

УДК 541.64:547.538.141

## ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРОВ

© 1999 г. М. С. Царькова, Д. А. Кушлянский, В. А. Крючков, И. А. Грицкова

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 30.11.98 г.

Принята в печать 02.02.99 г.

Установлены зависимости скорости полимеризации стирола и ММ полимеров от строения органических комплексов кобальта(III) с тридентатными лигандами. Отличительной особенностью новых инициаторов является образование при их распаде одного радикала и, вследствие отсутствия клеточного эффекта, повышение эффективности инициирования и существенное снижение их концентрации по сравнению с инициаторами, обычно используемыми при эмульсионной полимеризации стирола. Установлено, что скорость полимеризации стирола зависит от длины алкильного заместителя в хелате органокобальта и уменьшается в ряду изопропил-этил-октил-цетил.

Проблема поиска инициирующих систем для низкотемпературной полимеризации стирола до сих пор актуальна. Известно, что весьма перспективными в этом плане являются органические комплексы кобальта(III) с тридентатными лигандами, сведения о которых содержатся в основном в патентной литературе [1–5]. Настоящая работа посвящена изучению некоторых закономерностей эмульсионной полимеризации стирола в присутствии таких комплексов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол квалификации ч., стабилизированный гидрохиноном, очищали от стабилизатора 10%-ным раствором щелочи, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, осушали прокаленным хлоридом кальция и дважды переконденсировали в вакууме. Мономер имел  $T_{\text{кип}} = 145^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 0.909 \text{ г}/\text{cm}^3$ ,  $n_D^{20} = 1.5462$ .

Инициаторы: комплексы алкилкобальта(III) с тридентатными основаниями Шиффа общей формулы алкил{2-[2-(2-аминоэтил)имино]пент-3-ен-4-олят}-(1,2-этилендиамин)-кобальт(III)бромиды, где алкил – этил-, изопропил-, октил-, цетил-. Чистоту комплексов контролировали методом ТСХ на  $\text{SiO}_2$  (пластины силуфол, элюент 0.1 N раствор ацетата натрия в смеси метанол : вода = 4 : 1 по объему). Гидропероксид изопропилбензола (ГИПЕРИЗ) – технический продукт, соответствовавший ТУ 38-102-93-92 (содержание активного продукта 76%), формальдегид сульфоксилат натрия (ронгалит)  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – технический продукт, со-

ответствовавший ТУ 6-14-61-84 (содержание безводного продукта 70%), персульфат калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  – продукт квалификации ч. применяли без дополнительной очистки.

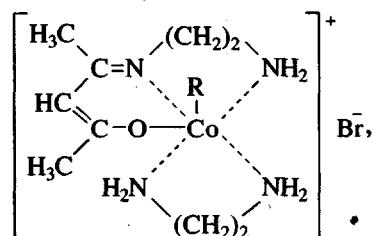
Пероксид бензоила – технический продукт, дважды переосаждали метанолом из раствора в хлороформе, сушили в вакууме до постоянной массы,  $T_{\text{пл}} = 106\text{--}108^{\circ}\text{C}$ .

В качестве детергента использовали алкилсульфонат натрия (Е-30)- $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$  без дополнительной очистки.

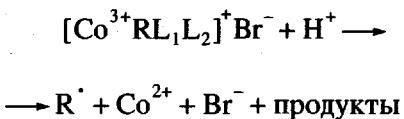
Скорость эмульсионной полимеризации измеряли дилатометрически, ММ полистиролов определяли вискозиметрическим методом (толуол,  $25^{\circ}\text{C}$ ). Размеры частиц полимерных супензий, значение Z-потенциала и распределение частиц по размерам измеряли методом лазерной спектроскопии на приборе фирмы "Malvern Z-sizer".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Органические комплексы кобальта общей формулы



где R – алифатический радикал заданного строения, представляют собой твердые вещества, устойчивые при хранении. Генерирование свободных алкильных радикалов происходит в растворах под действием протонов в интервале  $-20\dots+30^\circ\text{C}$  в слабо кислых и нейтральных средах по схеме



( $\text{L}_1$  и  $\text{L}_2$  – органические лиганды). В каждом элементарном акте образуется только один радикал, что повышает эффективность инициирования.

Растворимость органических комплексов кобальта в водной и углеводородной фазах существенно зависит от длины алифатического радикала. Так, комплексы с этильным и пропильным заместителями растворяются практически только в воде, комплекс с октильным заместителем растворим и в воде, и в мономере, а комплекс с цетильным радикалом растворим только в мономере. Комплексы с длинной алкильной цепью представляют особый интерес при проведении эмульсионной полимеризации мономеров, так как их можно рассматривать одновременно как инициаторы и ПАВ.

Исследования были начаты с изучения эмульсионной полимеризации стирола в присутствии четырех бромидных хелатов с изопропильным, этильным, октильным и цетильным заместителями. Так как кобальторганические инициаторы являются pH-зависимыми и распадаются под действием ионов  $\text{H}^+$ , процесс проводили при pH 7 и температуре  $20^\circ\text{C}$ . Концентрацию инициаторов выбирали по зависимостям скорости полимеризации от концентрации инициатора, полученным ранее [1], она составляла  $[\text{In}] = 0.028 \text{ мол. \%}$  в расчете на мономер. Объемное соотношение фаз мономер : вода = 1 : 1.5, концентрация эмульгатора Е-30 составляла 4 мас.% в расчете на водную fazу.

Кинетические кривые конверсия–время, приведенные на рис. 1, имеют типичный для эмульсионной полимеризации S-образный вид и характеризуются незначительным индукционным периодом, продолжительным стационарным участком и уменьшением скорости полимеризации при высоких конверсиях мономера.

Скорость полимеризации стирола существенно зависит от длины алкильного заместителя в хелате кобальта и уменьшается в ряду изопропил–этил–октил–цетил.

С самой высокой скоростью протекает полимеризация стирола в присутствии комплекса кобальта с изопропильным заместителем. Полимеризация, инициируемая комплексом кобальта с

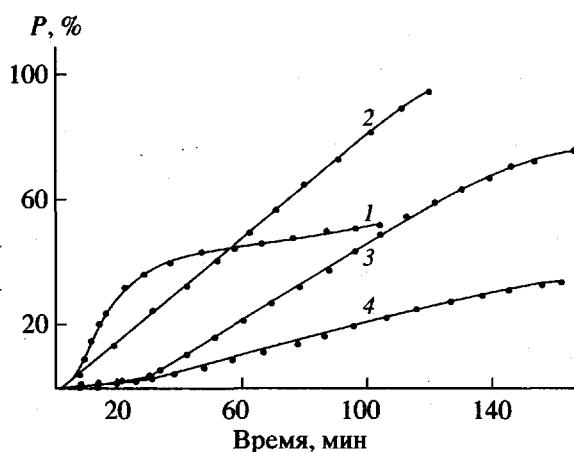


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера от продолжительности эмульсионной полимеризации стирола, инициируемой кобальторганическими комплексами с различными алкильными заместителями: 1 – *i*-PrCo...Br, 2 – EtCo...Br, 3 – OctCo...Br, 4 – CetCo...Br.

этильным заместителем, протекает со скоростью в  $\sim 3$  раза меньшей, а с октильным – в 3.5 раза меньшей, чем в присутствии изопропилкобальтбромида. При использовании в качестве инициатора комплекса кобальта с цетильным заместителем полимеризация протекает с наименьшей скоростью, близкой к наблюдаемой при полимеризации стирола в присутствии маслорастворимых инициаторов. Полученные результаты можно объяснить тем, что скорость распада хелатов органокобальта с вторичными алкильными радикалами выше, чем у комплексов с первичными алкильными заместителями.

ММ полистиролов, получаемых при инициировании хелатами органокобальта, имеют значения  $(2.1\text{--}24) \times 10^6$  в зависимости от длины алкильного заместителя в комплексе кобальта и изменяются в противоположном направлении по отношению к скорости полимеризации. Повышение скорости полимеризации связано с увеличением числа частиц за счет возрастания количества свободных радикалов, а уменьшение ММ полимера – с ростом скорости реакции обрыва цепи.

Полученные результаты сравнивали с данными по полимеризации стирола в присутствии широко используемых водорастворимых инициаторов – персульфата калия и пероксида водорода. Оказалось, что скорости полимеризации одного порядка достигаются при концентрации изопропильного комплекса в 10 раз меньшей, чем концентрация персульфата калия и пероксида водорода (таблица). Следует обратить внимание на то, что процесс в присутствии пероксидных инициаторов

Параметры полимеризации стирола в присутствии инициаторов различной природы. Соотношение фаз мономер : вода = 1 : 1.5, концентрация эмульгатора Е-30 4%

Инициатор	Концентрация		рН	T, °C	w, %/мин	[η] <sup>*</sup> (толуол, 25°C), дL/g	$M_\eta \times 10^{-6}$	Z-потен- циал, мВ	D, нм
	мас. %	мол. %							
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1	0.4	7	60	4.8	4.4	2.50	-74.7	61.2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	3.0	7	60	4.3	6.5	4.40	-	70.4
Пероксид бензоила	1	0.4	7	60	0.7	1.4	0.45	-55.3	96.6
ГИПЕРИЗ	1	0.7	7	60	0.16	0.9	0.25	-70.6	73.2
ГИПЕРИЗ/рон- галит	0.1	0.07	7	20	0.12	2.3	0.97	-	-
То же	0.1	0.07	5.5	20	1.2	2.6	1.16	-	-
i-PrCo...Br	0.1	0.028	7	20	2.6	3.9	2.10	-18.4	54.8
OctCo...Br	0.12	0.028	7	20	0.7	12.3	11.00	-18.9	94.3
CetCo...Br	0.15	0.028	7	20	0.2	21.0	24.00	-11.1	83.0
EtCo...Gly	0.1	0.028	7	20	2.5	6.6	4.48	-	-
EtCo...Gly	0.1	0.028	5.5	20	3.8	4.2	2.36	-	-

проводили при 60°C, а в присутствии комплекса кобальта при 20°C. Полученные результаты однозначно указывают на большую эффективность как инициатора комплекса кобальта с изопропильным заместителем.

Анализ дисперсности полимерных супензий методом лазерной спектроскопии показал, что латексные частицы имеют средний размер около 0.1 мкм. Латекс, синтезированный в присутствии комплексов органокобальта, характеризуется более узким распределением частиц по диаметрам по сравнению с латексом, полученным в присутствии персульфата калия. Так, коэффициент полидисперсности полимерных супензий, для синтеза которых использовали комплексы кобальта в качестве инициаторов, равен 1.01 при стандартном отклонении 7.1%. Для сравнения: ПС-латекс, синтезированный с применением персульфата калия, имеет коэффициент полидисперсности 1.08 при стандартном отклонении 28%.

Аналогичная картина наблюдается при сравнении скорости полимеризации стирола в присутствии маслорастворимых инициаторов (комплексов с октильным и цетильным заместителями) со скоростью процесса, наблюдавшейся при инициировании полимеризации пероксидом бензоила и ГИПЕРИЗ. Диаметры латексных частиц, полу-

ченных в присутствии пероксида бензоила и комплекса с цетильным заместителем, также близки по своим значениям и почти в 2 раза превышают диаметры частиц, образованных в присутствии водорастворимых инициаторов. Однако ММ полимеров при использовании маслорастворимых инициаторов различной природы существенно различаются между собой: в присутствии комплексов кобальта с октильным и цетильным заместителями в качестве инициаторов значения ММ полимеров достигают  $24 \times 10^6$ , а при инициировании процесса пероксидом бензоила и ГИПЕРИЗ –  $4.5 \times 10^5$ . Увеличение значений ММ полистирола при инициировании комплексами с октильным и цетильным заместителями более чем на 2 порядка связано, по всей видимости, не только с пониженной исходной концентрацией комплексов кобальта и меньшей температурой реакции, но и с тем, что они, выступая в качестве ПАВ, участвуют в формировании межфазного адсорбционного слоя, тем самым уменьшая концентрацию радикалов в зоне реакции.

Это предположение подтверждается данными по поверхностному натяжению на границе раздела водный раствор инициатора–воздух, приведенными на рис. 2. Видно, что комплексы с этильным и метильным заместителем не снижают

поверхностное натяжение, в то время как комплекс кобальта с октильным заместителем понижает поверхностное натяжение с 72.4 до 39 мН/м. Комплекс с цетильным радикалом обладает наиболее ярко выраженными поверхностно-активными свойствами.

Значения Z-потенциала частиц полимерных супензий, полученные методом лазерной спектроскопии, приведены в таблице. Невысокая величина отрицательного заряда частиц однозначно указывает на участие положительно заряженных фрагментов органических комплексов кобальта в формировании межфазного адсорбционного слоя на поверхности латексных частиц. Напомним, что при полимеризации стирола, инициируемой персульфатом калия, даже в отсутствие ПАВ Z-потенциал составляет  $-80$  мВ.

Результаты эксперимента по полимеризации стирола в присутствии окислительно-восстановительной системы ГИПЕРИЗ–ронгалит (формальдегид сульфоксилат натрия) и комплексов органокобальта приведены на рис. 3 и в таблице. В качестве хелата кобальта использовали комплекс, в котором один из этилендиаминных лигандов был заменен на остаток аминоуксусной кислоты. В этом комплексе, названном этилкобальтглицином ( $\text{EtCo}... \text{Gly}$ ), отсутствует бромид-анион, благодаря чему он является электронейтральным. Полимеризацию проводили при двух значениях  $\text{pH}$  7 и 5.5 и стехиометрическом соотношении ГИПЕРИЗ : ронгалит = 2 : 1 (моли). Следует отметить, что в нейтральной среде ( $\text{pH}$  7) скорость полимеризации в присутствии системы ГИПЕРИЗ–ронгалит при прочих равных условиях была в  $\sim 20$  раз ниже, чем в присутствии этилкобальтглицина. При уменьшении  $\text{pH}$  до 5.5 скорость процесса существенно возрастила (в  $\sim 10$  раз), но все равно была ниже, чем в присутствии комплекса органокобальта. ММ полимера и в этом случае, как и для маслорастворимых инициаторов, ниже, чем при инициировании этилкобальтглицином.

Эффективную энергию активации эмульсионной полимеризации стирола, инициируемой комплексами органокобальта, рассчитывали на основании данных по влиянию температуры на кинетику полимеризации (рис. 4). Ее величина составляет 42.6 кДж/моль и близка к значению, обычно наблюдаемому при применении окислительно-восстановительных систем.

Таким образом, отличительными особенностями нового класса инициаторов (комплексов алкилкобальта с тридентатными лигандами) являются зависимость их распада от  $\text{pH}$  среды, распад при низких температурах, возможность выполне-

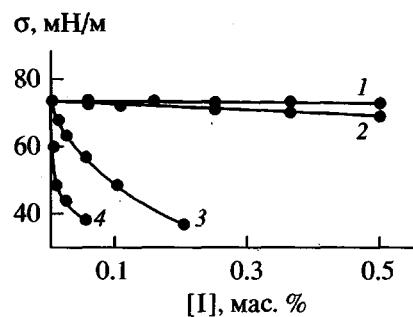


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения на границе водный раствор кобальторганического инициатора–воздух: 1 –  $\text{MeCo}... \text{Br}$ , 2 –  $\text{EtCo}... \text{Br}$ , 3 –  $\text{OctCo}... \text{Br}$ , 4 –  $\text{CetCo}... \text{Br}$ .

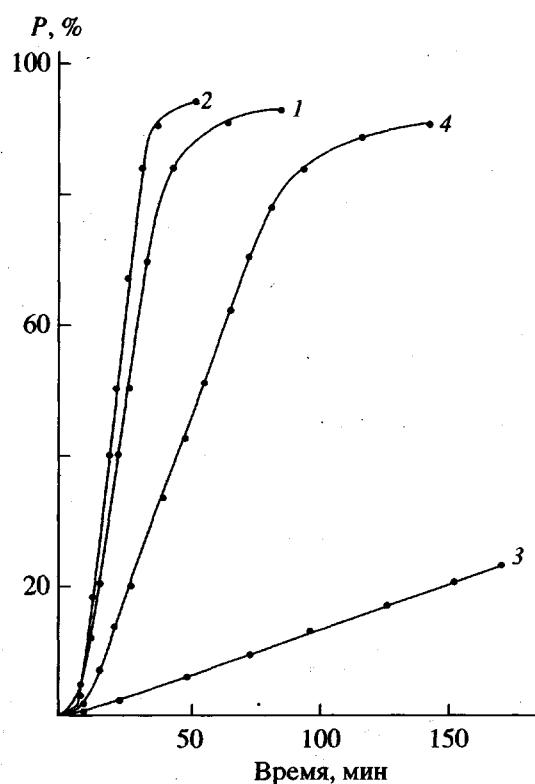


Рис. 3. Зависимость конверсии мономера от продолжительности эмульсионной полимеризации стирола, инициированной  $\text{EtCo}... \text{Gly}$  (1, 2) и ГИПЕРИЗ – ронгалит (3, 4).  $\text{pH}$  7 (1, 3) и  $\text{pH}$  5.5 (2, 4).

ния двойной функции – инициатора и ПАВ. Отсутствие эффекта клетки по причине образования при распаде комплекса только одного инициирующего радикала приводит к значительному повышению эффективности этих инициаторов и возможности снижения их концентрации. При этом полимеризация проходит с высокими скоростями до глубоких конверсий, образующийся

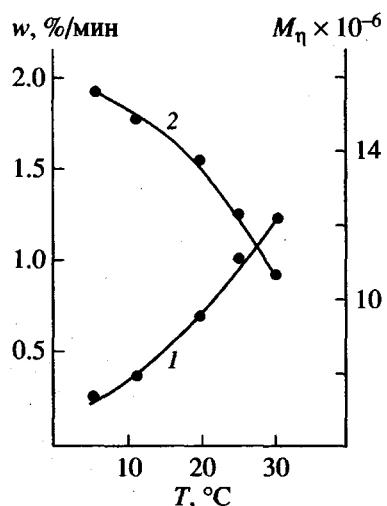


Рис. 4. Влияние температуры на скорость полимеризации стирола (1) и ММ полимера (2). Соотношение фаз мономер : вода = 1 : 2, [EtCo...Br] = 0.028 мол. %, [E-30] = 4%, pH 7.

полимер обладает сверхвысокой ММ, а латекс – узким распределением частиц по размерам.

Авторы выражают благодарность И.Я. Левитину, М.В. Цикаловой и А.Л. Сигану (ИНЭОС

РАН) за предоставление хелатов органокобальта(III) для исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Царькова М.С., Кузнецов А.А., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Сиган А.Л., Цикалова М.В., Вольпин М.Е. А.с. 1816764 Россия // Б.И. 1993. № 19. С. 38.
2. Царькова М.С., Левитин И.Я., Кузнецов А.А., Грицкова И.А., Вольпин М.Е. Пат. 2062273 Россия // Б.И. 1996. № 17. С. 191.
3. Царькова М.С., Рогова Е.В., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Вольпин М.Е., Игумнов С.М., Плетнев С.И. Пат. 2062272 Россия // Б.И. 1996. № 19. С. 190.
4. Рогова Е.В., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Цикалова М.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1570.
5. Царькова М.С., Левитин И.Я., Сиган А.Л., Цикалова М.В., Вольпин М.Е., Кузнецов А.А., Грицкова И.А. Пат. 2070202 Россия // Б.И. 1996. № 34. С. 198.

## Emulsion Polymerization of Styrene Initiated by Organocobalt Complexes

M. S. Tsar'kova, D. A. Kushlyanskii, V. A. Kryuchkov, and I. A. Gritskova

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

**Abstract**—The relationships between the rate of polymerization of styrene and the molecular mass of the resulting polymers and between the structure of organocobalt(III) complexes with tridentate ligands were studied. The new initiators are distinguished by the generation of a single radical upon decomposition, and, as a result, by the absence of the cage effect, an increased efficiency of initiation, and a significantly lower concentration compared to initiators commonly used in the emulsion polymerization of styrene. It was found that the rate of styrene polymerization depends on the length of alkyl radical in the organocobalt complex and decreases in the following sequence: isopropyl–ethyl–octyl–cetyl.