

УДК 541(64+515).547.538.141

О РОЛИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПОРФИРИНА КОБАЛЬТА

© 1997 г. В. Д. Плотников

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

Поступила в редакцию 12.02.96 г.

Принята в печать 22.07.96 г.

На основе аналогии в изменениях кинетики и в поведении числовой дифференциальной функции ММР под влиянием комплексообразования порфирина кобальта с мономером или добавленным пиридином предложен механизм роста полимерных радикалов, включающий свободнорадикальный этап и последующий рост в аддукте с катализатором при наличии аксиального лиганда. Сделана оценка влияния мономера как лабильного лиганда на параметры ММР. Обсуждена возможность применения предложенного механизма для объяснения некоторых противоречивых данных в исследованиях каталитической передачи цепи.

Катализ передачи цепи на мономер под действием комплексов кобальта изучен на примере ряда виниловых мономеров – метакрилатов, акрилатов и стирола [1]. Кинетические данные и анализ ММ олигомерных продуктов полимеризации стирола в присутствии порфирина кобальта позволили установить, что передача цепи имеет каталитический характер, однако детальный механизм процесса оставался невыясненным [2]. В качестве возможной альтернативы механизму, включающему образование гидридного комплекса-интермедиата, ранее [1] был предложен процесс с комплексообразованием катализатора (механизм Михаэлиса–Ментена). Для метакрилатов нашел подтверждение гидридный механизм; в случае стирола предложение об активации мономера в результате комплексообразования с катализатором также не объясняет наблюдаемого снижения эффективности передачи цепи с ростом начальной концентрации мономера (более высокий порядок по мономеру в эмпирическом аналоге уравнения Майо [2]).

В отличие от метакрилатов стирол обладает легко поляризумой π -электронной системой и поэтому может участвовать в комплексообразовании как дополнительный аксиальный лиганд катализатора, дополняя систему сопряжения порфиринового макроцикла образованием π -комплекса. В этом случае активации мономера не происходит, но в полимеризационной смеси катализатор существует в двух формах – в свободном состоянии и в комплексе с мономером, которые могут иметь различную реакционную способность во взаимодействии с радикалом при передаче цепи. Это в свою очередь может быть причиной появления в

весовом ММР двух мод, соотношение которых определяется начальной концентрацией мономера [2].

С целью проверки возможности и условий такого воздействия на ММР проведены кинетическое сравнение и анализ числовых функций ММР продуктов радикальной полимеризации стирола в растворе в присутствии порфирина кобальта, в одном случае – по мере роста начальной концентрации мономера, а в другом – при постоянной начальной концентрации мономера, но с возрастающей концентрацией добавки пиридина как стандартного аксиального комплексообразователя [3], близкого по структуре к мономеру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол, растворители (бензол, толуол) и пиридин очищали обычными методами с осушкой и вакуумной перегонкой, критерием чистоты служило отсутствие ингибирующего влияния на кинетику радикальной полимеризации при изменении соотношения их концентраций. Для инициирования применяли ДАК, перекристаллизованный из спиртового раствора. Как и ранее, в качестве катализатора передачи цепи использовали кобальтовый комплекс тетраметилового эфира гематопорфирина IX [2, 4].

Компоненты полимеризационной смеси раздельно вакуумировали при остаточном давлении 0.133 Па в специальных стеклянных ампулах и затем смешивали без доступа воздуха, чтобы исключить образование кислородных комплексов катализатора [3] при растворении.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах при 333 К, измеряя скорость и глубину превращения по мономеру с помощью микрокалориметра ДАК-1-1. Весовые ММР олигомеров и полимеров после их сорбционной очистки регистрировали методом ГПХ, используя хроматограф "Waters-200" [2, 4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности, отличающие воздействие порфирина кобальта (КП) на полимеризацию стирола в массе, приводились ранее [2]. Начальная скорость полимеризации имеет первый порядок по концентрации инициатора, а в виде отношения к скорости в отсутствие катализатора (т.е. как коэффициент замедления γ) имеет зависимость от начальной концентрации катализатора $[КП]_0$, которая дает линейную анаморфозу в координатах $[КП]_0\gamma^2/(1 - \gamma^2) - \gamma$. Выраженного периода индукции не наблюдается, хотя замедление распространяется на весь процесс полимеризации. Это свидетельствует о том, что вначале происходит накопление некоторого количества лабильного аддукта катализатор-радикал, а в дальнейшем замедление имеет, возможно, характер катализитического ингибирования.

Для сравнения были проведены подобные кинетические измерения при полимеризации в бензольном растворе с начальной концентрацией стирола около 15 об. %, когда в отличие от полимеризации в массе в весовом ММР продуктов присутствует только мода низкомолекулярной фракции. Оказалось, что в данном случае начальная скорость полимеризации имеет обычный (равный 0.5) порядок по концентрации инициатора, а зависимость γ от $[КП]_0$ дает линейность анаморфозы уже в координатах $(1 - \gamma^2)/\gamma^2 - [КП]_0$. Как указывалось ранее [5], это характерно для катализитического ингибирования с интенсивной регенерацией цепи по гидридному механизму.

Таким образом, механизм катализа передачи цепи при полимеризации стирола в 15%-ном растворе можно считать известным; указанная концентрация мономера была принята постоянной для добавления возрастающих количеств пиридина.

Как и ожидалось, кинетические эффекты роста концентрации пиридина или мономера оказались аналогичны, но вследствие высокой координирующей способности пиридина уже при его 2%-ной концентрации в 15%-ном растворе стирола начальная скорость полимеризации приобретает первый порядок по инициатору и выполняется линейность анаморфозы $[КП]_0\gamma^2/(1 - \gamma^2) - \gamma$, как при полимеризации в массе. Возрастание скорости по времени также имеет плавный характер без выраженного периода индукции.

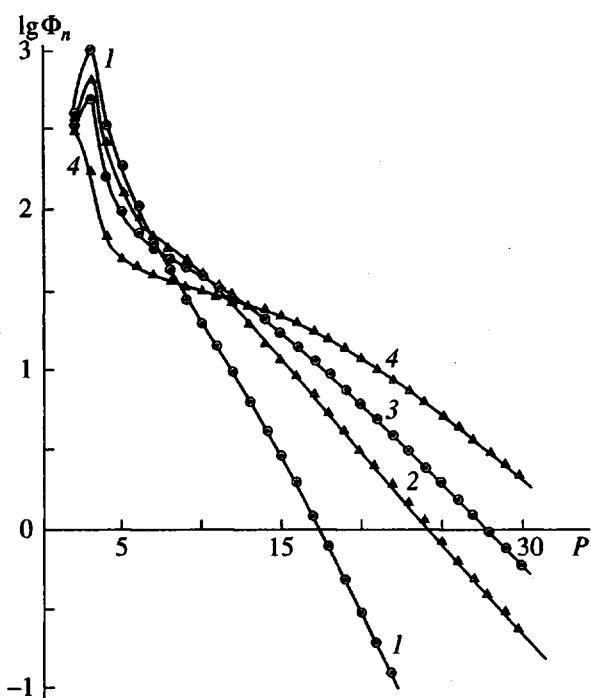


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы числовых функций распределения по степеням полимеризации: 1 – 21 об. % стирола в бензоле при $[КП]_0 = 2.7 \times 10^{-3}$ моль/л, 2 – 15% стирола и 0.3% пиридиния в бензоле при $[КП]_0 = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, 3 – стирол в массе при $[КП]_0 = 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л, 4 – 15% стирола и 2% пиридиния в бензоле при $[КП]_0 = 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л.

Аналогия кинетических зависимостей при одинаковых механизмах должна сопровождаться близким ММР продуктов, особенно числовых функций распределения Φ_n по степеням полимеризации X , связанных с кинетическими параметрами через вероятностные соотношения скоростей роста и передачи цепи [4]. На рис. 1 представлены полулогарифмические анаморфозы зависимостей Φ_n от X , полученные как обычно при полимеризации до 10% конверсии мономера. Подобие действия пиридиния и мономера при увеличении их концентрации достаточно очевидно.

Прежде всего следует отметить линейность всех зависимостей в области больших $X > 18$. Поскольку угол наклона в данном случае определяется величиной вероятности передачи цепи для полимерных радикалов, сохранение постоянства этой величины при $X > 18$ позволяет утверждать, что бимодальность ММР не является просто результатом смешения продуктов двух разных разделенных во времени процессов. В таком случае характерный перелом в $\lg \Phi_n$ при $X < 18$ и соответственно бимодальность ММР можно представить как результат передачи цепи одновременно двумя параллельными путями: на свободной форме

катализатора – по обычному гидридному механизму, на катализаторе в форме комплекса с мономером либо пиридином – через образование аддукта с радикалом, который способен к дополнительному росту в таком блокированном виде, и затем (после отделения лиганда мономера или пиридина) быстрый распад аддукта с β -элиминированием и передачей также по гидридному механизму. Последнее подтверждается приведенными ранее данными об идентичности и сохранении соотношения концевых групп олигомеров при полимеризации в массе или в растворе [2].

Согласно изложенному, предполагается, что в кинетическую схему входят следующие стадии.

1. Инициирование радикальными фрагментами ДАК.
2. Рост цепи присоединением звеньев мономера М к радикалу Р* с константой скорости k_p .
3. Бирадикальный обрыв цепей.
4. Равновесное комплексообразование с мономером или пиридином как аксиальным лигандом (Л)

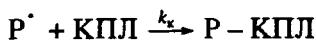


$$K_{\text{ПЛ}} = \frac{k_+}{k_-} \text{ – константа равновесия}$$

5. Передача цепи с образованием гидрида и молекулы полимера (олигомера) с концевой двойной связью



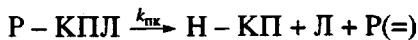
6. Образование аддукта в виде тройного комплекса



7. Дополнительный рост цепи в комплексе путем внедрения звеньев мономера



8. Распад аддукта (передача в комплексе)



9. Регенерация цепи



10. Обрыв цепи на гидриде КП



Как известно, рост полимерной цепи только в свободнорадикальном состоянии при интенсивной передаче характеризуется простейшим набором вероятностей роста ϵ_p и передачи $(1 - \epsilon_p)$ и по этому признаку относится к бернуlliевским процессам с числовой функцией распределения конеч-

ных состояний в виде ММР олигомеров и полимеров $\Phi_n(X) = \epsilon_p^{X-1} (1 - \epsilon_p)^n$ [4]. Появление возможности дополнительного роста в составе аддукта-комплекса приводит к тому, что конечное состояние в виде полимера длиной X может быть достигнуто $X + 1$ путями, один из которых чисто радикальный, а все остальные складываются из $(X - m)$ шагов свободнорадикального роста и последующих $(m - 1)$ шагов роста в комплексе при изменении m от 1 до X . Собственная вероятность каждого из путей характеризуется определенным сочетанием вероятности роста радикала ϵ_p , вероятности передачи ϵ_n и вероятности образования аддукта-комплекса ϵ_k с условием нормировки $\epsilon_p + \epsilon_n + \epsilon_k = 1$, вероятности роста в комплексе ϵ_{pk} и вероятности передачи в комплексе ϵ_{pk} с условием нормировки $\epsilon_{pk} + \epsilon_{nk} = 1$. По этим признакам процесс уже является марковским [6], и в таком случае $\Phi_n(X)$ выражается формулой полной вероятности

$$\Phi(X) = \epsilon_p^{X-1} \epsilon_n + \sum_{m=1}^X (\epsilon_p^{X-m} \epsilon_k \epsilon_{pk}^{m-1} \epsilon_{nk})$$

После вынесения ϵ_p^{X-1} суммирование дает геометрическую прогрессию

$$\Phi_n(X) =$$

$$= \epsilon_p^{X-1} \left\{ \epsilon_n + \epsilon_k \epsilon_{nk} \left[1 + \frac{\epsilon_{pk}}{\epsilon_p} + \left(\frac{\epsilon_{pk}}{\epsilon_p} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\epsilon_{pk}}{\epsilon_p} \right)^{X-1} \right] \right\}$$

и если $(\epsilon_{pk}/\epsilon_p) < 1$ при достаточно большой величине $X \rightarrow \infty$

$$\Phi_n(X) = \epsilon_p^X \left(\epsilon_n + \epsilon_k \epsilon_{nk} \frac{1}{1 - (\epsilon_{pk}/\epsilon_p)} \right),$$

что и приводит к линейности части полулогарифмической анаморфозы.

С другой стороны, считая вероятности постоянными и используя полную запись сумм в выражениях для последовательности $\Phi_n(1), \Phi_n(2), \Phi_n(3), \Phi_n(4)$, легко получить их взаимосвязь в виде

$$\Phi_n(4) - \epsilon_p \Phi_n(3) = [\Phi_n(3) - \epsilon_p \Phi_n(2)] \epsilon_{pk},$$

которая справедлива и для дальнейших значений $X = l$ в области нелинейности $\lg \Phi_n(X)$. Поэтому

$$\begin{aligned} \epsilon_{pk} &= \frac{\Phi_n(l+1) - \epsilon_p \Phi_n(l)}{\Phi_n(l) - \epsilon_p \Phi_n(l-1)} = \\ &= \frac{\Phi_n(l+2) - \epsilon_p \Phi_n(l+1)}{\Phi_n(l+1) - \epsilon_p \Phi_n(l)} \end{aligned}$$

Это равенство дает квадратное относительно ϵ_p уравнение, одно решение которого должно быть близко с величиной ϵ_p , полученной из наклона

линейной части анаморфозы рис. 1 при справедливости предложенного механизма. Оценочный расчет был проведен в области $l = 10 \pm 2$, где нет оснований сомневаться в независимости констант и вероятностей от X , и сопоставление показало, что различие в полученных парах значений ϵ_p действительно невелико и составляет менее 10% среднего.

По кинетической схеме вероятность роста определяется стадиями наибольших скоростей (стадии 2, 4, 5 и 6) в виде отношения

$$\epsilon_p = \frac{k_p[M][P^\cdot]}{k_p[M][P^\cdot] + k_n[K\pi][P^\cdot] + k_k[K\pi L][P^\cdot]}$$

Отсутствие явного периода индукции и спектральных изменений [2] свидетельствует о том, что стационарные концентрации аддуктов и интермедиатов при передаче цепи незначительны, поэтому можно считать, что для катализатора сумма равновесных концентраций равна начальной $[K\pi] + [K\pi L] = [K\pi]_0$ и соответственно

$$[K\pi] = \frac{[K\pi]_0}{K_L[L] + 1},$$

$$[K\pi L] = \frac{K_L[K\pi]_0[L]}{K_L[L] + 1}$$

В частном случае для полимеризации в массе, т.е. при $[L] = [M]_m$ начальная скорость образования аддукта-комплекса уже была охарактеризована [2] константой скорости ингибиования $k_x = 2.4 \times 10^3$ л/моль с, так что $k_k[K\pi L][P^\cdot] = k_x[K\pi]_0[P^\cdot]$. И если ввести соответственно константу передачи C_n , C_k и константу ингибиования C_x , отнесенные как обычно к константе роста, то выражение для ϵ_p можно преобразовать к виду линейной анаморфозы зависимости ϵ_p от $[M]$ (теперь уже при $[L] = [M]$):

$$C_n - K_L \left\{ \left(\frac{1}{\epsilon_p} - 1 \right) \frac{[M]^2}{[K\pi]_0} - C_x [M] \right\} = \\ = \left(\frac{1}{\epsilon_p} - 1 \right) \frac{[M]}{[K\pi]_0} - C_x \frac{[M]}{[M]_m}$$

При известных значениях $[M]_m = 8.74$ моль/л и $C_x = 13.6$ из наклона и отсечения этой анаморфозы (рис. 2) определена приближенная величина $K_L = 0.32$ л/моль, уточнено [2] значение $C_n = 5.5 \times 10^2$

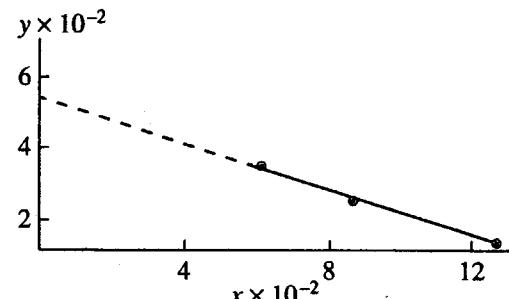


Рис. 2. Анаморфоза зависимости вероятности роста ϵ_p (при полимеризации без пиридина) от концентрации мономера $[M]$ в координатах $x-y$, где

$$x = \left(\frac{1}{\epsilon_p} - 1 \right) \frac{[M]^2}{[K\pi]_0} - C_x [M], y = \left(\frac{1}{\epsilon_p} - 1 \right) \frac{[M]}{[K\pi]_0} - C_x \frac{[M]}{[M]_m}.$$

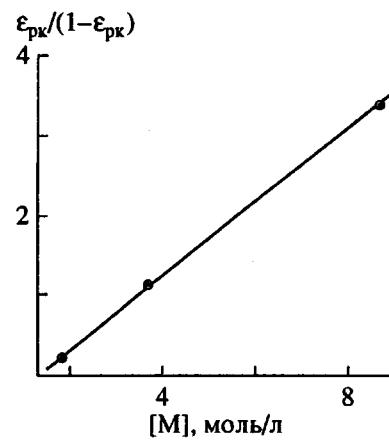


Рис. 3. Анаморфоза зависимости вероятности роста в комплексе-аддукте ϵ_{pk} (при полимеризации без пиридина) от концентрации мономера.

и вычислено $C_k = 2 \times 10^1$ для стирола и КП без добавок пиридина.

Вероятность дополнительного роста в аддукте-комплексе определяется скоростями стадий 7 и 8 в виде отношения

$$\epsilon_{pk} = \frac{k_{pk}[P - K\pi L][M]}{k_{pk}[P - K\pi L][M] + k_{nk}[P - K\pi L]},$$

$$\text{тогда } \frac{\epsilon_{pk}}{1 - \epsilon_{pk}} = \frac{k_{pk}}{k_{nk}} [M].$$

При возрастающей концентрации мономера без пиридина эта зависимость линейна (рис. 3) с наклоном, равным $k_{pk}/k_{nk} = 0.38$ л/моль, что достаточно близко к значению K_L , полученному выше. Этого можно ожидать, поскольку стадии роста в комплексе и координации мономера как

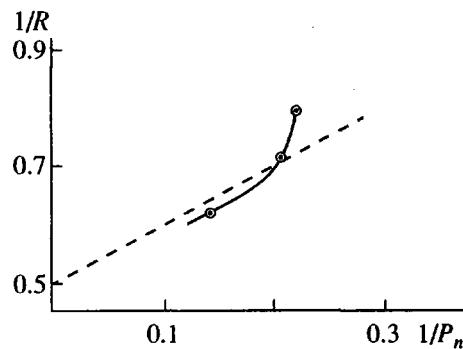
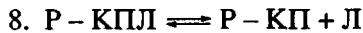
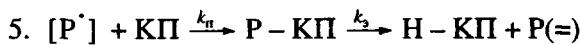


Рис. 4. Расчетная (штриховая линия) и экспериментальная зависимость обратной величины показателя полидисперсности от обратной среднечисленной степени полимеризации (в отсутствие пиридина).

лиганда представляют собой внедрение мономера во внутреннюю сферу комплекса и соответственно должны иметь близкие константы скорости, т.е. $k_{pk} \approx k_+$, а вследствие высокой лабильности такого лиганда $k_{pk} \approx k_-$.

Однако в присутствии пиридина с увеличением его концентрации возрастает и ϵ_{pk} , несмотря на постоянство концентрации мономера, причем оказалось, что практически линейна зависимость $(1 - \epsilon_{pk})/\epsilon_{pk}$ от $[L]$. Это кинетически объяснимо, если учесть высокую координирующую способность пиридина и уточнить стадии 5 и 8 следующим образом:



Такая конкуренция координации пиридина с элиминированием гидрида делает эту полимеризационную систему объектом отдельного исследования, интересного для реализации квазиживущего режима.

Используя ϵ_p и ϵ_{pk} , из кинетической схемы можно получить нулевой, первый и второй моменты (μ_0 , μ_1 и μ_2) функции ММР и оценить меру равновесного влияния на среднечисленную степень полимеризации X_n и показатель полидисперсности R . Для неосложненного катализа передачи цепи подобный расчет был проведен [7] как альтернатива применения функциональной зависимости C_n от X [4] при объяснении нелинейности зависимости Майо. В данном случае при условии стационарности по концентрациям радикалов и аддуктов через предельные суммы геометрических прогрессий по степеням ϵ_p и ϵ_{pk} получены вы-

ражения для моментов функции ММР при единичных концентрациях $[KPL]_0$ и $\sum_{i=2}^{\infty} [P_i]$:

$$\mu_0 = k_n + k_k K_L[L](\epsilon_{pk}\epsilon_p^{-1} - \epsilon_{pk} + 1)$$

$$\mu_1 = k_n \{1 + (1 - \epsilon_p)^{-1}\} + k_k K_L[L] \times$$

$$\times \{\epsilon_{pk}\epsilon_p^{-1}(1 + (1 - \epsilon_{pk})^{-1}) + (1 - \epsilon_p)^{-1} - \epsilon_{pk} + 1\}$$

$$\mu_2 = k_n \{1 + (1 - \epsilon_p)^{-1} + 2(1 - \epsilon_p)^{-2}\} + k_k K_L[L] \times$$

$$\times \{(1 + (1 - \epsilon_{pk})^{-1} + 2(1 - \epsilon_{pk})^{-2}) \times$$

$$\times (\epsilon_{pk}(1 - \epsilon_p)\epsilon_p^{-1} + 1) + (1 - \epsilon_p)^{-1}\epsilon_p \times$$

$$\times (1 + 2(1 - \epsilon_{pk})^{-1}) + 2\epsilon_p(1 - \epsilon_p)^{-2}\}$$

Эти громоздкие выражения в общем пригодны только для численного моделирования, но в частном случае, если аксиальный лиганд – мономер и $\epsilon_{pk}/(1 - \epsilon_{pk}) \approx K_L[M]$, а величина K_L порядка единицы, возможно упрощение, приводящее к следующим формулам:

$$\frac{1}{X_n} = \frac{\mu_0}{\mu_1} \approx \frac{k_n + k_k K_L[M][KPL]_0}{K_L[M] + 1} \frac{1}{k_p[M]}$$

$$R = \frac{\mu_0\mu_2}{(\mu_1)^2} = \frac{2X_n}{2 + X_n} \text{ или } \frac{1}{R} = \frac{1}{2} + \frac{1}{X_n}$$

Рисунок 4 показывает, что отклонение экспериментальных точек от полученной простой расчетной зависимости наблюдается лишь в области $X_n < 5$. Это может свидетельствовать о том, что предельное суммирование для малых X не совсем корректно, а зависимость C_n от X здесь все-таки существует.

Можно сделать еще некоторые примечательные выводы, рассмотрев неожиданно малые изменения величины $\Phi_n(2)$ с повышением концентрации мономера или пиридина. Такое поведение легко объясняется с учетом возрастающей возможности дополнительного роста мономерного радикала в аддукте-комплексе с катализатором. Обычная передача цепи мономерным радикалом с обратной реакцией регенерации в результате сводится к изомеризации $M^\cdot + KPL \rightleftharpoons H - KPL + M$, и по данной экспериментальной методике продукт-мономер не может быть учтен при определении функции ММР. Передача с дополнительным ростом в аддукте-комплексе $M - KPL$ приводит к образованию прежде всего димера и убывающих количеств последующих олигомеров, таким образом в ГПХ-анализ и расчет $\Phi_n(X)$ по мере увеличения $[L]$ все более полно вовлекаются продукты всех реакций радикалов с катализатором.

С помощью такого подхода можно также попытаться объяснить оставшиеся противоречия в исследованиях изменений средней константы передачи для малых X_n и показателя полидисперсности при полимеризации MMA, когда их величины для КП падают с уменьшением X_n [4], а для кобалоксима, наоборот, резко возрастают [8]; отмечается даже появление бимодальности ММР по ходу полимеризации [9].

Изомеризация мономерного радикала на КП в нашей работе была принята маловероятной [4], а в то же время на кобалоксимах (как моделях кофермента B_{12}) проведена серия исследований обратимого образования и распада комплексов с различными алкильными и мономерными радикалами [10–12]. В частности, в случае стирола прямо указывалось на преимущественное получение продукта-димера в условиях, исключающих свободнорадикальный рост [12]. Сообщалось также о наблюдаемой равноценности MMA и стирола в передаче цепи при сополимеризации в присутствии кобалоксима, несмотря на кажущееся различие значений константы передачи [13].

Во всех этих случаях кобалоксимы обязательно стабилизировались аксиальным лигандом (пиридином или трифенилfosфином). Показательно, что кобалоксимборофторид, не требующий такой лигандной стабилизации, в отсутствие пиридина влияет на полимеризацию MMA точно так же, как КП, т.е. с уменьшением X_n снижаются и средняя константа передачи цепи и показатель полидисперсности [14].

Таким образом, именно присутствие аксиального лиганда дает возможность роста мономерных радикалов в тройном комплексе-аддукте и вызывает обогащение анализируемой части продуктов полимеризации прежде всего димером и

ближайшими олигомерами. При этом происходит завышение традиционно определяемой по Майо величины константы передачи и объективное увеличение показателя полидисперсности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enikolopyan N.S., Smirnov B.R., Ponomarev G.V., Belgovskii I.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 4. P. 879.
2. Смирнов Б.Р., Плотников В.Д., Озерковский Б.В., Роцупкин В.П., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2588.
3. Marzilli L., Marzilli P., Halpern J. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1374.
4. Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Плотников В.Д., Кузев А.И., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1051.
5. Плотников В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1823.
6. Баруч-Рид А.Т. Элементы теории марковских процессов и их приложения. М.: Наука, 1969.
7. Гридинев А.А., Бельговский Й.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 85.
8. Burczyk A., O'Driscoll K., Rempel G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3255.
9. Гридинев А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2153.
10. Roewer G., Rehore D. // J. Pract. Chem. 1978. V. 320. P. 566.
11. Ng F.T., Rempel G., Halpern J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 2. P. 621.
12. Derenne S., Gaudemer A., Johnson M. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 322. № 2. P. 229.
13. Greuel M., Harwood H. // Polym. Prepr. 1991. V. 32. P. 545.
14. Sanayei Amin R., O'Driscoll K. // J. Macromol. Sci., Chem. 1989. V. 26. № 8. P. 1137.

On the Role of Complex Formation in the Catalysis of Chain Transfer Reaction in Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Cobalt Porphyrin

V. D. Plotnikov

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

Abstract—On the basis of the similarity of the changes in the kinetics and molecular mass distribution differential function caused by complex formation between cobalt porphyrin and the monomer or the added pyridine, a mechanism of polymer radical growth is proposed which involves a free-radical step followed by growth in the adduct with a catalyst in the presence of an axial ligand. The effect of the monomer as a labile ligand on molecular mass distribution parameters is estimated. The possibility of explaining some contradictory data on catalytic chain transfer in terms of this mechanism is discussed.