

УДК 541(515+64).542.952

РАВНОВЕСНОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СТАДИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТОВ

© 1995 г. В. Д. Плотников

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 19.07.94 г.

Кинетика радикальной катализированной полимеризации ММА рассмотрена с учетом равновесных стадий – комплексообразования между основным компонентом катализатора (фталоцианином кобальта) и дополнительным (хинолином), а также обратимого восстановления фталоцианина кобальта другим дополнительным компонентом – ДМФА в смеси с уксусной кислотой. Определены соответствующие закономерности взаимосвязи равновесных и кинетических параметров по механизму образования промежуточных гидридных комплексов.

Катализическое ингибирование – относительно новое явление в радикальной полимеризации метакрилатов, обнаруженное при катализе передачи цепи на мономер фталоцианиновыми и диоксиматными комплексами двухвалентного кобальта [1, 2]. Эффективное проявление катализа ингибирования в присутствии этих комплексов происходит по мере добавления координирующих растворителей с высокой донорной способностью – хинолина, ДМФА и т.п. Предполагается, что их координация в качестве дополнительного аксиального лиганда приводит к повышению устойчивости промежуточного гидридного комплекса, и передача гидрид-атома происходит не только от радикала на мономер, но и в заметной степени от радикала на радикал с обрывом цепей. Кинетический анализ подтверждает участие гидридного интермедиата комплексов кобальта в катализе стадий полимеризации – передачи и обрыва цепи.

С практической стороны добавление координирующих полярных растворителей в данном случае было обусловлено прежде всего плохой растворимостью большинства фталоцианинов в метакриловых мономерах, а также необходимостью растворения некоторых полярных мономеров и образующихся полимеров, в частности для метакриламида [2] и метакрилонитрила. Автом в свое время было обнаружено, что в присутствии избыточного количества координирующего растворителя с аprotонными свойствами типа ДМФА или ДМСО происходит радикально-инициированное восстановление фталоцианинов кобальта до катализически неактивного одновалентного состояния центрального иона металла ([3], см. сноску на с. 617). Единственно вероятным путем восстановления представляется депротонирование промежуточного гидридного комплекса этими растворителями достаточно высокой ос-

новности, что также служит косвенным подтверждением механизма катализа передачи и обрыва цепи через гидридно-комплексный интермедиат. В свою очередь такое депротонирование можно обратимо уменьшить протонированием [4], и действительно количественное соотношение катализически активной и неактивной восстановленной формы фталоцианина кобальта становится намного больше при добавлении протонирующего агента, в частности безводной уксусной кислоты, близкой по параметрам растворимости и полярности к остальным компонентам полимеризационной смеси.

Таким образом, в отличие от чисто катализа передачи цепи в кинетике катализического ингибирования большое значение могут иметь равновесные процессы образования комплексных соединений катализатора с аксиальными лигандаами – координирующим растворителем и гидридом (протоном). Хотя практически принципы равновесного регулирования состояния катализатора уже были использованы, в частности для контролируемой полимеризации диметакрилатов [5], закономерности возможного влияния равновесных стадий комплексообразования на кинетические параметры радикальной катализированной полимеризации до сих пор не рассматривались.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали полимеризацию ММА, инициированную ДАК при 60°C (333 K), в присутствии фталоцианинов кобальта, растворенных в мономере совместно с добавкой хинолина или смеси ДМФА с CH₃COOH, в бензольном растворе. Мономер и растворители-добавки предварительно очищали обычными методами. Кинетические измерения скорости полимеризации проводили с

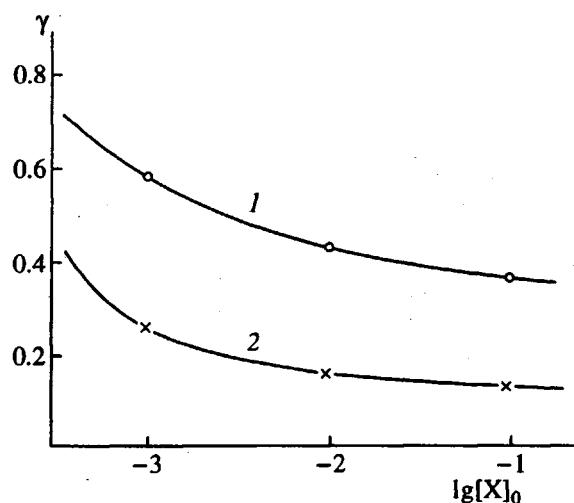


Рис. 1. Зависимость коэффициента замедления от концентрации хинолина при начальной концентрации фталоцианина $C_0 = 1 \times 10^{-4}$ (1) и 5×10^{-4} моль/л (2).

помощью микрокалориметра ДАК-1-1 по ампульной методике [1, 3, 6]. Состояние катализатора в полимеризационной смеси регистрировали по электронным спектрам поглощения в видимой области, снятым по ходу полимеризации в ампульных кюветах в термостатируемых держателях на спектрофотометре типа "Specord UV-VIS".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

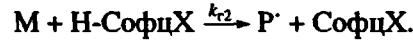
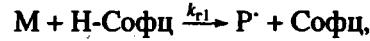
При использовании хорошо растворимого в мономере тетра(изобутил)фталоцианина кобальта (Софц) и координирующей добавки с высокой донорностью и низкой основностью – хинолина (Х) восстановления катализатора не происходит, а его ингибирующее влияние возрастает с повышением концентрации добавки Х к насыщению, как представлено на рис. 1. Согласно изложенному выше и ранее [1], предполагается, что в кинетическую схему каталитически ингибираванной полимеризации входят в этом случае следующие стадии.

1. Инициирование со скоростью w_{ii} .
2. Рост цепи присоединением звеньев мономера М к радикалам P^{\cdot} с константой k_p .
3. Бирадикальный обрыв цепи (терминация) с константой k_t .
4. Аксиальный комплексообразование Софц + $X \xrightleftharpoons{k_x}$ СофцХ.
5. Передача цепи через образование аддукта радикал-катализатор и его мгновенный распад путем β-эlimинирования на соответствующий гидридный комплекс-интермедиат и полимерный

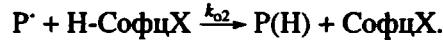
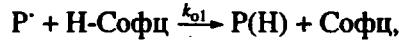
продукт Р(=) с концевой двойной связью, т.е. суммарно



6. Регенерация цепи



7. Обрыв цепи с образованием полимерного продукта Р(Н), гидрированного по концевой связи,



Предполагается также, что участие комплекса с аксиальным лигандром Х в этом каталитическом цикле не индуцирует его распада, т.е. катализатор выходит из цикла в исходной форме.

Применяя как обычно коэффициент замедления γ [1], из условия квазистационарности по концентрациям радикалов и гидридных интермедиатов можно получить выражение, связывающее γ и равновесные концентрации Софц и СофцХ

$$\frac{1 - \gamma^2}{\gamma^2} = \frac{2k_{o1}k_{n1}[\text{Софц}]}{(k_{o1} + k_{n1})[P^{\cdot}] + k_{r1}[M]} + \frac{2k_{o2}k_{n2}[\text{СофцХ}]}{(k_{o2} + k_{n2})[P^{\cdot}] + k_{r2}[M]}.$$

Поскольку при интенсивной регенерации цепи

$$k_{r1}[M] \gg (k_{o1} + k_{n1})[P^{\cdot}] \text{ и}$$

$$k_{r2}[M] \gg (k_{o2} + k_{n2})[P^{\cdot}],$$

сомножители при [Софц] и [СофцХ] можно обозначить константами ингибирования k_{in1} и k_{in2} , т.е.

$$\frac{1 - \gamma^2}{\gamma^2} = k_{in1}[\text{Софц}] + k_{in2}[\text{СофцХ}].$$

В отсутствие добавки хинолина при $[X] = 0$ и $\gamma = \gamma_0$ весь содержащийся в полимеризационной смеси катализатор находится в форме Софц, поэтому

$$\frac{1 - \gamma_0^2}{\gamma_0^2} = k_{in1}[\text{Софц}]_0.$$

При высоких значениях $[X]$ катализатор находится в форме СофцХ и в соответствии с рис. 1

асимптотически достигается предельное при данных условиях значение γ_∞ , поэтому

$$\frac{1 - \gamma^2}{\gamma_\infty^2} = k_{\text{ин2}} [\text{СофцX}]_\infty,$$

причем $[\text{Софц}]_0 = [\text{СофцX}]_\infty = [\text{Софц}] + [\text{СофцX}]$. С использованием $k_{\text{ин1}}$ и $k_{\text{ин2}}$ из последних выражений можно получить

$$\begin{aligned} \frac{1 - \gamma^2}{\gamma^2} &= \frac{1 - \gamma_0^2}{\gamma_0^2} \frac{[\text{Софц}]}{[\text{Софц}] + [\text{СофцX}]} + \\ &+ \frac{1 - \gamma_\infty^2}{\gamma_\infty^2} \frac{[\text{СофцX}]}{[\text{Софц}] + [\text{СофцX}]} \end{aligned}$$

и после преобразований – соотношение равновесных концентраций

$$\frac{[\text{Софц}]}{[\text{СофцX}]} = \frac{\gamma^2 - \gamma_\infty^2}{\gamma_0^2 - \gamma^2} \frac{\gamma_0^2}{\gamma_\infty^2}.$$

С другой стороны, это же соотношение может быть получено из условия равновесия стадии 4 кинетической схемы

$$K_x = \frac{[\text{СофцX}]}{[\text{Софц}] [X]}.$$

Здесь равновесное значение $[X]$ несколько меньше исходного $[X]_0$, так как $[X]_0 = [X] + [\text{СофцX}]$, поэтому после преобразования

$$\frac{[\text{Софц}]}{[\text{СофцX}]} = \frac{[\text{Софц}] + [\text{СофцX}]}{[X]_0} + \frac{1}{K_x [X]_0}.$$

Но поскольку используемые значения концентрации $[X]_0$ в 10–1000 раз больше исходной ($[\text{Софц}] + [\text{СофцX}]$), можно принять $[X] = [X]_0$, и соответственно в более удобном виде

$$\frac{[\text{Софц}]}{[\text{СофцX}]} = \frac{1}{K_x [X]_0}.$$

Таким образом,

$$\frac{\gamma^2 - \gamma_\infty^2}{\gamma_0^2 - \gamma^2} = \frac{1}{K_x [X]_0}.$$

Линейная зависимость левой части полученного выражения от $1/[X]_0$ в логарифмических координатах представлена на рис. 2, из отсечения определена величина константы устойчивости комплекса СофцX $1/K_x = 1.1 \times 10^{-2}$ моль/л и константы равновесия $K_x = 90.0$ л/моль. С помощью этой приближенной величины можно определить необходимую $[X]_0$ для получения заданного γ в интервале от γ_0 до γ_∞ при данном содержании катализатора.

$$\lg \left(\frac{\gamma_0^2 \gamma^2 - \gamma_\infty^2}{\gamma_\infty^2 \gamma_0^2 - \gamma^2} \right)$$

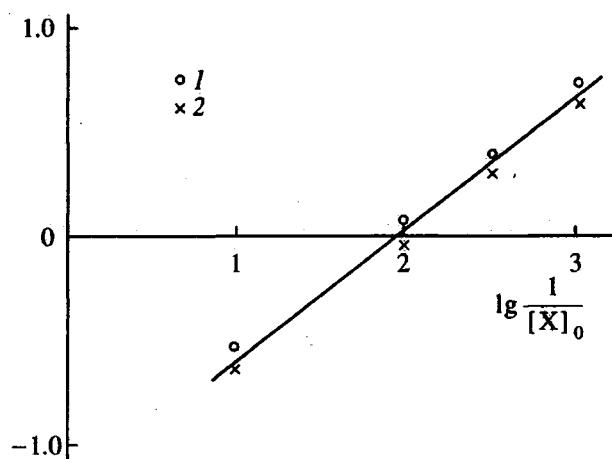


Рис. 2. Зависимость равновесного соотношения коэффициентов замедления от обратной величины начальной концентрации хинолина. Обозначения точек соответствуют использованным данным рис. 1.

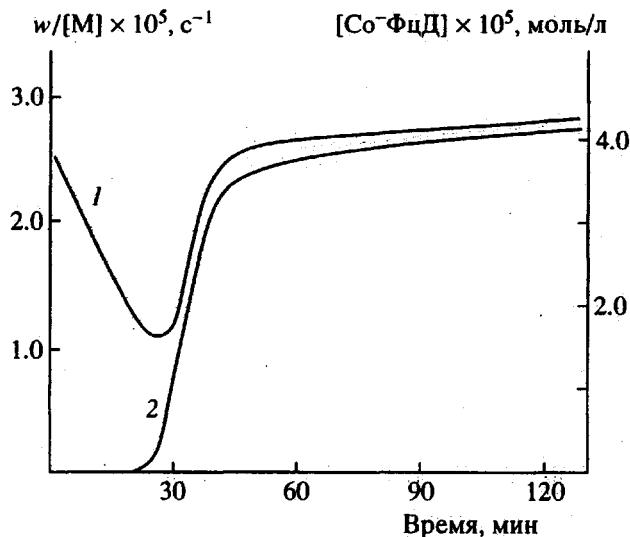


Рис. 3. Экспериментальная зависимость скорости полимеризации (1) и концентрации продукта восстановления катализатора (2) от времени при начальной концентрации MMA 3.75 моль/л, ДАК 6×10^{-3} моль/л, фталоцианина Co 4.2×10^{-5} моль/л в ДМФА при 60°C.

При использовании не растворимых в мономере фталоцианинов, в частности три(алкилсульфамидо)фталоцианинов кобальта, избыток добавки координирующего растворителя исключает стадию 4 из кинетической схемы, так как весь катализатор находится в форме комплекса с аксиальным лигандом. Если этот лиганд хинолин, то катализатор при полимеризации не изменяется [1],

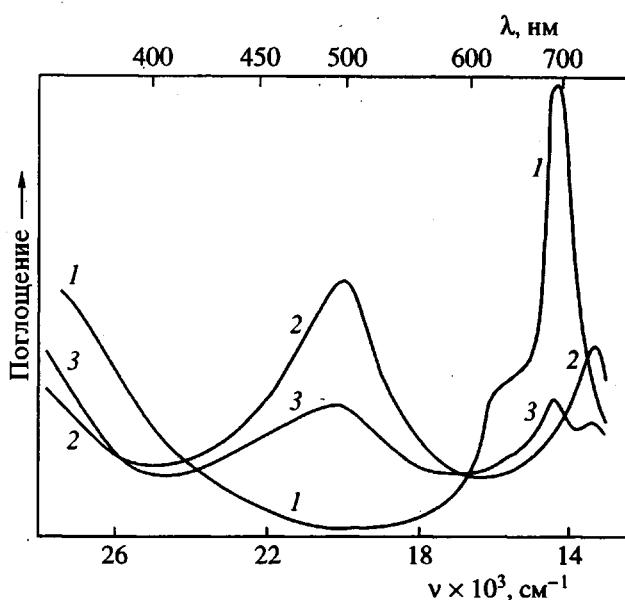


Рис. 4. Спектры поглощения фталоцианина Со в полимеризационной смеси (рис. 3): 1 – исходное состояние, 2 – практически полное восстановление в ДМФА, 3 – равновесное состояние при начальном соотношении $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{ДМФА}] = 1.3$.

равновесные стадии отсутствуют. В случае использования ДМФА (Д) восстановление катализатора сопровождает характерное изменение скорости полимеризации, что представлено на рис. 3. Регистрация накопления восстановленной формы не вызывает затруднений, так как в спектре поглощения соответствующие полосы хорошо разделены (рис. 4). Первоначальные слабо выраженные изменения спектра в пределах 0 - 25 мин полимеризации связаны с радикальной "очисткой" катализатора от дополнительных лигандов акцепторного типа, возможно, пероксида O_2^- , и этот этап в данном случае не представляет особого интереса. Последующий рост новых полос поглощения с четкими изобesticическими точками отражает уже непосредственно восстановление СофцД \rightarrow Со⁻фцД, когда происходит перенос заряда на центральный ион металлокомплекса.

Как предполагалось выше, это связано с равновесным депротонированием гидридного интермедиата: $\text{H-СофцД} + \text{Д} \rightleftharpoons \text{Со}^-\text{фцД} + \text{Н}^+\text{Д}$. В присутствии уксусной кислоты (НАц) избыток свободного Д исчезает, так как $\text{Д} + \text{НАц} \rightarrow \text{Н}^+\text{Д} + \text{Ац}^-$, и это равновесие восстановления полностью сдвигается влево, однако, следует ожидать появления нового равновесия: $\text{H-СофцД} + \text{Ац}^- \xrightleftharpoons{K_A} \text{Со}^-\text{фцД} + \text{НАц}$. Это подтверждается уменьшением доли [Со⁻фцД] с ростом избытка начальной $[\text{НАц}]_0$ относительно $[\text{Д}]_0$. Считая последнее равновесие стадией кинетической схемы

полимеризации, можно получить связь равновесных и кинетических параметров. С одной стороны, из условия равновесия

$$[\text{H-СофцД}] = \frac{[\text{Со}^-\text{фцД}] [\text{НАц}]}{K_A [\text{Ац}^-]}$$

Здесь практически

$$[\text{Ац}^-] = [\text{Н}^+\text{Д}] = [\text{Д}]_0$$

$$[\text{НАц}] = [\text{НАц}]_0 - [\text{Ац}^-] = [\text{НАц}]_0 - [\text{Д}]_0,$$

поэтому

$$[\text{H-СофцД}] = \frac{[\text{Со}^-\text{фцД}]}{K_A} \left(\frac{[\text{НАц}]_0}{[\text{Д}]_0} - 1 \right)$$

С другой стороны, из условий квазистационарности по радикалам

$$[\text{H-СофцД}] = \frac{w_u - k_\tau [\text{P}^\cdot]^2}{2k_o [\text{P}^\cdot]}$$

При обозначении скорости полимеризации w с использованием γ из равенства двух последних выражений получается

$$\left(\frac{w}{[\text{M}]} \right)_0 \frac{1 - \gamma^2}{\gamma} = \frac{2k_o k_p}{K_A k_\tau} [\text{Со}^-\text{фцД}] \left(\frac{[\text{НАц}]_0}{[\text{Д}]_0} - 1 \right)$$

Здесь значение скорости соответствует полимеризации в отсутствие катализатора, а $[\text{Со}^-\text{фцД}]$ можно выразить как из данных спектрофотометрии, так и из кинетических измерений. При устанавлившемся равновесии действующая концентрация $[\text{СофцД}] = [\text{СофцД}]_0 - [\text{Со}^-\text{фцД}]$ катализически ингибирует полимеризацию подобно случаю с хинолином с некоторой константой k_{in} , т.е.

$$\frac{1 - \gamma^2}{\gamma} = k_{in} [\text{СофцД}]_0 - [\text{Со}^-\text{фцД}],$$

причем $\frac{1 - \gamma_m^2}{\gamma_m^2} = k_{in} [\text{СофцД}]_0$. γ_m соответствует минимальному значению w в момент начала образования Со⁻фцД (рис. 3). После преобразований

$$[\text{Со}^-\text{фцД}] = [\text{СофцД}]_0 \frac{1 - \gamma_m^2 / \gamma^2}{1 - \gamma_m^2}$$

и с использованием этого равенства

$$\left(\frac{w}{[M]} \right)_0 \frac{(1-\gamma^2)(1-\gamma_m^2)}{\gamma(1-\gamma_m^2/\gamma^2)} = \\ = \frac{2k_o k_p}{k_r K_A} \frac{1}{K_A} [\text{СофЦД}]_0 \left(\frac{[\text{НАц}]_0}{[\text{Д}]_0} - 1 \right)$$

Из линейной зависимости (рис. 5) комбинации кинетических параметров левой части от комбинации концентрационных параметров правой определена приближенная величина $2k_o k_p / k_r K_A = 13.0 \text{ л/моль с}$.

В отличие от статического равновесия комплексования хинолина динамическое равновесие существования гидридного интермедиата возможно только при постоянном наличии радикалов, поэтому полученная комбинация констант соответствует характеру процесса, и для практического расчетного применения эта величина пригодна без разделения на индивидуальные константы.

С точки зрения эффективности катализа передачи цепи аксиальное комплексование дополнительного лиганда, как уже указывалось [1], уменьшает величину константы передачи. Тем не менее протонирование ДМФА добавками типа CH_3COOH имеет положительный эффект, так как препятствует восстановлению и полной дезактивации катализатора, сохраняя определенную действующую часть его концентрации.

В последнее время вновь возник устойчивый интерес к методам "укрощения" свободнорадикального роста и обрыва цепей с целью получения псевдоживущего режима полимеризации и узкого ММР продуктов [7]. Для этого используют обратимое блокирование растущих полимерных радикалов фрагментами инифертеров или стабильными свободными радикалами. Катализаторы передачи и обрыва цепи при определенных условиях также пригодны для этих целей [6, 8], и повышение устойчивости аддукта катализатор-радикал при введении дополнительного аксиального лиганда может оказать влияние на результат подобного регулирования.

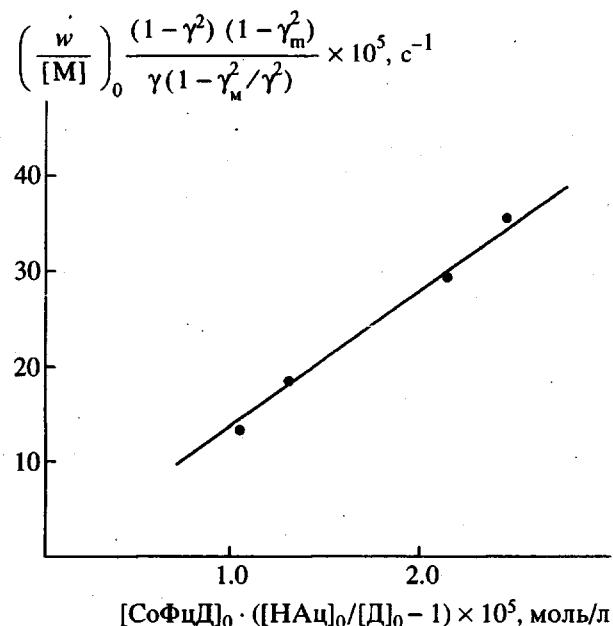


Рис. 5. Зависимость равновесного соотношения коэффициентов замедления от соотношения начальных концентраций уксусной кислоты и ДМФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов Б.Р., Пущаева Л.М., Плотников В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2378.
- Suddaby K., O'Driscoll K., Rudin A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1992. V. 30. № 4. P. 643.
- Гридинев А.А., Бельговский И.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 3. С. 616.
- Кундо Н.Н., Кейер Н.П. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 1. С. 147.
- Озерковский Б.В., Плотников В.Д., Роцупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1816.
- Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Плотников В.Д., Кузав А.И., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1051.
- Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K. // Trends Polym. Sci. 1994. V. 2. № 2. P. 66.
- Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.

Equilibrium Regulation in Catalytic Stages of the Radical Polymerization of Methacrylates

V. D. Plotnikov

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Abstract – The kinetics of catalytically inhibited radical polymerization of methyl methacrylate is considered by taking into account the equilibrium stages, that is, complex formation between the main (cobalt phthalocyanine) and additional (quinoline) components of the catalyst and reversible reduction of cobalt phthalocyanine by the other additional component (DMF-acetic acid mixture). The interplay between the equilibrium and kinetic parameters was described in terms of the mechanism of formation of intermediate hydride complexes.