

УДК 541.64:542.952:547(39+257.1.3)

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТОГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИATOROV¹

© 2005 г. 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. Несмеянова

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 16.03.2004 г.

Принята в печать 24.08.2004 г.

Исследована эмульсионная полимеризация акриловых мономеров в присутствии хелатов алкилкобальта(III) с тридентатным основанием Шиффа. Установлена зависимость скорости полимеризации и ММ образующихся полимеров от строения алкильного лиганда, pH реакционной системы (для MMA), концентрации инициатора и эмульгатора. Показана возможность синтеза высокомолекулярного ПММА с узким ММР ($M_w/M_n = 2.3$).

Применение полиакрилатов в различных отраслях требует совершенствования процесса их синтеза, например повышения стабильности реакционных систем при полимеризации, понижения пожароопасности производства, решения экологических проблем. Решению одной из таких задач (понижению температуры полимеризации) посвящена настоящая работа. Для этой цели использованы низкотемпературные инициаторы – хелаты органокобальта(III) с тридентатным основанием Шиффа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бутилакрилат (БА), этилакрилат (ЭА), MMA, квалификации ч. дважды перегоняли и использовали мономеры со следующими константами. БА: $T_{кпп} = 35^\circ\text{C}/1.25 \text{ кПа}$, $d_4^{20} = 0.908 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} = 1.4190$, ЭА: $T_{кпп} = 43.0^\circ\text{C}/13.7 \text{ кПа}$, $d_4^{20} = 0.923 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} = 1.4068$; MMA: $T_{кпп} = 101.6^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0.944 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} = 1.4142$. Инициаторы – комплексы алкилкобальта(III) с тридентатным основанием Шиффа,

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32738).

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

представляющим собой продукт присоединения ацетилацетона к этилендиамину, взятых в мольном соотношении 1 : 1. Это – алкил{2-[2-(2-аминоэтил)имино]-пент-3-ен-4-олят}-(1,2-этилендиамин)кобальт(III) бромиды, где алкил – этил, изопропил, изобутил, *n*-амил, *n*-октил или *n*-цетил. Их синтез и характеристики описаны ранее [1–4]; условная “оптическая” чистота синтезированных комплексов, определенная методом капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием при $\lambda = 310 \text{ нм}$, во всех случаях была не ниже 98.5%. Персульфат калия $K_2S_2O_8$ (квалификации х.ч.) применяли без дополнительной очистки. Эмульгаторы – алкилсульфонат натрия (Е-30) *n*-C₁₅H₃₁SO₃Na, *n*-цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) C₂₁H₃₈NCI – импортные продукты; оксиэтилированный цетиловый спирт (Ц-20) CH₃(CH₂)₁₅(OCH₂CH₂)₂₀OH, синтезированный и охарактеризованный в Научно-исследовательском институте органических полупродуктов и красителей, использовали без дополнительной очистки.

Скорость эмульсионной полимеризации изменили дилатометрически; характеристическую вязкость растворов полимеров определяли вискозиметрическим методом (растворитель толуол, 25°C). ММР образцов ПММА характеризовали методом ГПХ на приборе фирмы “Waters”

(модель 200), диаметр латексных частиц находили методом лазерной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Органические комплексы кобальта(III) с тридентатным основанием Шиффа – алкил{2-[*(2*-аминоэтил)имино]-пент-3-ен-4-олят}-(1,2-этilenдиамин)кобальт(III) бромиды – представляют собой твердые взрыво- и пожаробезопасные вещества, устойчивые при хранении. Главной особенностью этих комплексов является их способность в растворах генерировать свободные алкильные радикалы под действием протонов. В каждом элементарном акте образуется только один радикал, что повышает эффективность инициирования. Процесс распада комплекса происходит в интервале $-20\ldots+30^{\circ}\text{C}$ в широком диапазоне pH от сильно кислого до сильно щелочного [5].

Растворимость этих инициаторов в водной и углеводородной фазах существенно зависит от длины алифатического заместителя. При этом можно направленно получать и использовать водорастворимые комплексы (с короткими лигандами $\text{CH}_3\text{--C}_3\text{H}_7$), бифильные соединения, хорошо растворимые и в воде, и в мономере (с алифатическими заместителями $\text{C}_4\text{H}_9\text{--C}_8\text{H}_{17}$), маслорастворимые хелаты, например комплекс с цетильным заместителем. Кроме того, последний комплекс, обладающий выраженнымми поверхностно-активными свойствами [6], при эмульсионной полимеризации можно рассматривать как инициатор – ПАВ, принимающий участие в формировании межфазного адсорбционного слоя на поверхности ПМЧ.

Применение хелатов органокобальта в качестве инициаторов позволило провести эмульсионную полимеризацию 1,1,2-трифтортбутадиена-1,3 до полной конверсии мономера при низкой температуре ($+2^{\circ}\text{C}$) и нормальном давлении [7, 8], получить высокомолекулярный ПС [6] и малоразветвленный ПВА [9].

Представлялось интересным выяснить особенности кинетических закономерностей эмульсионной полимеризации акриловых и метакриловых мономеров – ЭА, БА и ММА с использованием в качестве инициаторов хелатов органокобальта с тридентатными лигандами.

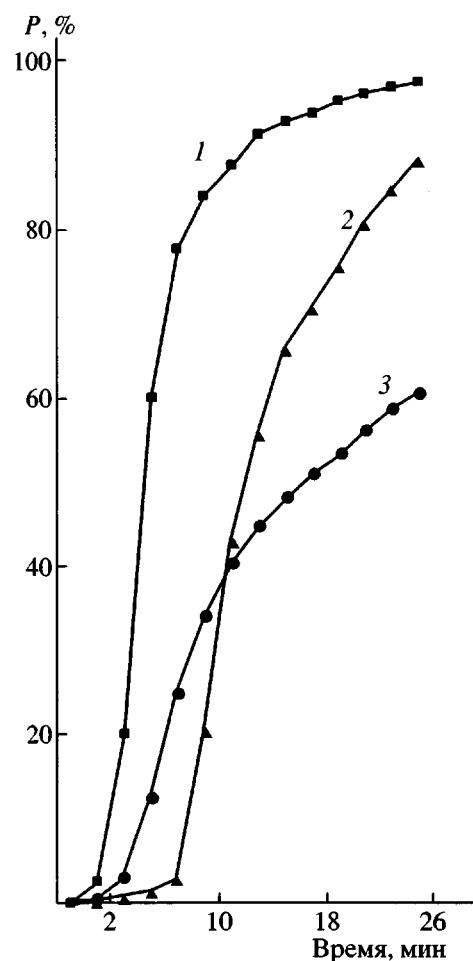


Рис. 1. Изменение конверсии P в процессе полимеризации БА, инициированной *i*-BuCo...Br, в присутствии 4 мас. % эмульгаторов: Е-30 (1), ЦПХ (2) и Ц-20 (3). pH 7, $[I] = 0.028$ мол. %, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Исследования были начаты с изучения полимеризация ЭА и БА, инициированной хелатами органокобальта, в присутствии эмульгаторов различной природы: анионактивного эмульгатора Е-30, катионактивного – ЦПХ, неионогенного – Ц-20.

Как видно из приведенных на рис. 1 и в табл. 1 результатов, в присутствии всех эмульгаторов полимеризация протекает с высокой скоростью и до глубоких конверсий мономеров. При этом во всех случаях образуется высокомолекулярный полимер. Кинетические кривые конверсия–время, представленные на рис. 1, имеют типичный для эмульсионной полимеризации S-образный вид и отражают различные стадии этого процесса. В дальнейшем при характеристике скорости полимеризации будет использоваться скорость на втором, стационарном участке. Минимальная ско-

Таблица 1. Полимеризация ЭА и БА, инициируемая комплексами алкилкобальта, в присутствии эмульгаторов различной природы (объемное соотношение мономер : вода = 1 : 1.5, [ПАВ] = 4%, [RCo...Br] = 0.028 мол. %, pH 7, T = 20°C)

Алкильный радикал в инициаторе	Скорость, %/мин	[η], дл/г	Скорость, %/мин	[η], дл/г
	ЭА	БА		
Эмульгатор Е-30				
Et	4.9	5.2	4.2	5.0
i-Pr	24.0	5.5	21.1	5.3
i-Bu	23.0	8.1	20.0	6.7
н-C ₅ H ₁₁	18.0	8.1	5.2	6.9
н-C ₈ H ₁₇	16.8	6.9	2.8	5.9
н-C ₁₆ H ₃₃	11.3	11.0	3.1	5.6
K ₂ S ₂ O ₈ * (50°C)	14.5	6.5	14.5	3.7
Эмульгатор ЦПХ				
Et	10.7	9.1	2.4	8.1
i-Bu	30.0	14.8	12.0	8.6
н-C ₈ H ₁₇	29.0	10.2	4.5	7.3
н-C ₁₆ H ₃₃	20.0	11.2	8.0	7.5
Эмульгатор Ц-20				
i-Bu	17.5	7.3	7.0	5.9

* [K₂S₂O₈] = 1.0 мас. %.

Таблица 2. Зависимость скорости полимеризации и характеристической вязкости растворов полимеров от концентрации инициатора при полимеризации ЭА* и БА** (объемное соотношение мономер : вода = 1 : 1.5, [Е-30] = 4%, [RCo...Br] = 0.028 мол. %, pH 7, T = 20°C)

Концентрация инициатора, мол. %	Скорость, %/мин	[η], дл/г	Скорость, %/мин	[η], дл/г
	ЭА	БА		
0.01	16.6	6.7	8.5	5.8
0.02	16.9	6.4	19.0	6.5
0.03	17.0	6.9	22.0	6.4
0.04	16.8	6.9	22.8	6.5

* Инициатор – н-октильный и ** изобутильный комплекс.

рость и наименьшая ММ полимеров были получены при полимеризации БА и ЭА в присутствии неионного эмульгатора Ц-20. В присутствии ионогенных эмульгаторов наблюдается следующая картина: при полимеризации наиболее водорасстворимого мономера ЭА максимальная скорость

полимеризации реализуется в присутствии ЦПХ, а для БА – в присутствии Е-30.

Изменение длины алкильного заместителя в хелате от C₂H₅ до C₁₆H₃₃ и его строения (использовали комплексы как с линейными, так и с разветвленными заместителями – изопропильным и изобутильным) существенно влияло на параметры полимеризации ЭА и БА. Оказалось (табл. 1), что в присутствии Е-30 в обоих случаях (для ЭА и БА) зависимость скорости полимеризации от длины алкильного лиганда в комплексе кобальта имеет экстремальный характер, изменяясь в ряду Et < н-C₁₆H₃₃ < н-C₈H₁₇ < н-C₅H₁₁ < i-Bu = i-Pr для ЭА и н-C₈H₁₇ < н-C₁₆H₃₃ < Et < н-C₅H₁₁ < i-Bu = i-Pr для БА. При этом максимальная скорость для обоих мономеров достигается при инициировании процесса комплексами с изобутильным и изопропильным заместителями. Следует отметить, что с изменением строения алкильного лиганда и его длины меняется константа распада хелата органокобальта. Например, константа скорости распада комплекса этилкобальта при 37°C и pH 7.4 равна 0.00026 с⁻¹, а в тех же условиях константы скорости распада комплексов с изопропильным и с изобутильным лигандом составляют 0.04 и 0.0016 с⁻¹ соответственно². Таким образом, наибольшие скорости полимеризации наблюдаются в присутствии хелатов органокобальта, характеризующихся по сравнению с другими инициаторами этого ряда максимальными константами распада – изобутильным и изопропильным. Очевидно, что в данном случае в системе реализуется максимально возможное число частиц, что приводит к наибольшим значениям скорости полимеризации на стационарном участке. Следует отметить, что изменение скорости процесса в зависимости от строения комплекса может быть связано как с разными значениями констант распада комплексов, так и с их различной растворимостью в воде и в мономерах.

Характеристическая вязкость полимеров во всех случаях достаточно высокая и изменяется от 5 до 11 дл/г для ЭА и от 5 до 7 дл/г для БА. Максимальное значение вязкости для БА наблюдается при инициировании полимеризации комплексом с изобутильным, а для ЭА – с цетильным заместителями.

² Данные получены методом оксиметрии с помощью электрода Кларка В.А. Рогинским (ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН).

Аналогичные результаты были получены и в присутствии эмульгатора ЦПХ (табл. 2). Показано, что и для этого случая зависимость скорости полимеризации зависит от строения алкильного заместителя в инициаторе и имеет экстремальный характер. Максимальное значение скорости на стационарном участке достигается в присутствии комплекса с разветвленным изобутильным заместителем.

Таким образом, кинетические закономерности полимеризации ЭА и БА определяются строением хелата органокобальта, а также природой ПАВ (в ряду используемых детергентов).

Зависимость кинетических параметров полимеризации ЭА и БА от концентрации инициатора изучали в присутствии ионогенного эмульгатора Е-30. В качестве инициаторов использовали комплексы с октильным заместителем (при полимеризации ЭА) и с изобутильным заместителем (при полимеризации БА). Было показано (табл. 2), что характер зависимости скорости полимеризации на стационарном участке и ММ полимера от концентрации инициатора зависит от их строения. Так, при полимеризации БА скорость процесса с повышением концентрации комплекса с изобутильным заместителем возрастает, а характеристическая вязкость полимера не меняется. Можно предположить, что наблюдаемая зависимость связана с влиянием двух параметров: увеличением числа радикалов и уменьшением диаметра частиц вследствие возрастания их числа.

В случае полимеризации ЭА ни скорость, ни ММ полимера не зависят от концентрации комплекса с октильным заместителем в изученном диапазоне концентраций. Это можно объяснить тем, что уже при очень низкой концентрации инициатора ($[I] = 0.01$ мол. %, что соответствует 0.05 мас. %) в системе образуется максимально возможное число частиц.

Проведенные исследования показали высокую эффективность хелатов органокобальта при эмульсионной полимеризации ЭА и БА: при низкой температуре (20°C) полимеризация протекала с высокой скоростью до глубоких конверсий с образованием высокомолекулярных полимеров.

Полимеризацию MMA проводили в присутствии органических комплексов кобальта, различающихся длиной алкильного заместителя, при

Таблица 3. Полимеризация MMA, инициируемая хелатами органокобальта (объемное соотношение MMA : вода = 1 : 2, эмульгатор Е-30, $[\text{RCo...Br}] = 0.028$ мол. %, $\text{pH } 7, T = 20^{\circ}\text{C}$)

[Е-30], %	Алкильный радикал в инициаторе	Скорость, %/мин	$[\eta]$, дл/г	$M_{\eta} \times 10^{-6}$
4	Me	2.4	2.1	1.3
	Et	8.8	4.8	4.1
	н-Bu	17.0	3.7	2.9
	н-C ₅ H ₁₁	17.0	3.7	2.9
	н-C ₈ H ₁₇	17.0	1.8	1.1
	н-C ₁₆ H ₃₃	11.5	5.4	4.9
	i-Pr	19.0	4.8	4.1
2	Et	4.5	4.7	4.0
1	Et	1.6	3.8	3.0

температуре 20°C в нейтральной среде (pH 7) и объемном соотношении фаз мономер : вода = 1 : 2. В качестве эмульгатора использовали Е-30, концентрация которого составляла 4%. Концентрация инициаторов 0.028 мол. %; результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Оказалось, что обнаруженный при полимеризации ЭА и БА экстремальный характер зависимости скорости полимеризации от длины алкильного лиганда в комплексе органокобальта сохраняется и при полимеризации MMA. Минимальное значение скорости (2.4%/мин) наблюдается при инициировании процесса комплексом кобальта с метильным заместителем. С увеличением длины алкильного заместителя в молекуле комплекса от метильного до бутильного скорость процесса возрастает, что, вероятно, связано с увеличением константы их распада. При использовании хелата органокобальта с длиной алкильного лиганда от бутильного до октильного скорость остается неизменной, а при инициировании полимеризации MMA хелатом органокобальта с длиной алкильного заместителя больше октильного скорость полимеризации уменьшается. Значения ММ полимеров изменяются антибатно скорости полимеризации. Наименьшая скорость полимеризации, как и минимальное значение ММ полимера, были получены при инициировании процесса комплексом кобальта с метильным лигандом.

Наибольшая скорость полимеризации (19%/мин) и высокое значение ММ полимера (4.1×10^6) наблюдаются при инициировании полимеризации MMA

Таблица 4. Влияние концентрации инициатора на скорость полимеризации MMA и MM образующегося полимера (рН 7, $T = 20^\circ\text{C}$, [E-30] = 2 мас. %)

Алкильный радикал в инициаторе	[I], мол. %	v, %/мин	$[\eta]$, дл/г	$M_\eta \times 10^{-6}$
Et*	0.014	8.7	5.0	4.3
	0.028	8.8	4.8	4.1
	0.056	8.9	4.7	4.0
	0.070	8.8	4.8	4.1
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	0.007	4.1	9.7	10.8
	0.014	5.5	7.1	7.0
	0.028	8.0	5.9	5.5
	0.042	9.4	5.6	5.1
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	0.007	2.4	10.3	11.7
	0.014	2.5	10.4	12.0
	0.018	2.7	10.3	11.7
	0.028	2.5	9.0	9.8

* [E-30] = 4 мас. %.

комплексом с изопропильным лигандом. Полученные результаты, видимо, связаны с образованием высокодисперсной полимерной суспензии с диаметром частиц ~60 нм, узким распределением частиц по диаметрам (данные лазерной спектрометрии) и понижением скорости реакции обрыва в этих условиях.

Влияние концентрации эмульгатора Е-30 на скорость полимеризации MMA и MM полимера изучали в присутствии водорастворимого инициатора с этильным заместителем. Как видно из данных табл. 3, скорость процесса линейно возрастает с повышением концентрации ПАВ, а MM полимера также увеличивается до концентрации Е-30, равной 2%, а затем практически не меняется. Следует отметить, что образуется ПММА с $M = (3-4) \times 10^6$.

Характер зависимости скорости полимеризации и MM полимера от концентрации инициатора определяется строением комплекса (табл. 4). Так, для водорастворимого комплекса кобальта с этильным заместителем ни скорость процесса на стационарном участке, ни MM полимера не зависят от количества инициатора в системе в исследуемом диапазоне концентраций. Аналогичный вид зависимости имеет место при использовании в качестве инициатора маслорастворимого комплекса кобальта с цетильным заместителем. MM полимера в этом случае значительно выше ($\sim 12 \times 10^6$), что связано, вероятно, с образованием радикалов и инициированием полимеризации в поверхностном слое ПМЧ. Для комплекса с октильным лигандом, который хорошо растворим в обеих фазах, с увеличением концентрации инициатора скорость полимеризации возрастает, а MM полимера падает, что типично для radicalной полимеризации.

Определение молекулярно-массовых характеристик полученных образцов ПММА показало, что в присутствии комплексов алкилкобальта образуется полимер со сравнительно узким ММР (коэффициент полидисперсности 2.3). Для сравнения: коэффициент полидисперсности ПММА, синтезированного в присутствии персульфата калия, составляет 6.4. Приведенные данные однозначно указывают на то, что в частицах с узким распределением частиц по диаметрам, образованных из микрокапель мономера, полимеризация протекает в одинаковых условиях до высоких конверсий мономера.

Влияние рН среды на кинетические закономерности полимеризации MMA изучали, используя в качестве инициатора комплекс с этильным лигандом, а эмульгатора – Е-30. Процесс проводили в тех же условиях, что и ранее; рН системы изменяли от 3.6 до 8.0. Нижний предел изменения

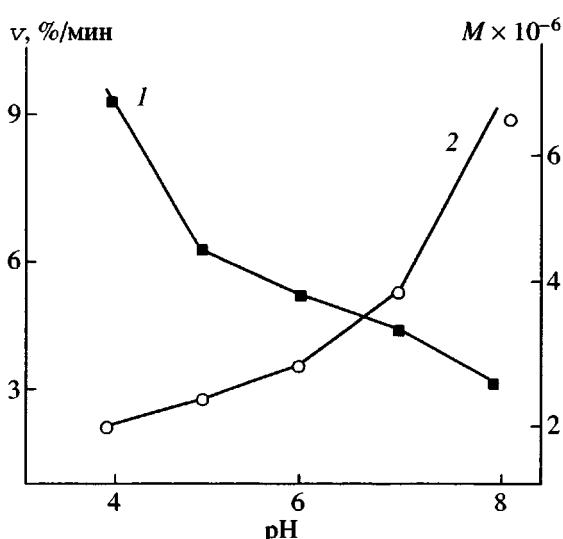


Рис. 2. Влияние рН среды на скорость полимеризации MMA (1) и молекулярную массу ПММА (2). [E-30] = 2 мас. %, [EtCo ... Br] = 0.028 мол. %, $T = 20^\circ\text{C}$.

pH связан с потерей эмульсионной системой стабильности в более кислых средах. Результаты эксперимента приведены на рис. 2. Поскольку процесс распада инициатора катализируется протонами, как и следовало ожидать, с повышением кислотности среды число свободных радикалов увеличивается, скорость полимеризации возрастает, а ММ полимера уменьшается.

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование кобальторганических инициаторов позволяет получать ПММА с более высокой ММ и узким ММР, чем в присутствии обычно применяемых перекисных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.
2. *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.
3. *Nesterenko P.N., Levitin I.Ya., Tsikalova M.V., Vol'pin M.E.* // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 240. № 1–2. P. 665.
4. *Nesterenko P., Levitin I., Chernoglazova N., Paskonova E., Penner N., Tsikalova M.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 280. № 1–2. P. 295.
5. *Mironov E.A., Tsar'kova M.S., Pisarenko E.I., Gritskova I.A., Levitin I.Ya.* // Abstrs. Mark Vol'pin Memorial International Symposium "Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistri". Moscow, 2003. P. 110.
6. *Царькова М.С., Кушлянский Д.А., Крючков В.А., Грицкова И.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1520.
7. *Рогова Е.В., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Цикалова М.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1570.
8. *Рогова Е.В., Царькова М.С., Грицкова И.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 1. С. 120.
9. *Писаренко Е.И., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Сиган А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 24.

Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers in the Presence of Organocobalt Initiators

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

*Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovovo 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 acrylic monomers in the presence of alkylcobalt(III) chelates with a tridentate Schiff base was studied. The rate polymerization and the molecular mass of resulting polymers in relation to the structure of an alkyl ligand, the pH of reaction system (for MMA), and the concentrations of an initiator and emulsifier were determined. It was shown that a high-molecular-mass poly(methyl methacrylate) with a narrow molecular-mass distribution ($M_w/M_n = 2.3$) may be synthesized.