

УДК 541.64:542.952:547.257.3

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ ХЕЛАТОВ ОРГАНОКОБАЛЬТА С ТРИДЕНТАТНЫМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА

© 2004 г. Е. И. Писаренко*, М. С. Царькова*, И. А. Грицкова*,
И. Я. Левитин**, А. Л. Сиган**

*Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

**Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 20.05.2003 г.
Принята в печать 08.09.2003 г.

Исследована эмульсионная полимеризация винилацетата в присутствии хелатов алкилкобальта(III) с тридентатным основанием Шиффа. Установлена зависимость скорости полимеризации и ММ образующихся полимеров от строения алкильного лиганда, температуры процесса, pH реакционной системы и концентрации инициатора. Энергия активации полимеризации составляет 47.3 кДж/моль. Установлено, что в присутствии хелатов органокобальта образуется малоразветвленный ПВА с $M > 8 \times 10^5$.

ПВА широко применяют в лакокрасочной и строительной промышленности в качестве клеев и для изготовления строительных деталей и конструкций с повышенной ударопрочностью, а также для синтеза ПВС.

В промышленности ПВА-сuspензии обычно получают методом эмульсионной полимеризации ВА с использованием персульфата калия в качестве инициатора. При этом возникают проблемы, связанные с необходимостью отвода тепла, неустойчивостью реакционной системы в процессе синтеза и гель-эффектом, проявляющимся уже при низких конверсиях мономера. Если инициатором служит персульфат калия, как и другие стандартные инициаторы и инициирующие системы, не удается получить ПВА линейного строения с высокой ММ из-за существенных скоростей побочных реакций передачи цепи на мономер и полимер.

Решить возникающие проблемы пытаются использованием ПАВ и инициаторов различной природы, а также физических методов инициирования, в первую очередь с помощью радиационной полимеризации, позволившей понизить температуру процесса до -40°C . Тем не менее разработать на этой основе достаточно удобный и

экономичный технологический процесс синтеза высокомолекулярного ПВА линейного строения до сих пор не удалось.

Казалось целесообразным использовать для поставленной цели еще мало известные инициаторы, работоспособные при относительно низких температурах, т. е. в условиях, уменьшающих долю реакций передачи цепи, а именно хелаты органокобальта(III) с тридентатными основаниями Шиффа.

Такие комплексы были опробованы ранее в качестве инициаторов полимеризации стирола [1–3], акриловых и метакриловых мономеров [4], 1,1,2-трифтотиодиена-1,3 [5, 6] и изопрена, а также их сополимеризации. Было показано, что уже при концентрации комплекса на порядок ниже обычных инициаторов и комнатной температуре процесс протекает с приемлемыми скоростями до глубоких конверсий. При этом образуются устойчивые высокодисперсные супензии, обладающие узким распределением частиц по диаметрам. Полимеры, синтезированные в присутствии хелатов органокобальта, характеризуются узким ММР и высокой ММ (например, для полистирола ММ достигает 20×10^6) и поэтому обладают улучшенными прочностными характеристиками.

E-mail: mtsarkova@mtu-net.ru (Царькова Марина Сергеевна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВА квалификации ч. дважды перегоняли, использовали фракцию с $T_{кпп} = 145^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0.909 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} = 1.5462$. Инициаторы – комплексы алкил cobальта(III) с тридентатным основанием Шиффа, составленным из ацетилацетона и этилендиамина в соотношении 1:1 – алкил[2-[(2-аминоэтил)имино]-пент-3-ен-4-олят]-(1,2-этидиамин) cobальт(III) бромиды (I), где алкил – этил, изобутил, *n*-октил или *n*-цетил получали и характеризовали, как было описано ранее [2, 7–9]; их условная “оптическая” чистота, определенная методом капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием при $\lambda = 310 \text{ нм}$, во всех случаях была не ниже 98.5%. Персульфат калия $K_2S_2O_8$ (промышленного производства квалификации х.ч.) применяли без дополнительной очистки. В качестве эмульгатора использовали алкилсульфонат натрия (Е-30) *n*- $C_{15}H_{31}SO_3Na$ без дополнительной очистки.

Скорость эмульсионной полимеризации измеряли дилатометрически; ММ поливинилацетата определяли вискозиметрическим методом (растворитель бензол, 35°C).

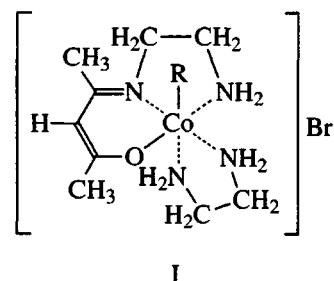
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обычно ПВА получают радикальной полимеризацией в эмульсии или суспензии, причем наряду с продуктом линейного строения может образовываться разветвленный полимер в результате отрыва водорода от метильных групп при побочной реакции передачи цепи на полимер.

Эмульсионную и суспензионную полимеризацию обычно проводят при 65 – 90°C . В качестве инициаторов применяют перекись водорода, персульфат калия, перекись бензоила, ДАК. Концентрация инициатора составляет 1–0.5 мас. ч. в расчете на мономер. Известна низкотемпературная (при -80°C) полимеризация ВА при инициировании процесса УФ-излучением или системой алюминийалкил-ацильная перекись. При пониженных температурах эмульсионную полимеризацию ВА проводят также в присутствии окислительно-восстановительных систем. Однако у подобного типа инициирования имеется существенный недостаток: возможное исчерпание одного из компонентов инициирующей системы в процессе синтеза и

необходимость добавления инициатора по ходу полимеризации, что усложняет технологический процесс и ухудшает воспроизводимость свойств конечных продуктов.

Хелаты органокобальта с тридентатными лигандами, в том числе комплексы ряда I, где R – первичный или вторичный алкильный радикал, лишены указанных недостатков и генерируют алкильные свободные радикалы при комнатной и более низких температурах. При их разложении под действием протонов, которое гладко протекает в интервале -30 ... $+30^{\circ}\text{C}$, происходит гомолитический разрыв связи металл–углерод с образованием свободных алкильных радикалов [10]. Гидроксил-ион также катализирует этот процесс, хотя и менее эффективно.



I

Образование свободных радикалов, а следовательно, и скорость полимеризации, могут удобно регулироваться с помощью pH, так что комплексы пригодны в качестве инициаторов в широком диапазоне pH, включая как кислую, так и щелочную среду. Доступность широкого ассортимента комплексов этого типа, существенно различающихся как по реакционной способности, так и по гидрофильности/гидрофобности, позволяет оптимизировать условия полимеризации и, в частности, осуществлять инициирование в водной или углеводородной средах или на границе раздела фаз. Хелаты органокобальта характеризуются высокими константами скорости распада и необратимо распадаются с образованием только одного инициирующего радикала, что повышает эффективность инициирования.

Благодаря совокупности этих свойств, которых нет больше ни у одного из известных инициаторов, хелаты органокобальта являются перспективным классом инициаторов в процессах

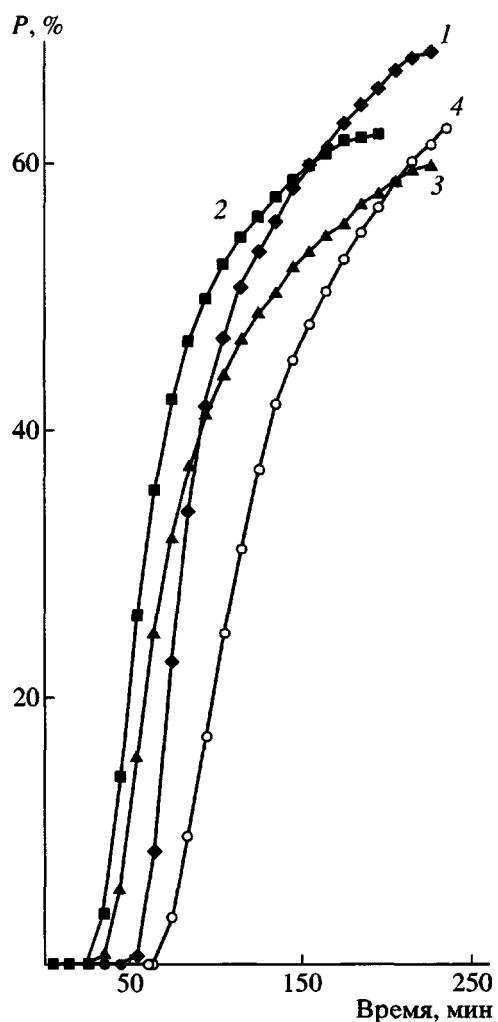


Рис. 1. Зависимость конверсии P от времени при полимеризации ВА в присутствии хелатов органокобальта различного строения. 1 – CetCo...Br , 2 – i-BuCo...Br , 3 – n-OctCo...Br , 4 – EtCo...Br . $\text{pH} 6.85$, объемное соотношение мономер : вода = 1 : 2, $[\text{E-30}] = 4$ мас. %, $[\text{I}] = 0.023$ мол. %, $T = 20^\circ\text{C}$.

эмulsionной полимеризации виниловых и диеновых мономеров.

В качестве инициаторов в работе использованы комплексы со следующими алкильными ли-

гандами: этильным (EtCo...Br), изобутильным (i-BuCo...Br), n -октильным ($n\text{-OctCo...Br}$) и n -це-тильным ($n\text{-CetCo...Br}$). Эти инициаторы разли- чаются растворимостью в водной и мономерной фазах [4]. Так, например, комплекс этилкобальта растворяется только в воде, комплексы с изобу- тильным и октильным лигандами примерно оди- наково растворимы и в воде, и в мономере, а ком- плекс цетилкобальта растворяется только в мо- номере. С изменением длины алкильного лиганды и его строения меняется константа распада хела- та органокобальта. Например, константа скоро- сти распада комплекса этилкобальта при 37°C и $\text{pH} 7.4$ равна 0.00026 с^{-1} , а константа скорости распада комплекса с изобутильным лигандом в тех же условиях равна 0.0016 с^{-1} . Также с увеличе- нием длины алкильного заместителя возрастает поверхность активность комплекса и вероят- ность его распада на границе раздела фаз.

Изучение влияния строения комплексов орга- нокобальта на скорость полимеризации ВА и ММ образующегося полимера проводили при посто- янной концентрации инициатора 0.023 мол. % в расчете на мономер, температуре 20°C , $\text{pH} 6.85$ и объемном соотношении фаз (мономер : вода), равном 1:2. В качестве ПАВ использовали ани- нактивный эмульгатор Е-30, концентрация кото- рого составляла 4% в расчете на водную фазу.

Кинетические кривые конверсия–время пред- ставлены на рис. 1. Все кривые имеют типичный для эмульсионной полимеризации вид и отражают ее различные стадии. Скорость полимериза- ции зависит от строения алкильного заместите- ля, изменяясь в ряду $\text{EtCo...Br} < n\text{-OctCo...Br} < i\text{-BuCo...Br} < n\text{-CetCo...Br}$. По-видимому, это связано с различными константами скорости рас- пада хелатов органокобальта и их разной раствори- мостью в водной и органических фазах.

Полимеризация ВА в присутствии инициаторов различной природы (объемное соотношение мономер : вода = 1 : 2, $[\text{E-30}] = 4$ %, $[\text{RCO...Br}] = 0.023$ мол. %, $\text{pH} 6.85$, $T = 20^\circ\text{C}$)

Инициатор	$[\text{I}]$, мас. %	$T, ^\circ\text{C}$	$v, \%/\text{мин}$	$[\eta], \text{дл/г}$	$M_\eta \times 10^{-5}$
EtCo...Br	0.10	20	0.8	2.12	8.20
$i\text{-BuCo...Br}$	0.11	20	1.4	2.18	8.55
$n\text{-CetCo...Br}$	0.15	20	1.4	2.25	8.96
$n\text{-OctCo...Br}$	0.12	20	1.0	2.12	8.20
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.50	50	0.9	1.27	3.84

Результаты полимеризации ВА представлены в таблице, для сравнения там же приведены данные по полимеризации ВА в присутствии обычно используемого при эмульсионной полимеризации персульфата калия.

В указанных условиях скорость полимеризации ВА в присутствии органических комплексов кобальта с этильным или октильным лигандами и персульфата калия практически одинакова, тогда как концентрация персульфата калия в 5 раз больше концентрации комплексов органокобальта, причем температура процесса в присутствии персульфата калия выше на 30°C.

Молекулярная масса ПВА, синтезированного в присутствии хелатов органокобальта, практически не зависит от строения комплекса. В то же время она в 2 раза выше, чем у полимера, полученного при инициировании персульфатом калия.

Влияние строения хелатов органокобальта особенно ярко проявляется на начальной стадии полимеризации. Это видно из кинетических кривых. Если в присутствии комплекса с изобутильным лигандом данная стадия продолжается 20 мин, то в присутствии этилкобальтового комплекса начальный период составляет около 60 мин. Такая разница, вероятно, обусловлена невысокой константой скорости распада последнего комплекса при исследованной температуре (20°C). Вообще же наличие сравнительно больших индукционных периодов, по-видимому, вызвано использованием необычно низких концентраций инициатора. В этом случае при достаточно низких значениях константы скорости распада инициатора присутствие в эмульсионной системе даже малых количеств акцепторов свободных радикалов должно приводить к заметному торможению процесса в начальной стадии.

Влияние температуры на кинетику полимеризации ВА и ММ полимера показано на рис. 2. Температуру изменяли в интервале 20–40°C. В качестве инициатора использовали комплекс октилкобальта, концентрация которого составила 0.12 мас. % в расчете на мономер. Как видно, с повышением температуры скорость полимеризации возрастает, а ММ остается неизменной.

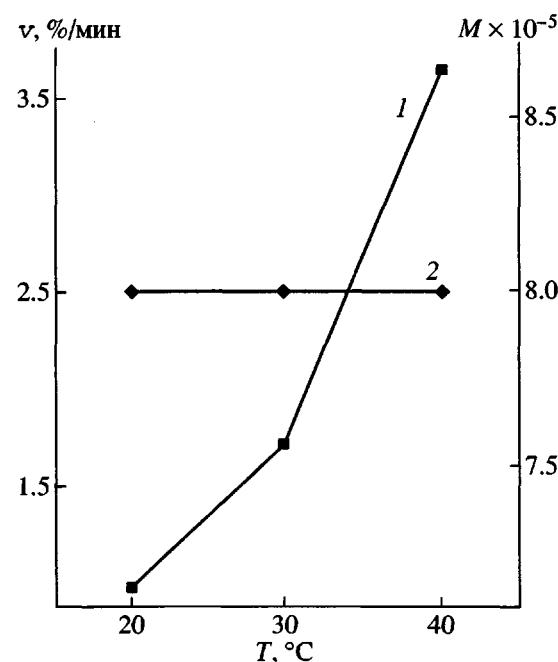


Рис. 2. Температурная зависимость скорости полимеризации ВА (1) и ММ полимера (2), pH 6.85, объемное соотношение мономер : вода = 1 : 2, [n-OctCo...Br] = 0.12 мас. %.

Рассчитанная энергия активации эмульсионной полимеризации ВА оказалась равной 47.3 кДж/моль, т. е. близкой к найденной для процессов, инициируемых окислительно-восстановительными системами.

Влияние pH среды на скорость полимеризации ВА и ММ образующегося полимера изучали при 20°C, используя в качестве инициатора комплекс кобальта с октильным лигандом; pH изменяли в диапазоне 8–3.

Результаты эксперимента приведены на рис. 3 и 4. Видно, что с увеличением кислотности среды скорость полимеризации несколько повышается, а ММ – уменьшается.

Так как распад хелатов органокобальта катализируется протонами, при распаде комплекса в кислых средах возрастает число свободных радикалов, что приводит к увеличению числа ПМЧ в системе. Одновременно растет скорость обрыва полимерных цепей, в результате чего ММ полимера понижается. Напротив, при повышении pH до 8 скорость полимеризации уменьшается, а ММ продукта увеличивается.

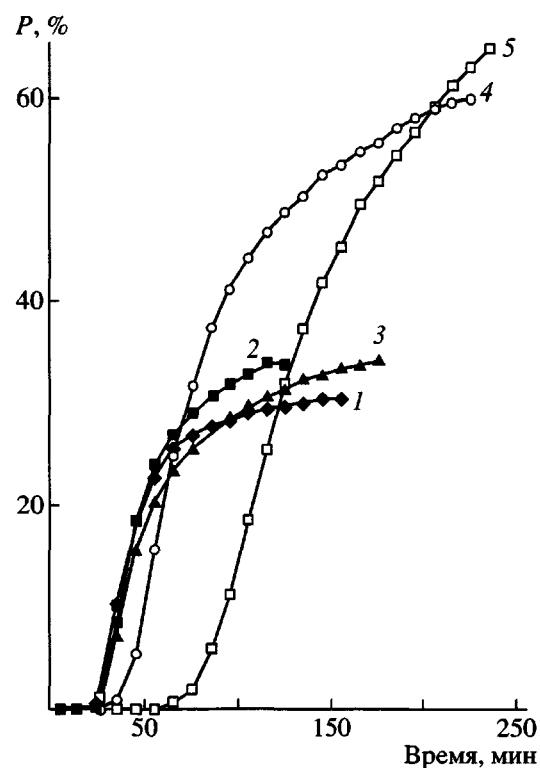


Рис. 3. Изменение конверсии P в процессе полимеризации ВА, инициированной $n\text{-OctCo...Br}$ при $\text{pH} 3.0$ (1), 5.0 (2), 5.8 (3), 6.85 (4) и 8.0 (5). $[I] = 0.12$ мас. %, $T = 20^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что при повышении конверсии ВА более 60% резко возрастает константа передачи цепи на полимер, что ведет к значительному разветвлению полимера. В связи с этим полимеризацию проводили до конверсии менее 60%. С уменьшением pH среды достигаемая конверсия мономера понижается. Это, вероятно, связано с быстрым распадом и исчерпыванием инициатора в ПМЧ в кислых средах.

Из приведенных на рис. 5 данных видно, что с повышением концентрации инициатора скорость полимеризации увеличивается, а ММ образующегося полимера падает. Возрастание скорости полимеризации с увеличением концентрации инициатора связано с ростом числа ПМЧ в системе за счет повышения числа инициирующих радикалов.

Дальнейшее увеличение концентрации инициатора нецелесообразно, так как уже при значении 0.18 % мас. в расчете на мономер образуется пасста из-за очень большого числа частиц в системе.

Порядок реакции по инициатору, рассчитанный из экспериментальных данных, равен 0.67,

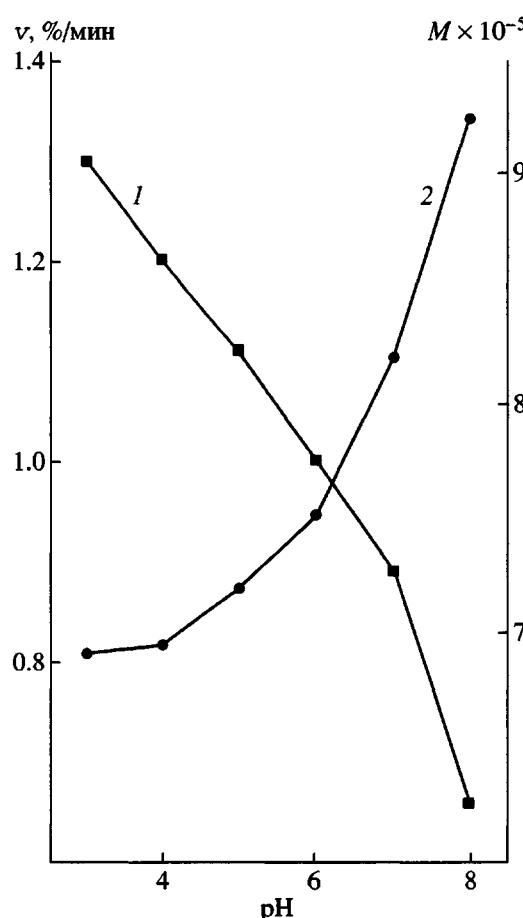


Рис. 4. Влияние pH среды на скорость полимеризации ВА (1) и ММ полимера (2). $[n\text{-OctCo...Br}] = 0.12$ мас. %, $T = 20^\circ\text{C}$.

что выше, чем в классической теории эмульсионной полимеризации. Это может быть связано с образованием комплекса между инициатором и мономером и спецификой гетерогенных процессов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что, используя комплексы алкилкобальта различного строения в качестве инициаторов, можно понизить температуру полимеризации ВА до 20°C , проводя процесс с требуемой скоростью и получая полимер с высокой ММ. При использовании метода реацетилирования [11] было показано, что ПВА, синтезированный в присутствии хелатов органокобальта, обладает практически линейной структурой, с очень низкой степенью разветвленности: $\phi^1 = 1.05$. Из

¹ Этот результат, несомненно, представляет как практический, так и теоретический интерес. Вероятно, он обусловлен практической необратимостью гомолитического разложения комплексов-инициаторов и высокой эффективностью инициирования. Однако для установления его причин потребуются специальные исследования.

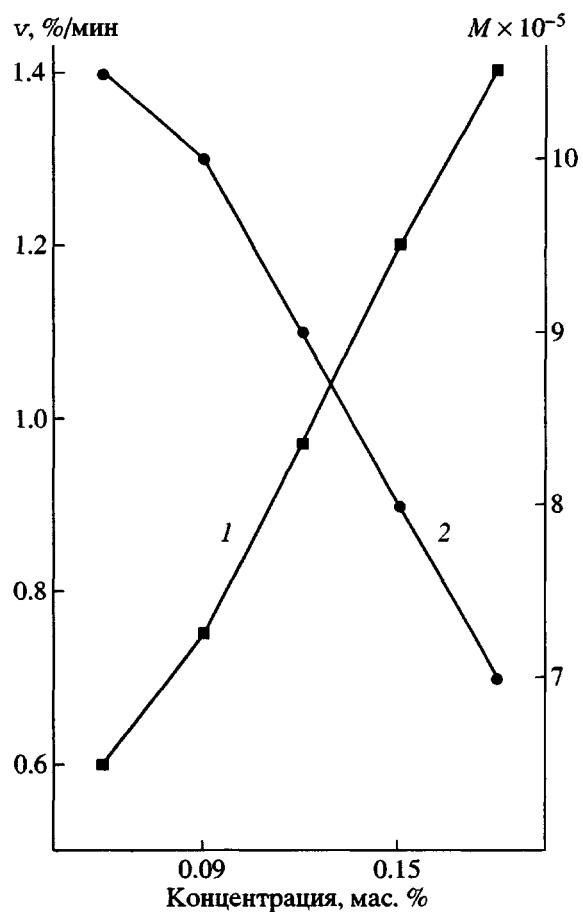


Рис. 5. Влияние концентрации комплекса органикобалтарта с октильным лигандом на скорость полимеризации ВА (1) и ММ полимера (2). pH 6.85, $T = 20^\circ\text{C}$.

нега был получен высокомолекулярный мало-разветвленный поливиниловый спирт, который требуется для производства высокопрочных высокомодульных волокон, что в настоящее время является чрезвычайно актуальной задачей.

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. Левитин И.Я., Сиган А.Л., Цикалова М.В., Вольпин М.Е., Царькова М.С., Кузнецов А.А., Грицкова И.А. Пат. 2070202 Россия. // Б.И. 1996. № 34. С. 198.
3. Царькова М.С., Кушлянский Д.А., Крючков В.А., Грицкова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1520.
4. Царькова М.С., Левитин И.Я., Кузнецов А.А., Грицкова И.А., Вольпин М.Е. Пат. 2062273 Россия. // Б.И. 1996. № 17. С. 191.
5. 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.
6. Рогова Е.В., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Цикалова М.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1570.
7. Levitin I.Ya., Tsikalova M.V., Bakhmutov V.I., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T., Vol'pin M.E. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 330. № 1–2. P. 161.
8. Nesterenko P.N., Levitin I.Ya., Tsikalova M.V., Vol'pin M.E. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 240. № 1–2. P. 665.
9. Nesterenko P., Levitin I., Chernoglazova N., Paskonova E., Penner N., Tsikalova M. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 280. № 1–2. P. 295.
10. Левитин И.Я., Яцимирский А.К., Вольпин М.Е. // Металлорган. химия. 1990. Т. 3. № 4. С. 865.
11. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. С. 35.

Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Initiated by Organocobalt Chelate Complexes with a Tridentate Schiff Base

E. I. Pisarenko*, M. S. Tsar'kova*, I. A. Gritskova*, I. Ya. Levitin**, and A. L. Sigan**

*Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The emulsion polymerization of vinyl acetate initiated by alkylcobalt(III) chelates with a tridentate Schiff base was studied. It was shown that the rate of polymerization and the molecular mass of polymers depend on the alkyl ligand structure, temperature, pH, and initiator concentration. The activation energy of polymerization was estimated to be 47.3 kJ/mol. It was demonstrated that poly(vinyl acetate) produced in the presence of organocobalt chelates has $M > 8 \times 10^5$ and is characterized by a low branching degree.