $[Кат]/[M]$ . При  $P_n > 30$  зависимости на рис. 2 имеют линейный характер:  $\lg P_n = \lg ([Кат]/[M]) + \text{const}$ . Это область, где выполняется уравнение Майо

$$P_n^{-1} = P_0^{-1} + C_n [Кат]/[M] \quad (1)$$

Здесь  $P_0$  – среднечисленная степень полимеризации без катализатора,  $C_n = k_p/k_r$  – отношение констант скорости передачи и роста цепи. Поскольку уже при концентрации катализатора  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $P_n \ll P_0$ , в логарифмических координатах должно выполняться указанное выше соотношение со значением  $C_n = \text{const}$ .

Определенные из аноморфоз уравнения (1) величины  $C_n$  для области  $P_n > 30$  имеют следующие значения.

Катализатор	Со-П	Со-Ф	Со-Ф+ $+10^{-5}$ моль/л хинолина	Со-Ф+ $+10^{-1}$ моль/л хинолина	Хинолин без катализатора
$C_n \cdot 10^{-3}$	2,40	2,91	1,88	1,08	$10^{-7}$

Погрешность измерений при 99% достоверности по критерию Стьюдента находилась в пределах 15–25%.

Как катализаторы передачи цепи Со-П и Со-Ф имеют примерно равную активность. Без катализатора хинолин в интервале концентраций  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  моль/л практически не влияет на  $P_n$ . Добавка  $10^{-3}$  моль/л хинолина с Со-Ф не дает отличий в величине  $C_n$  по сравнению с опытом без добавки хинолина. Введение  $10^{-2}$  и  $10^{-1}$  моль/л хинолина приводит к уменьшению величины  $C_n$ , превышающему погрешность эксперимента. Таким образом, хинолин в указанных концентрациях действует как «катализитический яд», снижающий эффективность катализа передачи цепи на Со-Ф. На величину  $C_n$  для Со-П добавки хинолина в указанных концентрациях не влияют.

Для всех катализитических систем при  $P_n < 30$  наблюдается отклонение от уравнения Майо, хотя величина  $P_n$ , как и в области  $P_n > 30$ , однозначно определяется соотношением [Кат] / [М]. Для систем с Со-П это обстоятельство уже отмечалось ранее [7]. При сопоставлении кривых на рис. 2 обращает внимание идентичная форма зависимостей  $\lg P_n$  от  $\lg ([\text{Кат}] / [\text{М}])$  для различных катализитических систем. Если кривые на рис. 2 сдвинуть на величину  $\lg C_n$  по оси ординат, то данные для всех катализаторов описываются единой кривой. Как было показано в работе [9] на Со-П, в области  $P_n < 30$  величина  $C_n$  не является постоянной, а зависит от степени полимеризации, что и обуславливает отклонение от уравнения Майо. Результаты этой работы свидетельствуют о том, что зависимость  $C_n$  от  $P_n$  является универсальной для исследованных катализаторов.

Начальная скорость полимеризации для обоих изученных катализаторов имеет порядок по инициатору, равный 0,5. Для Со-Ф порядок 0,5 наблюдается при существенном замедлении полимеризации. При обычной ингибиционной полимеризации такой порядок по инициатору указывает на большую вероятность регенерации цепи на радикале ингибитора.

В теории ингибиционной полимеризации показано [10], что для решения обратной кинетической задачи не нужны абсолютные скорости полимеризации, а достаточно данных по коэффициентам замедления  $\gamma = (w_x/w_0)$ , где  $w_x = [M]^{-1}d[M]/dt$  – скорость реакции в присутствии катализатора,  $w_0 = [M]^{-1}d[M]/dt$  – скорость без катализатора.

При переходе к коэффициентам замедления исключаются систематические погрешности, источником которых являются калибровки калориметра. Поэтому все дальнейшее обсуждение данных мы будем вести в терминах коэффициента замедления.

Основные результаты по зависимости  $\gamma$  (при  $t \rightarrow 0$ ) от концентрации катализатора приведены на рис. 3 в координатах « $\gamma - \lg [\text{Кат}]$ ». Видно, что Со-П тормозит полимеризацию незначительно. Даже при  $[\text{Кат}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л значение  $\gamma = 0,8$ . Тем не менее эффект замедления является достоверным, поскольку существенно превышает погрешность (менее 6%, как указано выше). Для Со-Ф эффект замедления выражен сильнее. При  $[\text{Кат}] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л скорость полимеризации падает в 3 раза, и в этом случае существование эффекта замедления не вызывает никаких сомнений.

Введение хинолина  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  моль/л в полимеризат в отсутствие катализатора или с Со-П не дает достоверных отличий в скорости полимеризации от контроля. При введении же хинолина в полимеризат с Со-Ф наблюдается дополнительное снижение скорости реакции (рис. 3). Таким образом, в исследованном интервале концентраций сам хинолин не влияет ни на скорость, ни на степень полимеризации и не является ни передатчиком цепи, ни ингибитором. Но в присутствии Со-Ф он является усилителем (сокатализатором) ингибирующего действия Со-Ф.

На рис. 4 представлена зависимость коэффициента замедления от концентрации мономера. Растворителем в этом эксперименте был бензол, который является для MMA «кинетически идеальным». Скорость полимеризации в нем в отсутствие катализатора имеет строго первый порядок по мономеру [11], и величина  $\gamma$  не зависит от разбавления (рис. 4, кривая 1). Однако при введении катализатора  $\gamma$  падает при уменьшении концентра-

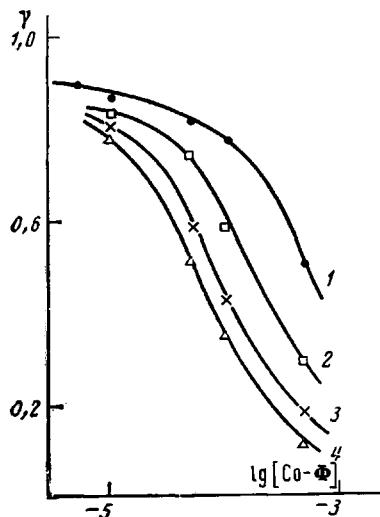


Рис. 3

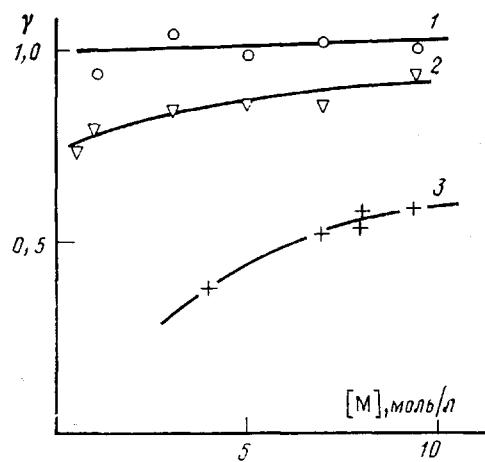


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициента замедления от концентрации катализатора, полимеризация в массе. 1 – Со-Ф, 2–4 – Со-Ф+ $10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3),  $10^{-1}$  моль/л хинолина (4)

Рис. 4. Зависимость коэффициента замедления от концентрации мономера. Растворитель бензол. 1 – без катализатора; 2 –  $[Сo-П]=2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 3 –  $[Сo-Ф]=1 \cdot 10^{-4}$  моль/л

ции мономера. Это означает, что порядок полимеризации по мономеру в этих случаях выше первого, т. е. мономер принимает участие не только в акте роста цепи.

Общий характер изменения скорости полимеризации по ходу процесса в присутствии Со-Ф такой же, как полученный ранее для Со-П [1, 7]. С возрастанием концентрации катализатора наблюдается вырождение гель-эффекта вплоть до его исчезновения. В случае Со-П вырождение гель-эффекта было связано с падением  $P_n$  в присутствии катализатора [9]. Однако в случае Со-Ф и систем Со-Ф+хинолин вырождение гель-эффекта связано также и с ингибирующим действием этих катализаторов. Добавки хинолина при постоянной концентрации Со-Ф приводят к увеличению  $P_n$ , но при этом растет время достижения стадии гель-эффекта и падает максимальная скорость полимеризации. Таким образом, действие Со-Ф на гель-эффект сходно с влиянием слабых ингибиторов обычного типа.

Рассмотрим причины, вызывающие торможение полимеризации в присутствии катализатора. В принципе возможны три типа эффектов замедления: 1) косвенное влияние катализатора, без его участия в актах роста и обрыва цепи; 2) тривиальное ингибирование за счет каких-либо активных фрагментов катализатора с их расходом по ходу процесса; 3) катализ замедления за счет взаимодействия катализатора с макрорадикалом, в результате которого замедляется рост или ускоряется обрыв кинетической цепи. В работе О'Дрисколя с соавторами [3] было высказано предположение, что замедление полимеризации MMA в присутствии катализатора не связано с его участием в каких-либо химических реакциях, а обусловлено лишь снижением  $P_n$ . Авторы работы [3] считают, что реакция квадратичного обрыва цепи (путем взаимодействия двух макрорадикалов) является диффузионно-контролируемой с самого начала процесса и константа скорости данной реакции растет с уменьшением  $P_n$  как следствие ускорения диффузии макрорадикалов. Согласно этой точке зрения, замедление должно однозначно определяться величиной  $P_n$ . Данные настоящей работы показывают, что это не так. Как можно видеть на рис. 5, универсальной зависимости  $\gamma$  от  $P_n$  не существует, каждой катализитической системе соответствует индивидуальная зависимость  $\gamma(P_n)$ . Для Со-Ф и си-

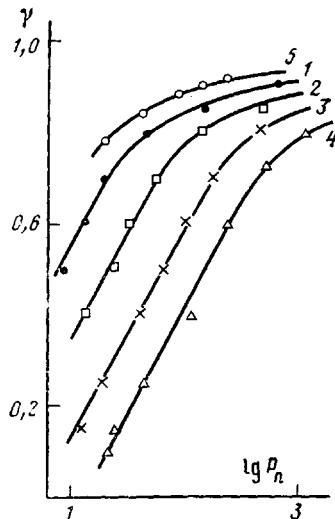


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициента замедления от степени полимеризации по данным рис. 2-4. 1-4 – Со-Ф; 5 – Со-П; 2-4 – с добавкой  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-1}$  моль/л хинолина соответственно

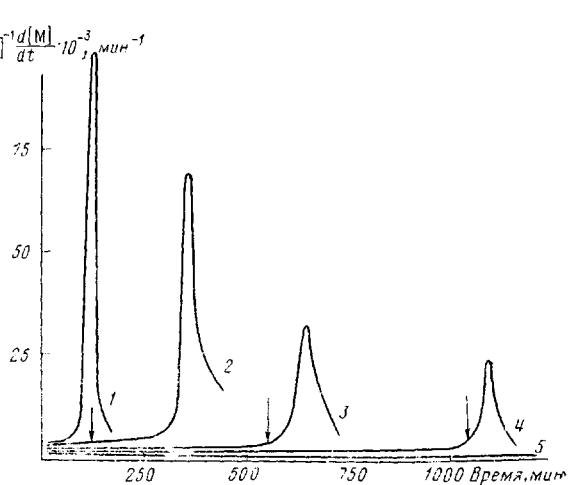


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации ММА от продолжительности процесса (полимеризация в массе). 1 – без катализатора; 2-5 – с добавкой  $10^{-2}$  моль/л хинолина.  $[Co-F] = 1 \cdot 10^{-5}$  (2),  $5 \cdot 10^{-5}$  (3),  $1 \cdot 10^{-4}$  (4) и  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (5). Стрелкой отмечено время  $\tau$  для расчета по уравнению (2)

системы с добавками хинолина  $\gamma$  сильно зависит от  $P_n$ , а для Со-П даже при  $P_n=3$   $\gamma=0,8$ .

Рассмотрим теперь концепцию замедления за счет обычного ингибирования и катализитического торможения. Обычные ингибиторы необратимо используются при обрыве цепи, превращаясь в продукты взаимодействия с макрорадикалами. Стехиометрический коэффициент ингибирования (число радикалов, гибнущих на одном активном фрагменте)  $\chi=2$  для случая отсутствия регенерации цепи на радикале ингибитора и  $\chi<2$ , если регенерация есть [12]. Экспериментальное значение  $\chi>2$  возможно, если активная добавка принимает участие более, чем в двух актах обрыва цепи. Подобные случаи многократного участия активной добавки в обрыве цепи следует рассматривать как результат катализитического процесса.

Экспериментально величину  $\chi$  можно определить по уравнению

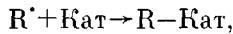
$$\chi \geq (1-\gamma^2)D/[Кат], \quad (2)$$

в котором  $(1-\gamma^2)$  – вероятность обрыва цепи с участием активной добавки [12];  $D=[I]f(1-e^{-k_d\tau})$  – число радикалов, образовавшихся при распаде инициатора за время  $\tau$ ;  $k_d$  и  $f$  – константа скорости распада инициатора и эффективность инициирования. Таким образом, в числителе уравнения (2) содержится концентрация радикалов, погибших с участием активной добавки, а в знаменателе – концентрация этой добавки. Выражение (2) дает значение  $\chi$ , если активная добавка полностью расходуется за время  $\tau$ . На самом деле катализатор не расходуется и остается после полимеризации в неизменном виде. Для таких систем уравнение (2) дает нижний предел величины  $\chi$ . Кинетические зависимости, подобные приведенным на рис. 6, позволяют определить среднее значение коэффициента замедления  $\gamma$ . За величину  $\tau$  для расчета  $D$  мы принимали время, за которое скорость полимеризации с катализатором достигала начальной скорости полимеризации без него, как это показано на рис. 6. Если же гель-эффект был полностью вырожден, за время  $\tau$  принимали время полного завершения полимеризации.

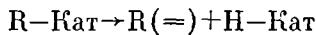
Величины параметра  $\chi$  для системы с Со-Ф представлены в таблице. Во всех экспериментах стехиометрический коэффициент ингибирования,

оцененный по нижнему пределу величины, существенно больше двух. В случае с добавками хинолина  $\chi$  превышает  $10^2$ . Таким образом, расчет стехиометрического коэффициента ингибирования не подтверждает гипотезу тривиального ингибирования и согласуется с концепцией катализитического ингибирования. Об отсутствии необратимых реакций катализатора с радикалами при полимеризации MMA свидетельствует также неизменность спектров поглощения как Со-П [7], так и Со-Ф (настоящая работа), после окончания процесса. Известные свободнорадикальные процессы с участием макроциклов типа порфиринов и фталоцианинов приводят к существенному изменению их спектров поглощения в видимой и в УФ-области. Реакции с пероксирадикалом  $\text{RO}_2^\cdot$  вызывают разрушение макроцикла с исчезновением характерных полос поглощения «порфиринового» спектра [13]. Реакции кобальтовых комплексов порфиринов с образованием стабильной связи Со-С вызывают менее заметные, но отчетливо регистрируемые изменения в соотношениях интенсивности  $\alpha$  и  $\beta$  полос поглощения [14]. Спектры же поглощения Со-П и Со-Ф в описанных выше опытах в пределах погрешности измерения не изменяются. Этот результат свидетельствует об отсутствии необратимых изменений катализатора по ходу процесса и не согласуется с гипотезой тривиального ингибирования. Таким образом, наиболее вероятной остается концепция катализитического ингибирования.

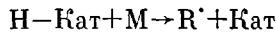
С учетом вновь полученных данных рассмотрим кинетическую схему катализитического ингибирования, которая включает, помимо обычных реакций инициирования, роста и обрыва цепи, стадию образования аддукта  $\text{R-Kat}$



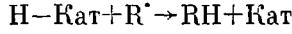
его распад по механизму  $\beta$ -эlimинирования



с образованием концевой двойной связи  $\text{R}(=)$  и гидрида  $\text{H-Kat}$ , и реакции «скрытого радикала»  $\text{H-Kat}$  с мономером с регенерацией цепи



и с радикалом



с обрывом кинетической цепи.

Анализ этой схемы показал, что порядки реакции по мономеру и инициатору составляют соответственно 1,5 к 0,5 (при условии быстрой регенерации катализатора), и возможен случай  $\chi \gg 2$ , поскольку катализатор регенерируется в реакции обрыва цепи.

Эффект действия хинолина можно объяснить, если предположить, что образование аксиальных комплексов и  $\text{H-Co-F}$  снижает их реакционную способность. При этом уменьшается эффективность катализитической передачи цепи за счет снижения скорости лимитирующей эту стадию реакции образования аддукта, и меняется соотношение конкурирующих стадий регенерации и обрыва на гидриде  $\text{H-Co-F}$  в пользу обрыва цепи, имеющего более низкий энергетический барьер.

Величины коэффициента замедления  $\gamma$ , расчетного времени замедленной полимеризации  $\tau$  и стехиометрического коэффициента ингибирования  $\chi$  для систем с Со-Ф и хинолином

$[\text{Co-Ф}] \cdot 10^5$ , моль/л	$\gamma$	$\tau$	$\chi$	$\gamma$	$\tau$	$\chi$	$\gamma$	$\tau$	$\chi$	$\gamma$	$\tau$	$\chi$
	[хинолин] = 0			[хинолин] = $10^{-3}$ моль/л			[хинолин] = $10^{-2}$ моль/л			[хинолин] = $10^{-1}$ моль/л		
1,0	0,92	55	13	0,84	80	26	0,81	120	40	0,78	190	68
5,0	0,83	140	9	0,75	255	21	0,59	575	62	0,51	$\infty$	>200
10,0	0,78	160	6	0,59	530	26	0,43	1090	60	0,35	$\infty$	>60
50,0	0,50	796	9	0,30	$\infty$	>30	0,19	$\infty$	>50	0,11	$\infty$	>50

Таким образом, вновь полученные экспериментальные данные не противоречат предложенной ранее схеме катализитического ингибирования и катализитической передачи цепи.

#### 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., Морозова Н. С., Пущаева Л. М., Марченко А. П., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 3. С. 603.
3. Burczyk A. F., O'Driscoll K. F., Rempel G. R. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3255.
4. Карапетян З. А., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1969.
5. Карапетян З. А., Атовмян Е. Г., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 303.
6. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М., 1979. С. 29.
7. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1042.
8. Stynes D. V., Stynes H. C., Ibers J. A., James B. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 1142.
9. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Плотников В. Л., Кузасев А. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1052.
10. Смирнов Б. Р., Карапетян З. А. // Карбоцепные соединения. М., 1977. С. 10.
11. Карапетян З. А., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2102.
12. Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 787.
13. Плисс Е. М., Мачтин В. А., Смирнов Б. Р., Могилевич М. М., Ржевская Н. В., Миронычев В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 260.
14. Оганова А. Г., Смирнов Б. Р., Ноффе Н. Т., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 4. С. 917.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20.05.88

B. R. Smirnov, L. M. Pushchaeva, V. D. Plotnikov

#### CATALYTIC INHIBITION OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

##### Summary

Polymerization of MMA in the presence of chain transfer agents; cobalt complexes of macrocycles of tetramethyl ester of hematoporfirine (Co-Po) and phthalocyanine (Co-Ph) and Co-Ph+quinoline mixture proceeds with retardation becoming more pronounced in the Co-Po < Co-Ph < Co-Ph+quinoline range. All the additives are not consumed and after the process can be separated in the unchanged form. The stoichiometric coefficient of inhibition is much more than 2 and for the Co-Ph+quinoline system exceeds 10<sup>2</sup>. The most probable mechanism of retardation includes the catalysis of the chain termination on cobalt complexes of macroheterocycles.