

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. Н. В. Смирнова, Г. А. Габриелян, Л. С. Гальбрайх

**КООРДИНАЦИОННО-РАДИКАЛЬНАЯ ЖИДКОФАЗНАЯ
ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Обнаружен новый эффект комплексообразования растущих радикалов с ионами переходных металлов в прививочной полимеризации МАК в водной среде. На примере ионов переходных металлов Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} показана принципиальная возможность протекания прививочной полимеризации МАК в присутствии указанных ионов по комплексно-радикальному механизму. Высказаны представления и предположения о механизме реакции.

В работе [1] при изучении реакции прививочной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) на поликапроамид (ПКА) с использованием в качестве инициатора окислительно-восстановительной системы (ОВС) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, позволяющей осуществить процесс прививки без образования гомополимера, было установлено, что введение ионов меди (II) в указанную ОВС приводит к существенному ускорению процесса прививочной полимеризации вследствие образования обратимой ОВС $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{Cu}^{2+}$. Последняя, как известно, значительно более активна и эффективна в инициировании радикальной полимеризации, чем бинарная ОВС [2].

Однако нами было обнаружено, что при введении ионов меди в реакционную систему в ходе прививочной полимеризации МАК на ПКА, инициируемой ОВС $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в момент, когда полностью израсходован $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, вместо ожидаемой гибели растущих цепей и ингибирования процесса прививки, наоборот, происходит ускорение процесса, причем наблюдается такой же кинетический эффект, как и при введении ионов Cu^{2+} в состав $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в начале реакции. Существенно отметить, что этот «феномен» проявляется исключительно в случае прививочной полимеризации МАК. При гомополимеризации МАК с использованием этой же инициирующей системы введение ионов Cu^{2+} в реакционную среду в аналогичных условиях вызывает ингибирование процесса ее гомополимеризации. Действительно, известно [3], что соединения меди являются эффективными ингибиторами радикальной полимеризации.

Обнаруженный нами впервые необычный кинетический эффект, вызванный ионами меди, был объяснен, исходя из представлений об образовании комплекса радикала роста с ионами меди и протекании прививочной полимеризации по координационно-радикальному механизму [4]. Отсутствие этого эффекта при гомополимеризации МАК, возможно, связано с трудностью образования комплекса ионов Cu^{2+} с растущим радикалом ввиду его подвижности и быстрой гибели по сравнению с привитым олигомерным радикалом.

В связи с этим существенный интерес представлял вопрос о том, обусловлен ли этот эффект комплексообразования особенностью поведения ионов Cu^{2+} в реакции роста цепи, или это имеет более общий характер и вызвано особой склонностью «жестко» фиксированных на полимерной подложке долгоживущих растущих макрорадикалов полиметакриловой кислоты (ПМАК) к образованию комплекса с переходными элементами ($3d$ -металлами), у которых имеются незаполненные d -орбитали.

В данной работе излагаются результаты исследования жидкофазной прививочной полимеризации МАК на ПКА в водной среде с участием солей Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} . В качестве соединений переходных металлов были использованы соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Прививочная полимеризация осуществлялась на промышленное ПКА-волокно (0,68 текс) с фильтрной вытяжкой без дополнительной ориентации. Волокно имело сильно разупорядоченную гексагональную структуру γ -формы со степенью кристалличности 40%.

Прививку осуществляли в водном растворе МАК с концентрацией 0,696–0,929 моль/л. Волокно помещали в раствор МАК, в который затем вносили 0,2% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ от массы мономера и 3 моля $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по отношению к массе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Прививку проводили при 70°. В серии опытов по изучению влияния ионов Cu^{2+} и других переходных металлов на кинетику прививки в начале процесса прививочной полимеризации, инициированной ОВС $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, проводили в течение 10 мин. Затем модифицированные образцы вынимали, тщательно отжимали и прополоскивали в дистиллированной воде (температура воды 70°) для удаления с поверхности образца следов инициирующей системы. Образцы помещали в другую ампулу с раствором МАК с концентрацией 0,696–0,029 моль/л, содержащим ионы переходных металлов и нагретым до 70°, и осуществляли процесс постпрививочной полимеризации.

После окончания процесса прививки образцы промывали горячей водой для удаления непрореагировавшего мономера и сушили до постоянной массы. Количество привитой ПМАК определяли гравиметрически и по количеству $-\text{COOH}$ -групп.

Сравнение данных, приведенных на рис. 1, показывает, что в случае постпрививочной полимеризации МАК в отсутствие ионов Cu^{2+} выход привитой ПМАК практически такой же, как в случае, когда процесс прививки не прерывался (кривая 1). Некоторое снижение скорости, наблюдаемое при постпрививке, связано, вероятно, с диффузией мономера к активным центрам. Сам факт протекания постпрививочной полимеризации после прерывания процесса прививки и удаления инициирующей системы свидетельствует о том, что в модифицированном прививкой ПКА-волокне имеются долгоживущие радикалы привитой ПМАК, способные участвовать в продолжении роста цепи при постпрививке.

Кинетика процесса существенно изменяется при постпрививочной полимеризации в присутствии ионов двухвалентной меди, и, как было показано, максимальный эффект ускорения наблюдается при введении в систему ионов Cu^{2+} с концентрацией $\sim 10^{-3}$ моль/л. Тот факт, что введение в реакционную систему ионов Cu^{2+} в количестве $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л вызывает существенное ускорение полимеризационного процесса, а наличие такого же количества ионов Cu^{2+} при гомополимеризации в аналогичных условиях – ингибирование, свидетельствует, по нашему мнению, о комплексообразовании в процессе постпрививочной полимеризации растущих макрорадикалов с ионами Cu^{2+} . Это оказалось весьма неожиданным, поскольку имеющиеся до сих пор литературные данные о возможности комплексообразования в процессах координационно-радикальной полимеризации в присутствии 3d-элементов относятся к мономерам, содержащим слабоосновные функциональные группы и являющимся основаниями Льюиса. Координация радикалов роста при полимеризации виниловых мономеров в присутствии 3d-элементов, как известно, приводит к повышению поляризации лиганда и его реакционной способности.

Можно предположить, что такой же эффект достигается при комплексообразовании ионов Cu^{2+} с макрорадикалами привитой цепи, что обуславливает переход от обычного механизма радикальной полимеризации, имеющего место до постпрививочной полимеризации, к координационно-радикальному с одновременным значительным повышением активности реакционного центра. Действительно, энергия активации постпрививочной полимеризации с участием ионов Cu^{2+} очень низкая (22 кДж/моль), и, как оказалось, более чем в 2 раза ниже энергии активации прививочной полимеризации МАК, инициируемой обратимой ОВС $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{Cl}^{2+}$ (57 кДж/моль).

Можно с большой вероятностью предположить, что координационно-радикальный механизм реализуется и при использовании этой обратимой инициирующей системы. Сравнительно более высокую энергию активации

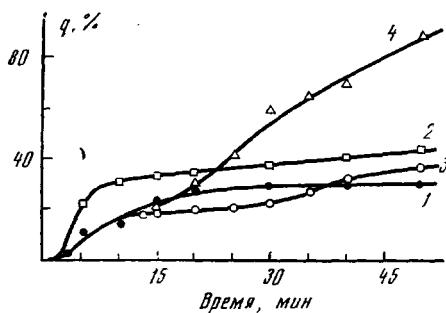


Рис. 1

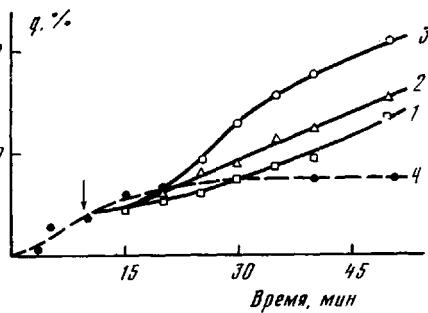


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые прививочной полимеризации МАК на ПКА, инициированной ОВС $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3$: 1 – в отсутствие ионов меди ($[MAK] = 0,696$ моль/л); 2 – в присутствии ионов меди ($[MAK] = 0,696$ моль/л, $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 3 – постпрививочная полимеризация в отсутствие ионов меди ($[MAK] = 0,929$ моль/л); 4 – постпрививочная полимеризация в присутствии ионов меди ($[MAK] = 0,929$ моль/л, $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

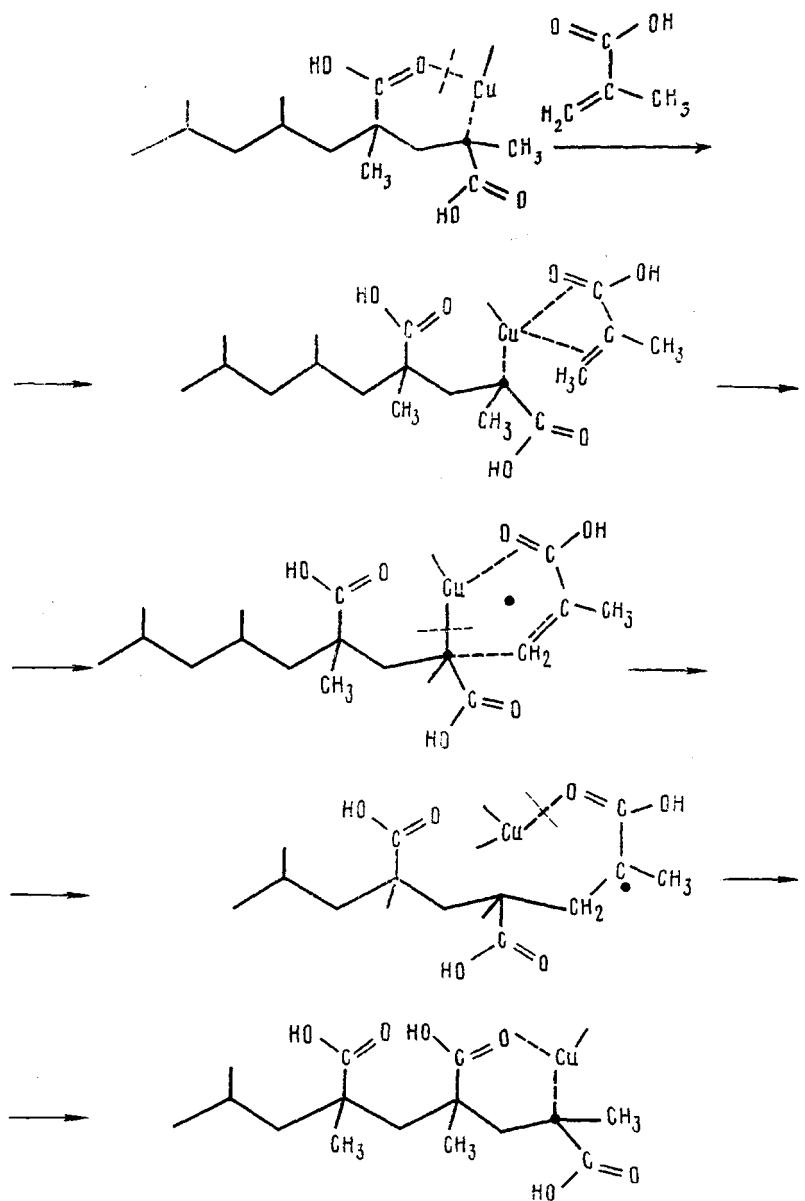
Рис. 2. Кинетические кривые постпрививочной полимеризации МАК на ПКА в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л различных переходных металлов: Co^{2+} (1), Ni^{2+} (2) и Fe^{2+} (3). Стрелкой отмечено начало постпрививочной полимеризации. 4 – кинетическая кривая прививочной полимеризации МАК на ПКА, инициированная ОВС $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3$, без прерывания процесса

в этом случае скорее всего следует связывать с реакцией распада сложного комплекса, возникающего между матрицей [5], компонентами инициирующей системы [6] и мономером [7] на стадии инициирования. В результате распада этого комплекса и протекания ряда последующих реакций (передача цепи на ПКА, присоединение первой молекулы мономера и т. д.) в матрице возникают устойчивые олигомерные радикалы, состоящие из нескольких (2–4) звеньев МАК. Накоплением в системе таких радикалов как раз и может быть обусловлен индукционный период, обнаруженный на кинетической кривой и отсутствующий, когда в системе имеются долгоживущие олигомерные радикалы (рис. 1, кривая 2). Видимо, природа олигомерного радикала такова, что она способствует образованию специфического комплекса, в котором одновременно участвуют неспаренный электрон и карбонильная группа концевого звена. Геометрия комплекса и конфигурация координационного центра не совсем ясны, однако имеются достаточные основания считать, что особенности его пространственного строения существенно облегчают внедрение очередной молекулы мономера. По всей вероятности, оно осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия, причем молекула МАК ведет себя как диеновый мономер.

С учетом изложенных выше соображений и существующих в настоящее время представлений о механизме комплексно-радикальной полимеризации MMA в присутствии кислот Льюиса механизм радикальной жидкофазной прививочной полимеризации МАК с участием ионов Cu^{2+} упрощенно можно представить схемой

Из приведенной схемы видно, что рост цепи осуществляется через образование циклического переходного состояния, включающего одновременную координацию радикала роста и мономера с атомом металла – комплексообразователя. В координационной сфере комплекса одновременно осуществляются акты лигандного обмена, внедрение координированного мономера в растущую цепь и миграция ионов Cu^{2+} к концевому звену, несущему неспаренный электрон.

Совокупный анализ полученных результатов и литературных данных о поведении ионов меди в радикально-цепной полимеризации [3, 6] приводит к выводу, что решающим фактором в формировании необычного комплекса с ионом меди в процессе прививочной полимеризации МАК на ПКА является особенность макрорадикала МАК, связанная, в частности, с наличием метильной группы [8]. Исходя из этих представлений, можно



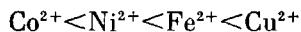
Схема

было ожидать, что аналогичные кинетические эффекты должны проявляться и при осуществлении прививочной полимеризации в присутствии других переходных металлов. Весьма интересным представлялось использование солей Со и Ni, комплекс которых с ненасыщенными соединениями, как известно, являются достаточно эффективными катализаторами ионно-координационной полимеризации олефинов. Интересным представлялось также выяснение поведения ионов Fe^{2+} в этом процессе в качестве активатора, имеющего много общего с ионами Cu^{2+} в радикально-цепных процессах.

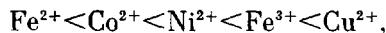
Как видно из данных рис. 2, введение в реакционную систему, содержащую долгоживущие радикалы в привитой цепи ПМАК, ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} также вызывает эффект ускорения реакции прививочной полимеризации. Поведение этих металлов, однако, существенно различается. Такое действие этих металлов в постпрививочной полимеризации МАК можно понять, исходя из предположения о различиях в электрон-

но-акцепторных свойствах металла. Не исключено, что определенный вклад вносят и другие факторы: конфигурация центрального атома, координационного центра и способность последнего координировать новую молекулу мономера. Все это, естественно, должно отражаться на свойствах реакционного центра роста, поляризуемости координируемого мономера и, в конечном итоге, на реакционной способности внедряемой молекулы мономера и на кинетике процесса в целом.

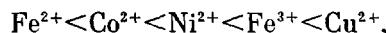
Из данных рис. 2 следует, что активность выбранных ионов металлов в процессах постпрививочной полимеризации изменяется в следующей последовательности:



В таком же ряду изменяется и электроотрицательность указанных металлов (о Fe^{2+} см. ниже):



что коррелирует с их активирующим действием в процессе полимеризации. Это согласуется с порядком расположения металлов в ряду Ирвинга и Вильямса по их способности к образованию устойчивых комплексов:



что симбатно изменению энергии $3d$ -орбиталей рассматриваемых катионов [9]. То обстоятельство, что ионы Fe^{2+} выпадают из этого ряда следует объяснить тем, что в условиях реакции ионы Fe^{2+} , вероятно, быстро окисляются в Fe^{3+} , которые, как видно из приведенных выше данных, характеризуются электроотрицательностью, близкой к Cu^{2+} . Известно, что Fe^{2+} легко переходят в Fe^{3+} в условиях прививочной полимеризации, инициированной ОВС, одним из компонентов которой являются ионы Fe^{2+} [10].

Приведенные выше результаты, таким образом, могут служить доказательством того, что прививочная полимеризация МАК на ПКА в водной среде может протекать по координационно-радикальному механизму не только с участием ионов Cu^{2+} , но и в присутствии других переходных d -металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнова Н. В., Габриелян Г. А. // Разработка высокоеффективных технологических процессов и оборудования, систем управления и автоматизированного проектирования в текстильной промышленности. М., 1987. С. 53.
- Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М., 1972. С. 240.
- Imoto T., Honda K., Tsuchida E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. P. 1243.
- Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 256.
- Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М., 1977. С. 264.
- Imoto M., Tanaka A., Ueno K., Takemoto K. // Makromolek. Chem. 1977. B. 18. S. 55.
- Bauer H., Ortelt M. // Makromolek. Chem. 1988. B. 189. S. 409.
- Nemethy G., Scheraga H. // J. Phys. Chem. 1969. V. 66. P. 1773.
- Irving H., Williams P. G. P. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3202.
- Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попова К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. М., 1988. С. 544.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
18.10.89

N. V. Smirnova, G. A. Gabrielyan, L. S. Gal'braikh

COORDINATION-RADICAL LIQUID-PHASE GRAFT POLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID IN THE PRESENCE OF TRANSITIONAL METALS

Summary

The new effect of complex formation between growing radicals and transitional metals ions in graft polymerization of MAA in the aqueous medium has been observed. The principle possibility of the complex-radical mechanism of graft polymerization is shown for Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions. The mechanism of the reaction is discussed.