

УДК 541.64:542.952.6

И. С. Волошановский, О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова

Одесский национальный университет им. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул.Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
e-mail: volis15@ukr.net

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТОМ КОБАЛЬТА (II)

Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата, инициированная 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II) (МГД-Со). Показано значительное уменьшение скорости полимеризации по сравнению с другими винил- β -дикетонатами. Растворимые макроинициаторы образуются при концентрации хелата 1×10^{-3} моль/л. Их эффективность в процессах прививки стирола значительно выше, чем стирольных макроинициаторов.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, инициирование полимеризации, макроинициаторы, привитые полимеры.

Синтез полимерных инициаторов (макроинициаторов (МИ)) может быть осуществлен несколькими методами. Наиболее изученным является метод гомо- и сополимеризации бифункциональных соединений, имеющих в структуре реакционноспособную двойную связь и инициирующую группу. Такие соединения получили название – инимеры. Впервые в качестве инициирующей группировки использовали пероксидные группы: перэферы и гидропероксиды. Эти работы были начаты в 60-х гг. XX века [1,2]. Однако применение перекисных МИ имело ряд недостатков. В случае использования их для получения привитых полимеров, процесс нельзя было вести до больших конверсий, и при этом, в образованных продуктах содержалось большое количество гомополимера прививаемого мономера, что приводило к увеличению полидисперсности образованного продукта. Молекулярные массы таких МИ были очень низкими. При хранении перекисных МИ их активность уменьшалась. Позже были синтезированы МИ на основе азосоединений [3,4]. Впервые синтезированы олигомерные и полиазоинициаторы на основе азо-бисизобутирагидразона циклогексанона и бутадиенового каучука. С их помощью получены трехблочные сополимеры. Метод фотоинициированной радикальной полимеризации с использованием олигомерного полиазоинициатора позволяет получать блоксополимеры в одну стадию и упростить процесс их синтеза по сравнению с термополимеризацией [5].

Ранее нами были получены полистирольные МИ с β -дикетонатными фрагментами и использованы для получения привитого сополимера полистирол-сополиметилметакрилат [6]. Подробно изучено получение β -дикетонатного МИ, где в качестве инимера взят 5-метил-5-гексен-2,4-дионат кобальта (II) в диапазоне концентраций $(0,5-20,0) \times 10^{-3}$ моль/л [7]. Было показано ряд особенностей процесса. Начальная скорость полимеризации проходит через максимум при концентрации МГД-Со 5×10^{-3} моль/л. Порядок реакции по инициатору на линейном участке равен 0,2, а молекулярные массы и степень дисперсности полимеров свидетельствуют об ингибирующем действии МГД-Со при концентрациях $> 5 \times 10^{-3}$ моль/л. Это

подтверждают и расчеты количества кобальта, которые показывают, что только половина взятого хелата входит в полимер. Установлено, что МГД-Со, обладая реакционноспособной двойной связью, сополимеризуется со стиролом, при этом расчет мольных долей МГД-Со в полимеризационной системе и в полимере, показал, что полимер в значительной степени обогащен хелатным мономером. Образующиеся продукты – активные полимеры, способные к макроиницированию привитой гомо- и сополимеризации.

Целью настоящей работы является изучение процесса синтеза полиметилметакрилатных МИ и сравнение полученных результатов с синтезом полистирольных МИ при использовании одного и того же инимера – 5-метил-5-гексен-2,4-дионата кобальта (II).

Материалы и методы исследования

Синтез винил-β-дикетона 5-метил-5-гексен-2,4-диона (МГД), проводили в соответствии с методикой [8], а кобальтовый комплекс получали по методике [9]. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим и дилатометрическим методами. В расчетах использовались плотности мономера и полимера метилметакрилата (ММА), т.к. содержание в сополимеризующейся системе второго сомономера МГД-Со составляло менее 0,2 % от мольной концентрации метилметакрилата. Молекулярные массы полимеров определяли вискозиметрически. Содержание кобальта в полимере определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн». Навеску полимера (0,05-0,10г) предварительно растворяли 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. Для определения использовали стандартные растворы ГСОРМ – Со производства СКТБ Физико-химического института НАНУ г. Одесса. Для исключения вероятных погрешностей, обусловленных влиянием указанных минеральных кислот (азотной и хлорной), уравнивали их содержание в анализируемых и стандартных растворах.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Проведена полимеризация ММА, в присутствии МГД-Со при различных концентрациях. Поскольку МГД-Со одновременно является инициатором и мономером [7], схему синтеза полиметилметакрилатного МИ можно представить следующим образом:

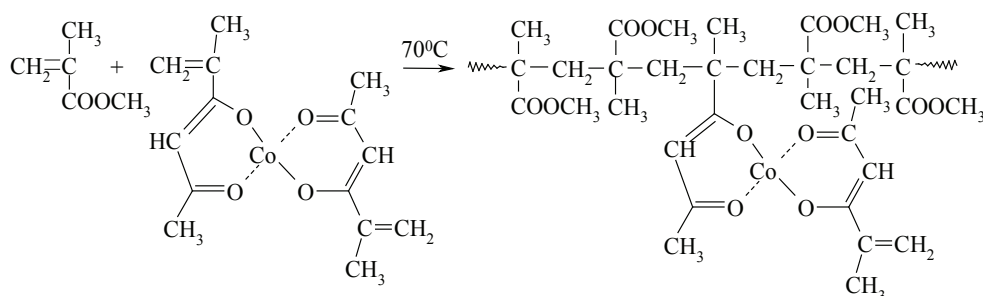


Рис.1 Схема сополимеризации ММА с МГД-Со.

Ввиду большей растворимости МГД-Со в ММА, чем в стироле, достигнута максимальная концентрация $30 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Определено содержание кобальта в полученных полимерах и рассчитаны мольные доли хелата в мономерной смеси и полимере. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость кинетических параметров полимеризации метилметакрилата, инициированной МГД-Со, от концентрации инициатора. T = 70°C

$C_{ин} \cdot 10^3$, моль/л	$V_0 \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{ср} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{дил}^*$, %	$S_{грав}^*$, %	$W_{Со}^{МИ}$, мас. %	$N_{хел}^0$ $\cdot 10^3$	$N_{хел}^{II}$ $\cdot 10^3$	$\frac{N_{хел}^{II}}{N_{хел}^0}$	МИ
30,0	0	0	–	–	–	–	–	–	I-м
10,0	11,6	3,4	4,8	–	–	–	–	–	II-м
5,0	19,2	10,1	8,0	3,5	0,42	0,56	7,2	12,9	III-м
2,5	21,9	13,3	8,7	8,0	0,19	0,28	3,2	11,4	IV-м
1,0	13,3	10,8	9,1	7,0	0,07	0,11	1,2	10,9	V-м

V_0 и $V_{ср}$ – начальная и средняя скорости полимеризации;

$S_{дил}^*$ и $S_{грав}^*$ – конверсия, определенная методом дилатометрии и гравиметрии;

$W_{Со}^{МИ}$ – содержание кобальта в МИ;

$N_{хел}^{II}$ и $N_{хел}^0$ – мольные доли хелата в мономерной смеси и полимере соответственно;

$\frac{N_{хел}^{II}}{N_{хел}^0}$ – степень обогащения полимера хелатом.

Как следует из табл. 1, при концентрации инициатора $30 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимеризация не происходит в связи с ингибирующим действием хелата. При концентрации $10 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимеризация идет, однако с небольшой скоростью, при этом образуется полностью сшитый продукт. Образцы III-м-IV-м – это полимеры, набухающие при растворении с образованием геля. Следует отметить, что полимеризация стирола, инициированная МГД-Со, не приводила к образованию сшитых полимеров [7]. Процесс сшивания молекул ММА может проходить по нескольким причинам. За счет двойных связей хелата, не вступивших в полимеризацию и за счет обрыва растущих радикалов ММА на хелатных группах соседних макромолекул. Нельзя исключить участие в процессе сшивания концевых двойных связей ММА, образованных при диспропорционировании растущих цепей, что не происходит при полимеризации стирола. Поэтому чем больше фрагментов хелата в макромолекуле, тем глубже сшивание. Образец II-м полностью сшитый, III-м и IV-м – с редкой сшивкой. И только при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (V-м) образуются полностью растворимые полимеры. Наличие в полимеризующейся системе нерастворимой фракции приводит к образованию гетерогенной системы, что сказывается на кинетике процесса и свойствах полученных МИ. Поэтому результаты, полученные при применении концентрации МГД-Со выше $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, будут не вполне корректными.

Скорости полимеризации, в зависимости от концентрации, проходят через максимум при $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что соответствует результатам полимеризации стирола [7] и хорошо согласуется с результатами работы [10].

Наиболее интересным является аномально низкая начальная скорость полимеризации (V_0) ММА, инициированная МГД-Со. Ранее было показано [11], что при инициировании полимеризации ММА другими винил- β -дикетонатами кобальта (7-октен-2,4-дионатом и 3-аллилпентан-2,4-дионатом) при температуре 70°C V_0 полимеризации стирола составляла $9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) и $11,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), а при полимеризации ММА и тех же условиях V_0 равно $107,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) и $166 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), соответственно. Т.е. V_0 для ММА было выше, чем для стирола более чем в 10 раз. Проведенные нами эксперименты по определению скорости полимеризации стирола и ММА, инициированной МГД-Со, при температуре 70°C показали, что для стирола $V_0 = 18,0 \times 10^{-5}$ моль/(л·с), а для ММА $V_0 = 19,2 \times 10^{-5}$ моль/(л·с), т.е. они практически равны. Причиной такой низкой инициирующей активности могут быть несколько факторов. Необходимо учитывать, что МГД-Со принимает участие в процессе полимеризации как инициатор, сомономер, и ингибитор. Как сомономер МГД-Со при раскрытии двойной связи образует радикалы, стабилизированные за счет сопряжения с металлохелатным циклом. Это должно приводить к уменьшению скорости полимеризации. Но почему тогда полимеризация стирола идет со скоростями, сравнимыми для других винил- β -дикетонатов? Возможной причиной может быть полярный фактор МГД-Со как сомономера.

В работе [12] изучена сополимеризация МГД-лиганда со стиролом, акрилонитрилом (АН) и N-винилпирролидоном (N-ВП). Q-е факторы Алфрея-Прайса, рассчитанные по константам сополимеризации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Q-е факторы МГД при сополимеризации с некоторыми виниловыми мономерами

M_1	M_2	e_1	Q_1	e_2	Q_2
МГД	N-ВП	0,35	1,30	-1,14	0,14
МГД	АН	-0,51	5,10	1,20	0,60
МГД	Стирол	0,57	3,70	-0,80	1,00

Из полученных данных следует, что e-фактор МГД меняется в широких пределах. Из классических представлений известно, что Q-е факторы для каждого мономера постоянны и не изменяются в зависимости от сомономера. Для МГД при сополимеризации с сильно акцепторной двойной связью АН e-фактор отрицательный, т.е. его двойная связь донорная. Напротив, по сравнению со стирольной двойной связью e-фактор МГД положительный. Авторы работы [12] объясняют это наличием у МГД нескольких типов таутомеров, каждый из которых обладает различной реакционной способностью и избирательностью к другим сомономерам. Но этот вывод никак не подтвержден экспериментально. Можно предположить, что причиной указанной аномалии является образование комплекса между МГД и вторым сомономером. Наличие комплексов между β -дикетонатами и мономерами широко описано в литературе [13]. Причем структура и прочность таких комплексов будет полностью зависеть от природы сомономера. Очевидно, что наличие в ММА карбонильной группы обеспечивает образование более прочных комплексов с МГД-Со, чем стирол. Кроме того, полярный e-фактор ММА (+0,4) также может быть причиной аномально низких скоростей полимеризации ММА при инициировании его МГД-Со.

Следует подчеркнуть, что интенсивность ингибирующего действия МГД-Со при полимеризации ММА меньше, чем для стирола. Это может быть оценено по сопоставлению величин начальной (V_0) и средней (V_{cp}) скоростей полимеризации [11]. Так, при полимеризации стирола различие в скоростях полимеризации V_0 и V_{cp} для МИ III-V составляло 5; 5; 3 раза, соответственно [7], а при полимеризации ММА и тех же концентрациях хелата только 1,9; 1,6; 1,2 раза, соответственно (см. табл.1). Сопоставление мольных долей хелата в мономерной смеси и полимере показало, что идет интенсивное (более чем в 10 раз) обогащение полимера хелатмономером. При полимеризации стирола обогащение хелатмономером также наблюдалось [7], но было в 2 раза меньше. Вследствие этого, с одной стороны, МИ на основе ММА будут содержать больше хелатных групп, а с другой стороны, будет идти быстрое исчерпание хелата. Поэтому хелатные группы в МИ будут расположены неравномерно по цепи, и с увеличением степени конверсии рост макромолекулы будет проходить в основном за счет ММА. Поэтому для получения эффективных МИ с равномерным распределением хелатных групп по цепи, очевидно, необходимо дробное добавление хелата в процессе полимеризации. В полученных МИ определено содержание кобальта (табл.1). Оказалось, что в МИ на основе ММА кобальта содержится значительно больше, чем в стирольных МИ. Так при концентрации МГД-Со $5 \cdot 10^{-3}$; $2,5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при полимеризации стирола количество кобальта составило 0,19; 0,07; 0,05 мас.% соответственно, а при полимеризации ММА эта величина более, чем в 2 раза выше.

Так как среди полученных метилметакрилатных МИ только один V-м (при концентрации хелата $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) был растворим в стироле и ММА, то дальнейшие исследования проводились с V-м МИ. МИ III-м и IV-м также можно использовать для прививки, но для них процесс будет гетерогенным.

Была изучена привитая полимеризация стирола и ММА на полиметилметакрилатный МИ V-м. Полученные результаты представлены в табл.3 и табл. 4.

Таблица 3
Кинетические и молекулярно-массовые параметры привитой полимеризации стирола и ММА, на МИ V-м. $C_{ми} = 1,25$ мас.%. $T = 85^\circ C$

Мономер	$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{cp} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{дил}$, %	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$W_{Co}^{пп}$, мас.%
стирол	4,3	3,4	9,8	2,44	9,3	0,01
ММА	19,6	16,4	10,3	2,86	7,9	0,01

$W_{Co}^{пп}$ – содержание кобальта в привитом полимере;

$[\eta]$ – характеристическая вязкость;

M_n – средневязкостная молекулярная масса.

Для иницирования использовали сравнительно небольшую концентрацию МИ (1,25 мас.%), так как применение более высоких концентраций невозможно ввиду низкой растворимости образца в мономерах. МИ V-м содержал небольшое количество кобальта 0,07 мас.%, поэтому следовало ожидать невысоких скоростей полимеризации. Тем не менее, V_0 при полимеризации ММА достаточно высока по сравнению с полистирольными МИ, содержащими такое же количество кобальта.

Так при прививке ММА на полистирольный МИ, содержащий 0,07 мас.% кобальта $V_0 = 9,6 \times 10^{-5}$ моль/(л·с), при этом концентрация МИ была 5 мас.% [14]. Сравнив эти данные с результатами табл. 3, можно утверждать, что полиметилметакрилатный МИ значительно более эффективен, чем полистирольный. Кроме того, при иницировании МИ, содержащими фрагменты МГД-Со, в отличие от иницирования мономерным МГД-Со, скорость полимеризации (V_0) для ММА значительно больше, чем для стирола. М.м. полученных привитых полимеров были высокими так же, как и в случае применения полистирольных МИ, где $M_n = 9,1 \cdot 10^5$. При этом содержание кобальта в привитых полимерах оказалось незначительным (0,01 мас.%).

Таблица 4

Гравиметрические характеристики привитой полимеризации стирола и ММА на МИ V-м. $C_{ми} = 1,25$ мас.%. $T = 85^\circ C$

Мономер	m_m , г	$m_{ми}$, г	$m_{пп}$, г	$m_{привес}$, г	W_{Co}^{MI} , г	$W_{Co}^{пп}$, г	$\frac{W_{Co}^{пп}}{W_{Co}^{MI}}$, %	$m_{прив.уд}$, г
стирол	7,2400	0,1000	0,6932	0,5932	0,07	0,07	100	0,82
ММА	6,0400	0,0800	0,4372	0,3572	0,06	0,05	83	0,74

m_m и $m_{ми}$ – массы мономера и МИ в полимеризующейся системе;

$m_{пп}$ – масса привитого полимера;

W_{Co}^{MI} и $W_{Co}^{пп}$ – масса кобальта в МИ и привитом полимере, соответственно;

$\frac{W_{Co}^{пп}}{W_{Co}^{MI}}$ – процент вхождения хелата в привитой полимер;

$m_{прив.уд}$ – количество привитого полимера на единицу массы МИ.

Гравиметрические характеристики привитых полимеров представлены в табл. 4. На их основе был рассчитан процент вхождения кобальта в продукты. Оказалось, что с учетом точности измерений практически весь кобальт, находящийся в МИ, перешел в привитый полимер. Рассчитанная величина удельного привеса, которая фактически показывает эффективность прививки, для полиметилметакрилатных МИ оказалась значительно больше, чем полистирольных. Так для полистирольных МИ, она составила 0,33 г, что в сравнении с результатами, приведенными в табл. 4 показывает существенное увеличение эффективности прививки.

Выводы

Изучена кинетика полимеризации ММА, инициированная 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II). Процесс по целому ряду параметров отличается от полимеризации стирола, инициированной этим же хелатом.

При полимеризации ММА, в зависимости от концентрации хелата, образуются полностью или частично сшитые полимеры, а при концентрациях $\leq 1 \times 10^{-3}$ моль/л образуется растворимый продукт, который может использоваться как ма-

кроинициатор для получения привитых полимеров с разветвленной структурой. Эффективность такого МИ значительно выше, чем полистирольного.

Полимеризация ММА проходит с аномально низкими скоростями, что связано со стабильностью радикалов мономерного металлокомплекса, которая обусловлена сопряжением неспаренного электрона с металлохелатным циклом, а также образованием комплексов МГД-Со с ММА и полярным фактором мономера.

Установлено, что мономерное состояние хелата вызывает аномально низкие скорости полимеризации ММА, тогда как вхождение МГД-Со в полимерную цепь, обеспечивает обычную кинетическую картину, характерную для других винил- β -дикетонатов, у которых отсутствует сопряжение двойной связи с хелатным циклом.

Литература

1. Юрженко Т.И., Виленская М.Р., Осецкая В.А. Синтез полимеризующихся перекисных эфиров акриловой и метакриловой кислот // ДАН СССР-1965. – Т. 163, № 5. – С.1181-1184.
2. Юрженко Т.И., Виленская М.Р., Хуторской Э.И. Синтез ненасыщенных и полимеризующихся гидроперекисей и некоторые их реакции // Ж. орг. химии – 1966. – Т.11, №7. – С.1161-1166.
3. Гриценко Ф.Р., Фальченко З.В., Бусько Н.А. Новые инициаторы радикальной полимеризации // Высокомолекул. соед. – 1990. – Т. 32Б, №10. – С.728-731.
4. Matsuyoto Akira, Ichiryu Yoshikatsu, Aota Hiroyuki. Free-radical crosslinking copolymerization of 2,2'-azobus-[N-(2-propenyl)-2-methylpropionamide] with vinyl benzoate resulting in polymeric azo initiators // J. Polym. Sci. – 2002. –Vol. 40 A, № 3. – P. 317-325.
5. Гриценко В.К., Бусько Н.А., Привалко В.П. Блок-сополимеры на основе виниловых мономеров и олигомерных инициаторов // Тез. докл. Межд. конф. «Олигомеры-2002». – М., 2002. – С. 57.
6. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. Новые макроинициаторы с β -дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата // Высокомолекул. соединения. Сер.А. – 2006. – Т. 48, № 9. – С. 1573-1578.
7. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II) // Полімерний журнал. – 2011. – Т.33, № 1. – С. 76-81.
8. Teyssie Ph., Smets S. Synthesis and polymerization of methacroylacetone // Makromol. Chem. – 1958. – V. 26, N 3. – P. 245-251.
9. Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с неопределенными β -дикетонатами / И.С. Волошановский, О.В. Шевченко, А.С. Бережницкая, Е.А. Краснова // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 5. – С. 5-10.
10. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат Т.И. Влияние винил- β -дикетонатов переходных металлов на радикальную полимеризацию // Ж. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 4. – С. 669-673.
11. Волошановский И.С. Функциональные полимеры на основе β -дикетонатов и порфиринов: Дис... докт. хим. наук: 02.00.06/ОНУ.- Одесса, 2001. – 300 с.
12. В.В. Копейкин, Е.Ф. Пакарин, И.С. Милевская Таутомерное равновесие и полимеризационная активность метакрилоилацетона // Высокомолекул. соед. – 1977. – Т. 19А, № 4. – С. 861-866.
13. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. – К.: Наукова думка, 1983. – 127с.
14. Буренкова Е.В. Макроинициаторы на основе 5-метил-5-гексен-2,4-дионата кобальта (II) : Дис... канд.хим.наук: 02.00.06/ОНУ.- Одесса, 2009. – 181 с.

Стаття надійшла до редакції 10.03.12

І. С. Волошановський, О. В. Шевченко, К. В. Буренкова

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

кафедра органічної хімії,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

email: volis15@ukr.net

ОСОБЛИВОСТІ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ, ЯКУ ІНІЦІЮВАЛИ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН- 2,4-ДІОНАТОМ КОБАЛЬТУ (II)

Резюме

Досліджено кінетику полімеризації метилметакрилату, яку ініціювали 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом кобальту (II). Показано, значне збільшення швидкості полімеризації порівняно з іншими вініл- β -дикетонатами. Розчинні макроініціатори утворюються при концентрації хелату $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Їх ефективність в процесах шеплення стиролу і метилметакрилату значно вища, ніж у стирольних макроініціаторів.

Ключові слова: вініл- β -дикетонати, ініціювання полімеризації, макроініціатори, прищеплені полімери.

I. S. Voloshanovsky, O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova

I.I. Mechnikov Odessa National University,

Organic Chemistry Department,

Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

email: volis15@ukr.net

THE CHARACTERISTICS OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED BY COBALT (II) 5-METHYL- 5-HEXENE-2,4-DIONATE

Summary

The polymerization kinetics methyl methacrylate initiated by cobalt (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate has been investigated. Considerable decrease of polymerization rate in comparison with other vinyl- β -diketonates has been shown. The soluble macroinitiators appear during the concentration of $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l chelate. Their efficiency in the processes of the styrene grafting is considerably higher, than for polystyrene macroinitiators.

Key words: vinyl- β -diketonates, initiation of polymerization, macroinitiators, grafted polymers