

УДК 544.473-039.63-386:546.733:547.496.2:547.538

**А. В. Грекова, П. А. Иванченко, И. Й. Сейфуллина,
Л. В. Скрыпник**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ(II)

Изучена кинетика блочной полимеризации стирола, инициированная гидропероксидом кумола, ацетилацетонатом меди(II) и системой гидропероксид кумола — ацетилацетонат меди(II) в температурном диапазоне 333–363 К. Определены кинетические параметры полимеризационного процесса. Показано, что система гидропероксид кумола — ацетилацетонат меди(II) по своей инициирующей способности в 5–6 раз эффективнее по сравнению с применением ее индивидуальных компонентов. Из полученных данных следует, что снижение энергии активации инициирования от 110 кДж/моль для гидропероксида кумола до 87 кДж/моль при использовании изученной системы обусловлено участием мономера в предварительном комплексобразовании, облегчающем образование свободных радикалов.

Ключевые слова: ацетилацетонат меди(II), стирол, гидропероксид кумола.

β -дикетонаты d-металлов по сравнению с другими комплексными соединениями привлекают внимание исследователей своей способностью выступать в роли, как катализаторов, так и инициаторов различных химических реакций [1].

Особый интерес в этом плане вызывают реакции между пероксидами и β -дикетонатами металлов [2, 3] для стимулирования полимеризации в относительно мягких условиях. Необходимость совершенствования инициирующих систем предопределила наш интерес к изучению процессов разложения третичных гидропероксидов в среде мономера при полимеризации виниловых мономеров в присутствии ацетилацетонатов металлов.

Задача данной работы состояла в изучении кинетики полимеризации стирола, инициированной системой на основе гидропероксида кумола с использованием незначительных количеств ацетилацетоната меди.

Объекты и методы исследования

Мономер. Мономером служил стирол. Очистку технического стирола проводили согласно методике [4, 5]. Высушенный над хлористым кальцием стирол подвергали вакуумной перегонке с применением ректификационной колонки в атмосфере азота при 10–15 мм. рт. ст. и температуре 313–318 К.

Инициатор. В качестве инициатора использовали гидропероксид кумола [ГПК], который очищали согласно методике [6]. Концентрацию ГПК определяли йодометрическим методом. Содержание основного продукта составляло 98,2%. Константы стирола ($n_D^{20} = 1,5465$; $d_4^{20} = 0,9062$ г/см³) и гидропероксида кумола ($n_D^{20} = 1,5250$, $d_4^{20} = 1,0612$ г/см³) соответствовали литературным данным [7].

Ацетилацетонат меди(II). Синтез ацетилацетоната меди(II) [Cu(acac)₂] проводили по методике, описанной в [8]. Комплекс прекристаллизовывали из смеси гексан — хлороформ и выдерживали при пониженном давлении и температуре 70 — 80 °С. Результаты элементного анализа (в %): С — 45,92 (теорет. 45,89), Cu — 24,35 (теорет. 24,45), Н — 5,41 (теорет. 5,39).

Метод дилатометрии. Кинетику полимеризации стирола в массе, инициированной ГПК в присутствии Cu(acac)₂, изучали методом дилатометрии. Конверсию превращения мономера в полимер рассчитывали по формуле:

$$S = \Delta V 100/g(1/d_m - 1/d_p),$$

S — конверсия мономера, %

ΔV — изменение объема в полимеризационной среде, см³

g — масса мономера, г

$1/d_m - 1/d_p$ — плотность мономера и полимера соответственно при температуре полимеризации.

По значениям конверсии во времени строили кинетические кривые $S = f(t)$ и по тангенсу угла их наклона на начальной стадии рассчитывали скорость полимеризации при соответствующих условиях.

Метод вискозиметрии. Молекулярные массы полимеров определяли с помощью экспресс-метода — вискозиметрии. Образцы полимеров были высажены этиловым спиртом при достижении 10 % конверсии из бензольных растворов, дважды переосаждены и высушены в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Вязкость бензольных растворов полимеров измеряли вискозиметром Оствальда с внутренним разбавлением. Молекулярные массы полимеров рассчитывали по уравнению Марка — Хаувинка — Штаудингера $\eta = kM^\alpha$, где η — характеристическая вязкость, k и α — константы равные $1,23 \cdot 10^{-4}$ и 0,66 соответственно для системы полистирол — бензол при $T = 398$ К.

Результаты и их обсуждение

Для оценки влияния ацетилацетоната меди(II) на процесс разложения гидропероксида кумола в условиях полимеризующегося мономера была изучена кинетика полимеризации стирола, инициированной ГПК и системой ГПК — Cu(acac)₂.

Содержание ГПК составляло $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, Cu(acac)₂ — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

На рис. 1 приведены кинетические кривые $S = f(t)$, полученные при температуре 343 К.

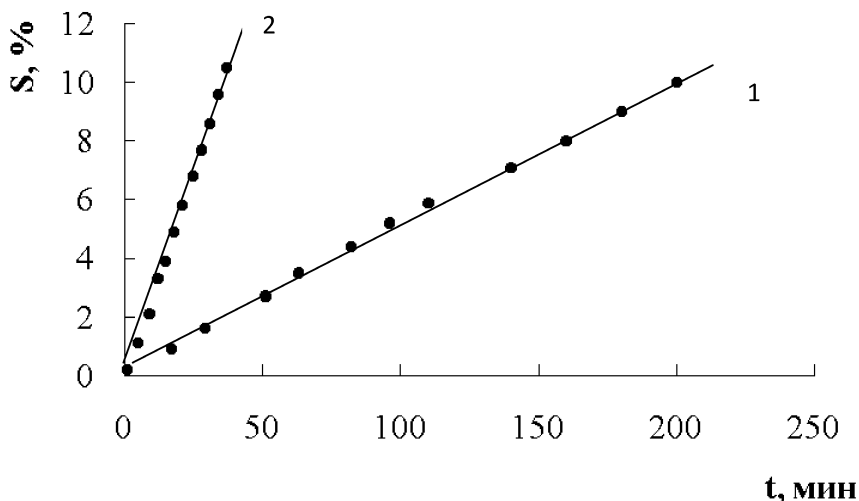


Рис. 1 Кинетические кривые полимеризации стирола (инициатор ГПК(1) и система ГПК — Cu(асас)₂(2)).
 [ГПК] = $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [Cu(асас)₂] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, T = 343 К.
 $V_{\text{пол}(1)} = 0,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, $V_{\text{пол}(2)} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с

Из рис. 1 видно, что совместное применение незначительных количеств Cu(асас)₂ с ГПК существенно увеличивает скорость полимеризации стирола.

Известно, что β-дикетонаты металлов могут выступать не только в роли активаторов разложения гидропероксидов, но также и быть источником свободных радикалов [1]. Поэтому представляло интерес выяснить вклад иницирующего влияния компонентов на кинетику полимеризации при их раздельном и совместном применении.

Для сравнительной оценки иницирующей активности исследуемых объектов в табл. 1 помещены значения скоростей инициирования, рассчитанные из формулы $V_{\text{пол}} = K \cdot V_{\text{ин}}^{1/2} [M]$, выведенной с учетом обрыва цепей при полимеризации стирола преимущественно по рекомбинационному механизму.

Исходя из анализа данных табл. 1 видно, что значения скоростей полимеризации стирола в присутствии системы ГПК — Cu(асас)₂ не являются аддитивными величинами, полученными при использовании отдельных компонентов системы, а также термополимеризации, во всем интервале температур. Этот факт указывает на то, что система ГПК — Cu(асас)₂ обладает более высокой иницирующей активностью, чем ее компоненты.

На основе аррениусовской зависимости были рассчитаны значения эффективной энергии активации инициирования полимеризации при использовании ГПК, ГПК — Cu(асас)₂. Сравнительный анализ полученных данных свидетельствует о снижении энергии активации от 110 кДж/моль в случае ГПК до 87 кДж/моль — при применении системы ГПК — Cu(асас)₂.

В табл. 1 приведены значения скоростей полимеризации стирола, обеспечиваемых ГПК, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и системой ГПК — $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в температурном диапазоне 333–363 К.

Для сравнения влияния $\text{Cu}(\text{acac})_2$ на разложение пероксидов разной природы исследовано взаимодействие ацетилацетоната меди с симметричными диацильными пероксидами, в частности с пероксидом бензоила, при том же мольном соотношении 1:100. Показано, что система пероксид бензоила — ацетилацетонат меди(II) не оказывает влияние на кинетику полимеризации стирола. По-видимому, полярность молекул пероксида, является одним из факторов, ответственных за формирование иницирующей системы, способной генерировать свободные радикалы.

Таблица 1

Результаты изучения полимеризации стирола, иницируемой ГПК, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и системой ГПК — $\text{Cu}(\text{acac})_2$ $[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Т, К	Термо полимеризация		ГПК		$\text{Cu}(\text{acac})_2$		ГПК — $\text{Cu}(\text{acac})_2$	
	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{иниц.}} \cdot 10^8$, моль/л·с	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{иниц.}} \cdot 10^7$, моль/л·с	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{иниц.}} \cdot 10^7$, моль/л·с	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{иниц.}} \cdot 10^6$, моль/л·с
333	0,01	0,04	0,3	0,4	0,3	0,34	1,7	1,0
343	0,06	0,07	0,7	0,8	0,5	0,6	4,0	3,5
353	0,15	0,30	1,4	2,4	1,9	4,4	7,0	6,0
363	0,30	0,60	3,0	4,6	2,7	4,6	14,0	12,4
$E_{\text{пол.}}$, кДж/моль	120		80		73		60	
$E_{\text{иниц.}}$, кДж/моль	160		110		91		87	

Для получения дополнительной информации о механизме взаимодействия ацетилацетоната меди(II) с гидропероксидом кумола в ходе полимеризации стирола методом Вант-Гоффа были определены значения порядка реакции по компонентам иницирующей системы.

Порядок реакции по гидропероксиду кумола рассчитывали исходя из зависимости полимеризации стирола от концентрации инициатора в диапазоне 0,01-0,22 моль/л при постоянном содержании ацетилацетоната меди(II) $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 2, кривая 1). Было установлено, что порядок реакции по гидропероксиду является величиной, значение которой 0,5, наблюдается лишь в определенной области концентраций $(3,70-8,25) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Такой же порядок наблюдается при индивидуальном применении ГПК для иницирования радикальной полимеризации (рис. 2, кривая. 2).

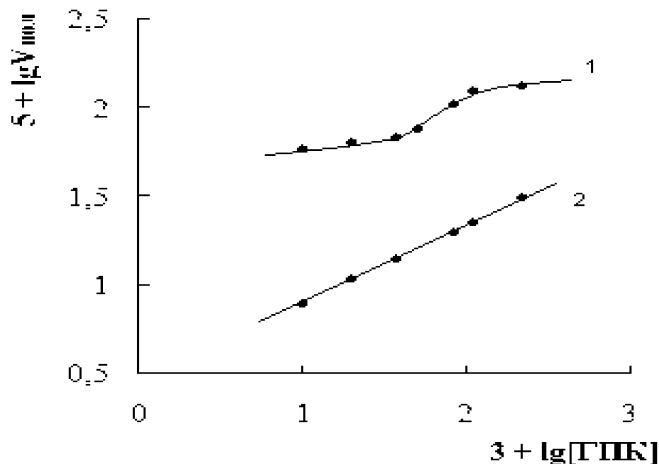


Рис. 2. Логарифмическая кривая $\lg V_{\text{пол}} = f(\lg[\text{Cu}(\text{асас})_2])$ при полимеризации стирола.

$[\text{Cu}(\text{асас})_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л = const; $T = 353$ К;

1 — $[\text{ГПК}] = 0,01-0,22$ моль/л, 2 — $[\text{ГПК}] = 0,01-0,22$ моль/л

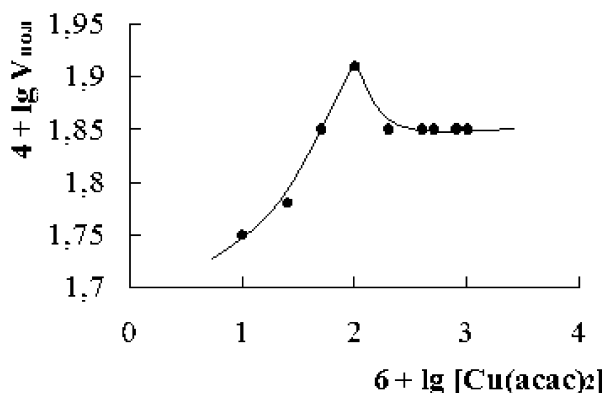


Рис 3. Логарифмическая анаморфоза $\lg V_{\text{пол}} = f(\lg[\text{ГПК}])$ при полимеризации стирола.

$[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л = const, $[\text{Cu}(\text{асас})_2] = (0,1-10) \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T = 353$ К

При содержании ГПК $(1,0-3,7) \cdot 10^{-2}$ моль/л порядок по инициатору составляет 0,1, а выше $8,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л скорость полимеризации стирола не зависит от концентрации ГПК и порядок становится нулевым.

При определении порядка реакции по ацетилацетонату Cu(II) было обнаружено, что логарифмическая анаморфоза (рис. 3) имеет сложный характер в области концентраций $(0,1-10) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Порядок по $\text{Cu}(\text{асас})_2$ равен 0,22 в области $(0,1-1) \cdot 10^{-4}$ моль/л и становится нулевым в области $(2,0-10,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л, т.е. скорость полимеризации стирола практически не зависит от содержания $\text{Cu}(\text{асас})_2$ в реакционной системе.

Дробные порядки по компонентам иницирующей системы указывают, во-первых, на цепной механизм, а во-вторых, на наличие комплексобразования между инициатором и катализатором, которое способствует возникновению свободных радикалов. Исходя из рис. 2 и 3, следует, что обеспечить оптимальные условия полимеризации стирола можно только при определенном соотношении инициатора и катализатора.

С целью проверки участия в комплексобразовании не только инициатора и катализатора, но и мономера, в среде которого осуществляется полимеризация, была изучена кинетика полимеризации стирола в растворе этилбензола, иницированной системой ГПК — $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Установлено, что в области концентраций мономера 3,5–7,0 моль/л порядок реакции по нему составляет 1,4.

Наряду с этим, удалось обнаружить экспериментально, что разложение ГПК в присутствии $\text{Cu}(\text{acac})_2$ не происходит, в то время как при добавлении незначительного количества стирола начинается процесс активного разложения ГПК. Эти факты подтверждают участие мономера в реакции разложения ГПК по радикальному механизму.

Таким образом, из кинетических данных для иницирующей системы ГПК — $\text{Cu}(\text{acac})_2$ при оптимальных условиях получено следующее уравнение скорости полимеризации: $V_{\text{пол}} = K \cdot [\text{Cu}(\text{acac})_2]^{0,2} \cdot [\text{ГПК}]^{0,5} \cdot [\text{Ст}]^{1,4}$

Изучение кинетики полимеризации стирола в зависимости от концентрации ацетилацетоната меди(II) в диапазоне $(0,25-2,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л при температуре 353К позволило обнаружить (рис. 4), что вид кривых $S = f(t)$ в значительной мере определяется содержанием инициатора в мономере.

Результаты, связанные с расчетом скорости на различных стадиях процесса в зависимости от содержания $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в реакционной системе, представлены в табл. 2.

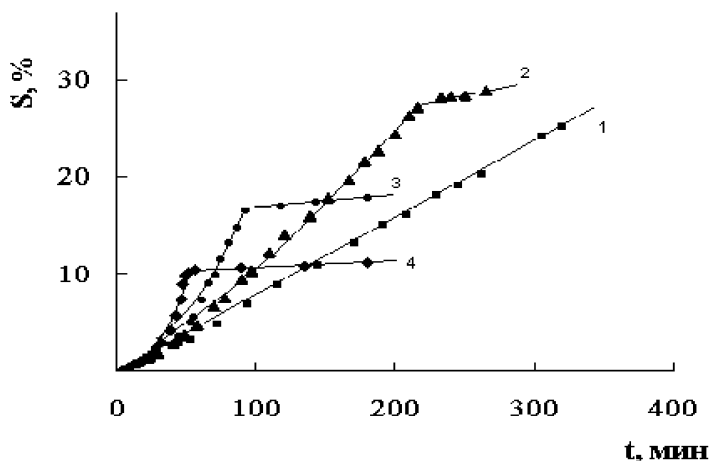


Рис. 4. Влияние концентрации ацетилацетоната меди на кинетику полимеризации стирола при температуре 353 К:

- 1 — $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 0,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 — $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 2 — $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 — $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

На начальном участке кривой $S=f(t)$ (до 2–3% конверсии) при концентрации $\text{Cu}(\text{acac})_2$ равной $0,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л скорость полимеризации в 5 раз больше, чем скорость термополимеризации. С увеличением содержания $\text{Cu}(\text{acac})_2$ от $0,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л начальная скорость полимеризации стирола незначительно повышается от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, а затем существенно возрастает. Следует отметить, что ход кинетических кривых (рис. 4, кривые 2, 3, 4) существенно меняется в зависимости от содержания $\text{Cu}(\text{acac})_2$: с ростом его концентрации максимальная скорость достигается быстрее, но при более низких степенях конверсии.

Визуально наблюдается постепенный переход окраски полимеризационной системы на различных этапах иницирования от светло-голубого до желто-зеленого, а затем к лимонному, что указывает на сложный характер взаимопревращений $\text{Cu}(\text{acac})_2$, обусловленный, вероятно, изменением валентного состояния иона меди.

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации ацетилацетоната меди (II). $T = 353 \text{ K}$.

[Cu(acac) ₂]·10 ³ , моль/л	V _{пол.} · 10 ⁴ , моль/л·с (на различных участках)		
	I уч.	II уч.	III уч.
0	0,2	—	—
0,25	1,0	1,7	—
0,50	1,1	1,9	0,24
1,00	1,2	4,1	0,18
2,00	1,3	6,8	0,10

Увеличение скорости полимеризации стирола с повышением концентрации ацетилацетоната меди и дальнейшее торможение процесса, по-видимому, может быть объяснено, с одной стороны индуцированным разложением комплекса, а, с другой — появлением ингибирующего эффекта в результате обрыва цепей на нем при больших концентрациях. Последнее заключение подтверждается тем, что в диапазоне $(0,5-1,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л скорость полимеризации на последней стадии близка к скорости термополимеризации стирола, а при содержании $\text{Cu}(\text{acac})_2$ $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л — ниже ее в 2 раза и коррелирует с данными [9] о том, что ацетилацетонаты металлов могут выступать не только в роли инициаторов, но и ингибиторов, в зависимости от их содержания в полимеризационной системе.

Совокупность данных, полученных при определении молекулярных масс полимеров, синтезированных в присутствии ГПК, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и ГПК — $\text{Cu}(\text{acac})_2$, приведена в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительная оценка молекулярных масс полимеров, полученных в присутствии ГПК, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и системы ГПК— $\text{Cu}(\text{acac})_2$
 $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T_{\text{пол}} = 353$ К

Иницирующая система	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$M \cdot 10^{-3}$
ГПК	1,4	330
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	1,9	230
ГПК — $\text{Cu}(\text{acac})_2$	7,0	90

Из нее следует, что $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), обеспечивает более высокую скорость полимеризации, чем индивидуальный ГПК ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и позволяет получать полимер с относительно высокой молекулярной массой. Это объясняется тем, что система ГПК — $\text{Cu}(\text{acac})_2$ более активно генерирует свободные радикалы, чем отдельные инициаторы ГПК и $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Уменьшение молекулярных масс полимеров находится в антибатной зависимости от скорости полимеризации, что является подтверждением радикального механизма инициирования полимеризационного процесса $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и ГПК— $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Литература

1. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. — К., Наукова думка, 1983. — 128 с.
2. Аль Садик Абдалла Альмосрати. Иницирование полимеризации виниловых мономеров системами на основе третичных гидропероксидов и ацетилацетонатов марганца и кобальта: Дис... канд. хим. наук. — Одесса, 1995. — 179 с.
3. Грекова А. В., Скрыпник Л. В. Особенности кинетики полимеризации стирола, инициированной системой гидропероксид кумола — ацетилацетонат меди (II) // VII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. — Дніпропетровськ, 2009 — С. 130.
4. Уоллинг И. Свободные радикалы в растворе: Перев. с англ. — М.: ИЛ, 1961. — 154 с.
5. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. и др. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. — К.: Вища школа, 1987. — 160 с.
6. Вацулик П. Химия полимеров: Пер. с англ. Т 1. — М.: ИЛ, 1960. — 738 с.
7. Карножицкий В. В. Органические перекиси / Под ред. А. Н. Несмеянова — М.: Изд-во ин. лит-ры, 1961. — 154 с.
8. Гусева Г. Б., Антина Е. В., Березин М. Б. и др. Энтальпии растворения ацетилацетонатов кобальта(II) и меди(II) в органических растворителях. // Журн. физ. хим. — 2005. — Т. 79, № 6. — С.1048–1051.
9. Бемфорд К. Металлорганические производные переходных металлов как инициаторы свободнорадикальной полимеризации. // В кн.: Реакционная способность, механизм реакций и структура в химии полимеров. — М.: Мир, 1977. — С. 114–135.

А. В. Грекова, П. О. Іванченко, І. Й. Сейфулліна, Л. В. Скрипнік
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**ОСОБЛИВОСТІ ІНІЦЮВАННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРОЛУ,
ІНІЦІЙОВАНОЇ ГІДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА В ПРИСУТНОСТІ
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТУ МІДІ(II)**

Резюме

Вивчена кінетика блочної полімеризації стиролу ініційованої гідропероксидом кумола, ацетилацетонатом міді(II) і системою гідропероксид кумола — ацетилацетонат міді(II) в температурному діапазоні 333–363 К. Визначені кінетичні параметри полімеризаційного процесу. Показано, що система гідропероксид кумола — ацетилацетонат міді(II) здатна ініціювати в 5–6 разів ефективніше в порівнянні із застосуванням її окремих компонентів. Отримані дані свідчать, що зниження енергії активації ініціювання від 110 кДж/моль для гідропероксиду кумола до 87 кДж/моль при використанні дослідженої системи, може бути обґрунтовано участю мономера в комплексоутворенні, що сприяє виникненню вільних радикалів.

Ключові слова: ацетилацетонат міді(II), стирол, гідропероксид кумола.

A. V. Grekova, P. A. Ivanchenko, I. I. Seifullina, L. V. Skrypnik
I. I. Mechnikov Odessa National University,
Chemical Faculty, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**FEATURES OF INITIATION OF STYRENE POLYMERIZATION BY
CUMENE HYDROPEROXIDE IN PRESENCE OF ACETYLACETONATE
OF COPPER(II)**

Kinetics of sectional styrene polymerization initiated by cumene hydroperoxide, acetylacetonate of copper(II) and by the system of cumene hydroperoxide — acetylacetonate of copper(II) in a temperature range 333–363 K is studied. Kinetic parameters of polymerization process are determined. It is shown, that system of cumene hydroperoxide — acetylacetonate of copper(II) is in 5-6 times more effective on the initiating ability comparatively to application of its individual components. From findings ensues that decline of energy of activating of initiation from 110 kJ/mol to 87 kJ/mol for cumene hydroperoxide at the use of the studied system is caused with participating of monomer in preliminary complexation facilitating formation of free radicals.

Key words: acetylacetonate of copper(II), styrene, cumene hydroperoxide.