ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 9, с. 1573–1578

УДК 541.64:547.39

НОВЫЕ МАКРОИНИЦИАТОРЫ С β-ДИКЕТОНАТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2006 г. О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова, И. С. Волошановский

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
65026 Одесса, ул. Дворянская, 2

Поступила в редакцию 14.12.2005 г.
Принята в печать 23.03.2006 г.

При полимеризации стирола, инициированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта(II), получены полимеры, содержащие в боковых цепях β-дикетонатные фрагменты. Синтезированные полимеры были использованы в качестве макроинициаторов для прививки метилметакрилата на полистирольную матрицу. Определена частота прививки и средний размер привитых цепей. Показана возможность управления процессом прививки путем варьирования концентрации макроинициатора и содержания в нем активных центров.

Модификация свойств полимеров с помощью прививочной полимеризации – удобный и распространенный метод. Прививку мономеров осуществляют с помощью пероксидных соединений, входящих в состав сополимерного инициатора [1, 2], сорбированных на полимерной матрице [3], инициированием УФ- и радиационным облучением [4, 5], активированием распада гидропероксидных групп, образованных в ПП при хранении [6]. Свойства полученных при этом продуктов и возможности их применения будут зависеть от природы, количества и длины привитых цепей, их расположения на полимерной матрице, а также от внутри- и межмолекулярных взаимодействий в макромолекуле.

Нами синтезирован ряд винил-β-дикетонов [7, 8] и их металлокомплексов [9], которые являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации [10]. Наличие в структуре инициатора непредельного фрагмента позволяет применять эти соединения и в качестве сомономеров. Полученные на их основе сополимеры содержат β-дикетонатные фрагменты и могут быть использованы в качестве макроинициаторов для получения разветвленных и привитых полимеров [11].

В настоящей работе макроинициатором служил сополимер стирола с 5-метил-5-гексен-2.4-дионатом кобальта(II) (**МГД-Со**). Ранее в литературе описано применение 5-метил-5-гексен-2.4-диона (метакрилоилацетона) в процессах гомо- и сополимеризации [12], а инициирующие свойства его металлокомплексов не исследованы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метакрилоилацетон получали и очищали в соответствии с методиками [13], кобальтовый комплекс МГД-Со – согласно работе [14]. Очистку мономеров, бензола и ацетонитрила проводили по общепринятым методикам. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически и гравиметрически.

Содержание кобальта в полимере определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Сатурн". Источник первичного излучения – спектральная лампа с полым катодом ЛСП-1; аналитическая линия кобальта 240.7 нм; ширина щели монохроматора 0.1 мм. Исследуемые растворы распыляли в пламя щелевой горелки ацетилен – воздух при расходе горючего газа (C_2H_2) 2.17 л/мин, окислителя (воздуха) 11.33 л/мин; высота фотометрируемой зоны пламени над щелью горелки 1.5–2.0 мм. В приведенных условиях интервал определяемых концентраций кобальта составлял 0.25–10 мкг/мл при величине стандартного относительного отклонения $S_r \leq 0.075$. Навеску полимера (0.05–0.10 г) предварительно растворя-

E-mail: volis15@ukr.net (Волошановский Игорь Станиславович).

Таблица 1. Условия получения и ММ макроинициаторов на основе стирола и МГД-Co*

Макроинициатор	[МГД-Co] $\times 10^2$, моль/л	T, °C	$v \times 10^5$, $\frac{моль}{л\ с}$	c_{Co}, мас. %	[η], дл/г	$M_{[\eta]} \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$N_{хел}$
ПС-1	1.00	85	47.5	2.19	1.15	3.29	0.80	4.01	5.01	149
ПС-2	0.50	85	43.0	1.56	1.00	2.68	0.92	3.28	3.57	57
ПС-3	0.25	85	34.0	0.69	1.04	2.85	1.13	3.29	2.91	39
ПС-4	1.00	70	27.6	2.56	0.66	1.51	–	–	–	–
ПС-5	0.50	70	20.2	1.18	0.83	2.07	–	–	–	–
ПС-6	0.25	70	15.4	0.97	1.07	2.96	–	–	–	–

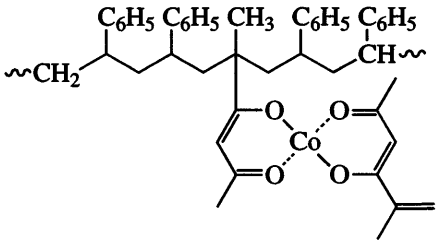
* Конверсия, при которой выделялись макроинициаторы, S = 10%.

ли при нагревании на песчаной бане в 25–30 мл смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (5:3). После этого полученный раствор разбавляли до 10 мл дистиллированной водой. Стандартные растворы, содержащие 0.5, 1, 2, 5, 10 мкг/мл кобальта готовили последовательным разбавлением в 2–10 раз исходного стандартного образца (ГСОРМ[1]-Co производства СКТБ ФХИ г. Одесса) с концентрацией кобальта 1 мкг/мл. Для исключения вероятных погрешностей, обусловленных влиянием минеральных кислот (азотной и хлорной), уравнивали их содержание в анализируемых и стандартных растворах.

ММ измеряли методами вискозиметрии и ГПХ. Вязкость определяли в растворе бензола на вискозиметре Уббелоде при 25°C. Хроматографирование выполняли на приборе "Waters-200". Растворитель ТГФ пропускали со скоростью 1 мл/мин через стержневые колонки с пределами по эклюзии 10^3, 500 и 200 Å (Set A) и 3×10^3, 3×10^4 и 3×10^5 Å (Set B). Калибровочную зависимость получали с использованием ПС стандартов фирмы "Waters". Отмывку гомополимера ММА проводили ацетонитрилом в аппарате Сокслета в течение 40 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения макроинициатора осуществляли полимеризацию стирола, инициированную МГД-Co. При этом хелат наряду с инициированием (ввиду наличия в структуре реакционноспособных двойных связей) входил в структуру макромолекулы, образуя сополимер следующего строения:



Полимеризацию проводили при разной концентрации хелата и двух значениях температуры. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1. Процесс полимеризации имеет ряд особенностей. Начальная скорость полимеризации v высока, но затем процесс резко замедляется, особенно при высокой концентрации хелата. Это связано с ингибирующим действием хелатов и наблюдалось нами для других винил-β-дикетонатов [11]. О наличии ингибирования свидетельствует и высокая степень полидисперсности, увеличивающаяся с повышением концентрации хелата. Необходимо отметить, что, если для пероксидных или β-дикетонатных инициаторов величина v обычно возрастает пропорционально $c_и^{1/2}$ ($c_и$ – концентрация инициатора), то в нашем случае увеличение концентрации хелата приводит лишь к небольшому повышению скорости. Это связано с тем, что происходит не только увеличение концентрации инициирующих групп, но также возрастает и ингибирующее действие. Количество металлохелатных групп, вошедших в полимер $N_{хел}$, достаточно высоко и пропорционально концентрации хелата. Сопоставление количества металлохелатных групп в полимере, определенное по концентрации кобальта c_{Co} с ММ полимеров, позво-

[1] ГСОРМ – Государственные стандартные образцы растворов металлов.

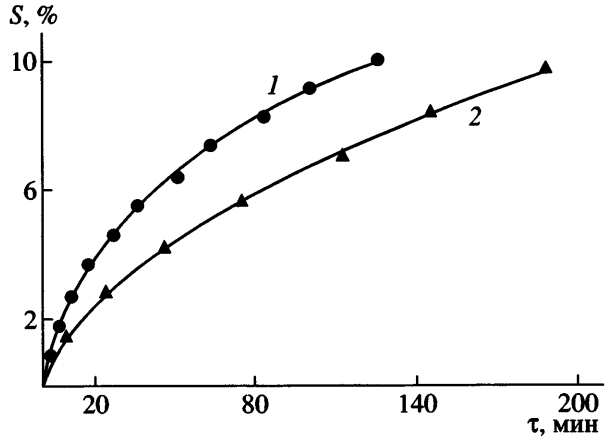


Рис. 1. Зависимость степени конверсии стирола от продолжительности полимеризации. [МГД-Co] = 5×10^{-3} моль/л, T = 85 (*1*) и 70°C (*2*).

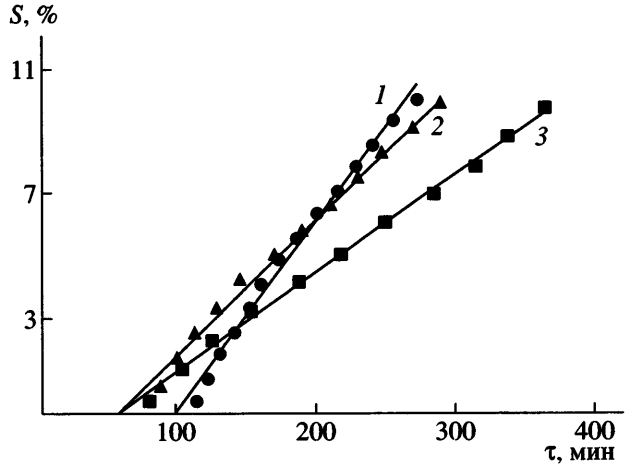


Рис. 2. Зависимость степени конверсии ММА от продолжительности полимеризации при инициировании макроинициатором ПС-1 с концентрацией 5 (*1*), 2 (*2*) и 1% (*3*). T = 70°C.

ляет рассчитать число фрагментов хелата в макромолекуле: в условиях эксперимента оно достигало 149.

Следует подчеркнуть, что с ростом концентрации хелата при 85°C увеличивается не только скорость, но и ММ продуктов. Это связано с тем, что вошедшие в полимер хелатные группы уже на стадии получения макроинициатора начинают инициировать прививку боковых цепей. На наличие разветвлений в ПС указывают различия в ММ, определенных вискозиметрически и методом ГПХ. При 70°C эта особенность не наблюдалась, что является результатом уменьшения инициирующей активности хелатных групп при более низкой температуре, а также изменения соотношения скоростей процессов инициирования и ингибирования. Полученные таким образом макроинициаторы после двукратного переосаждения в этаноле были использованы для привитой полимеризации ММА.

Результаты привитой полимеризации ММА на макроинициаторы представлены на рис. 2 и в табл. 2. Во всех случаях полимеризация начинается после индукционного периода $\tau_{инд}$, величина которого пропорциональна концентрации макроинициатора. Интересно, что полимеризация ММА, инициированная МГД-Co, также протекает с индукционным периодом, но его зависимость от концентрации хелата обратная. При полимеризации стирола, инициированной МГД-Co (рис. 1), индукционных периодов нет, но наблюдается монотонное уменьшение скорости уже на малых глубинах превращения. Эти факты могут быть связаны с особенностями комплексообразования между хелатом и мономером. При полимеризации, инициированной β-дикетонатами переходных металлов, комплексообразование является первой стадией процесса [15]. Не исключено и влияние превращений типа Co(II) $\rightleftharpoons$ Co(III) в процессе полимеризации [11].

При прививке ММА к ПС-матрице в полимеризационной системе возникает гетерофазность и происходит помутнение блока. При больших величинах концентраций макроинициатора гетерофазность наступает при меньших значениях глубины полимеризации. В случае макроинициаторов, полученных при 85°C, скорости привитой полимеризации ниже, чем для макроинициаторов, образующихся при той же концентрации МГД-Co, но при 70°C. Это связано с тем, что при более высокой температуре часть хелатных групп, вошедших в полистирольную цепь, теряет активность, участвуя в прививке боковых цепей на стадии синтеза макроинициаторов.

ММ полимеров, выделенных из полимеризационной системы, оказались значительно выше, чем у исходных макроинициаторов, что свидетельствует об эффективности прививки. Но наряду с процессом прививки ММА на макроинициаторы проходит и гомополимеризация ММА.

Таблица 2. Параметры привитой полимеризации ММА на полистирольные макроинициаторы* (T = 70°C)

Макроинициатор	Концентрация макроинициатора, мас. %	$v \times 10^5$, $\frac{моль}{л\ с}$	$\tau_{инд}$, мин	[η], дл/г	$M_{[\eta]} \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_n}$	S**, %
ПС-1	5	13.0	108	2.24	5.75	1.31	5.49	4.19	2.6
	2	9.8	72	2.83	7.81	1.73	7.04	4.07	3.3
	1	6.4	70	3.56	10.57	4.70	13.00	2.77	5.1
ПС-2	5	9.8	30	2.04	5.08	0.98	5.79	5.90	1.7
	2	7.4	20	2.63	7.10	–	–	–	3.0
	1	6.4	15	3.78	11.44	–	–	–	5.0
ПС-3	5	8.4	30	2.47	6.53	1.36	6.33	4.65	2.0
	2	7.1	15	3.75	11.32	–	–	–	3.9
	1	3.4	10	4.03	12.44	–	–	–	5.1
ПС-4	5	13.5	50	2.06	5.14	–	–	–	0.9
	2	11.8	45	2.38	6.22	–	–	–	2.2
	1	8.1	40	3.20	9.18	–	–	–	3.7
ПС-5	5	11.6	33	2.15	5.44	–	–	–	2.4
	2	8.4	30	2.71	6.22	–	–	–	3.3
	1	5.4	25	3.48	9.18	–	–	–	4.7
ПС-6	5	8.6	10	2.61	7.03	–	–	–	0.9
	2	6.2	30	3.16	9.04	–	–	–	3.2
	1	4.9	15	4.53	14.51	–	–	–	5.0

* Скорость термической полимеризации ММА без инициатора при 70°C равна 2.7×10^{-5} моль/л с.
** Конверсия, при которой возникает гетерофазность системы.

Известно, что при использовании макроинициаторов с пероксидными фрагментами одним из недостатков процесса является присутствие гомополимера. Он образуется за счет второго радикала, полученного при гомолизе пероксидной связи [1]. Кроме того, в системе имеется и некоторое количество полимера, полученного при термической полимеризации без участия инициатора. Значительные количества гомополимеров приводят к загрязнению привитого полимера и существенному росту степени полидисперсности (до 10). Поэтому в выделенном нами после прививки полимере можно было ожидать присутствие некоторого количества гомополимера ММА, образованного за счет термо- и инициированной полимеризации. Однако сопоставление степени полидисперсности макроинициаторов (табл. 1) и полученных привитых полимеров (табл. 2) показывает, что эта величина после прививки уменьшилась, что указывает на присутствие в полимерном образце небольших количеств гомополимера. Для получения дополнительных данных была проведена экстракция гомополимера ММА из привитого полимера. С этой целью полимеры, привитые на макроинициаторы ПС-1, ПС-2, ПС-3, отмывали в аппарате Сокслета ацетонитрилом в течение 40 ч. Полученные результаты представлены в табл. 3, из которой следует, что ММ привитых полимеров после экстракции гомополимера ММА возросли, а степень полидисперсности при низких концентрациях хелатных групп значительно уменьшилась.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны средние ММ привитых цепей ММА, величины которых лежат в интервале 2000–7000 (табл. 4). Длина привитых цепей обратно пропорциональна концентрации макроинициатора и количеству содержащихся в нем хелатных групп. В табл. 4 приведено также количество гомополимера $W_э$, отмытого в аппарате Сокслета. Эта величина близка к расчетному количеству полимера $W_р$, образовавшемуся без участия инициатора за время полимеризации. Этот факт позволяет предположить, что механизм инициирования хелатом МГД-Со не предусматривает образование второго радикала, как это происходит в случае пероксидных инициаторов. Приведенные

Таблица 3. Сопоставление молекулярно-массовых характеристик привитых полимеров до (числитель) и после экстракции ацетонитрилом (знаменатель)

Образец	Концентрация ПС, мас. %	Привитые полимеры ПС–ПММА				
		[η], дл/г	$M_{[\eta]} \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_n}$
ПС-1-ПММА	5	2.24/2.64	5.75/7.13	1.31/7.13	5.49/7.00	4.19/4.24
	2	2.83/3.35	7.81/8.90	1.73/2.00	7.04/8.40	4.07/4.20
	1	3.56/4.12	10.57/12.05	4.70/5.64	13.00/14.50	2.77/2.57
ПС-2-ПММА	5	2.04/2.61	5.08/7.03	0.98/1.80	5.79/6.60	5.90/3.67
ПС-3-ПММА	5	2.47/2.85	6.53/7.89	1.36/1.80	6.33/6.00	4.56/3.33

Таблица 4. Средние ММ привитых цепей ПММА на полистирольные макроинициаторы

Образец	Концентрация ПС, мас. %	$M_w \times 10^{-5}$	$N_{хел}$	Образец	$M_w \times 10^{-5}$	$\Delta M_w^* \times 10^{-5}$	Средняя $M_w \times 10^{-3}$ привитых цепей	$W_р$, %	$W_э$, %
макроинициатор				привитые полимеры					
ПС-1	5	4.01	149	ПС-1–ПММА	7.00	2.99	2.00	34	37
	2				8.40	4.39	2.95	42	52
	1				14.50	10.49	7.04	55	60
ПС-2	5	3.28	57	ПС-2–ПММА	6.60	3.32	5.80	50	41
ПС-3	5	3.29	39	ПС-3–ПММА	6.00	2.71	6.95	53	58

* ΔM_w – разница между M_w привитого полимера после экстракции и M_w макроинициатора.

результаты хорошо согласуются с данными работы [16], в которой изучено получение разветвленного ПММА при использовании макроинициаторов с фрагментами 3-аллилпентан-2,4-дионата кобальта(II).

Таким образом, предложенный макроинициатор можно использовать для синтеза привитых полимеров. Количество привитых цепей можно регулировать за счет концентрации МГД-Со и условий проведения процесса, а длина этих цепей зависит от концентрации макроинициатора и количества содержащихся в нем активных центров. Полученные результаты могут быть полезными для выяснения механизма инициирования полимеризации с помощью двухвалентных β-дикетонатов, который до настоящего времени не установлен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванчев С.С., Будтов В.П., Романцова О.Н., Беляев В.М., Романова О.С., Подосенова Н.Г., Отрадина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1005.
2. *Будтов В.П., Иванчев С.С., Беляев В.М., Романова О.С., Отрадина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2328.
3. *Ratzsch M., Bucka H., Hesse A., Arnold M.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1996. V. 36. N 7. P. 913.
4. *Дмитренко А.В., Меш А.М., Замыслов Р.А.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 542.
5. *Иванчев С.С., Ratzsch M., Меш А.М., Хайкин С.Я., Bucka H., Hesse A.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 793.
6. *Меш А.М., Иванчев С.С., Ratzsch M, Хайкин С.Я., Reichelt N., Федорова Н.К.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 9. С. 1591.
7. *Волошановский И.С., Бутова Т.Д., Шевченко О.В.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 9. С. 1504.
8. *Волошановский И.С., Манаева Т.И., Шевченко О.В., Мамонтов В.П.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 2. С. 283.
9. *Волошановский И.С., Шевченко О.В., Бережницкая А.С., Краснова Е.А.* // Укр. хим. журн. 2001. Т. 67. № 5. С. 5.

10. *Волошановский И.С., Шевченко О.В.* // Композиційні полім. матеріали. 2000. Т. 22. № 2. С. 108.

11. *Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат Т.И., Захария А.Н.* // Вопросы химии и хим. технологии. 2003. № 6. С. 111.

12. *Копейкин В.В., Панарин Е.Ф., Милевская И.С., Реди Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 861.

13. *Teyssie P.L., Smets S.* // Makromol. Chem. 1958. B. 26. № 3. S. 245.

14. *Мовчан Т.И., Волошановский И.С., Помогайло А.Д.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 12. С. 2060.

15. *Низельский Ю.Н.* Каталитические свойства β-дикетонатов металлов. Киев: Наукова думка, 1983.

16. *Шевченко О.В., Волошановский И.С., Петрова Е.В., Бербат Т.И.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 3. С. 479.

Graft Polymerization of Methyl Methacrylate: New Macroinitiators Containing β-Diketonate Moieties

O. V. Shevchenko, E. V. Burenkova, and I. S. Voloshanovskii

Mechnikov National University,
ul. Dvoryanskaya 2, Odessa, 65026 Ukraine
e-mail: volis15@ukr.net

Abstract—Polymers containing side β-diketonate moieties have been synthesized through the polymerization of styrene initiated by cobalt(II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate. The polymers thus prepared have been used as macroinitiators for grafting of methyl methacrylate onto a polystyrene matrix. The grafting density and the mean size of grafted chains have been estimated. It has been shown that the graft polymerization may be governed by varying the concentration of the macroinitiator and the content of active centers in it.