

КИЕВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

На правах рукописи

АЛЬ САДИК АБДАЛЛА АЛЬМОСРАТИ

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ И
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА

02.00.06 - Химия высокомолекулярных соединений

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Киев - 1995



Дисертація являється

Работа выполнена на кафедре общей химии им. И.И. Мечникова
государственного университета им. И.И. Мечникова

Научный руководитель - кандидат химических наук, доцент
ИВАНЧЕНКО П. А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
ГЕТМАНЧУК Ю. П.

доктор химических наук,
НИЗЕЛЬСКИЙ Ю. Н.

Ведущая организация - Институт биоорганической химии и
нефтехимии НАН Украины, г. Киев

Защита состоится "28" марта 1995 г. на заседании специализированного ученого совета Д 068.18.02 в Киевском университете им. Тараса Шевченко по адресу: 252017, Киев-17, ул. Владимирская, 64, химический факультет, ауд. 518.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Киевского университета им. Тараса Шевченко по адресу: Киев, ул. Владимирская, 58

Автореферат разослан "21" февраля 1995 г.

Ученый секретарь
специализированного ученого совета

Кисель В.М.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень исследованности темы. Важная проблема полимерной химии - поиск эффективных иницирующих систем, обеспечивающих высокие скорости полимеризации мономеров. В течение последних десятилетий все большее значение в качестве инициаторов и катализаторов химических реакций в гомогенных условиях приобретает растворимые комплексы переходных металлов. Среди них β -дикетонаты металлов привлекают внимание исследователей своей способностью катализировать разнообразные по химической природе радикальные процессы.

Интерес к этой быстро развивающейся и многообещающей области химии обусловлен в первую очередь тем, что реакции в присутствии растворимых комплексных катализаторов реализуются в более мягких условиях по сравнению с реакциями с участием гетерогенных катализаторов.

Успехи современной химии металлоорганических соединений позволяют получить широкий ассортимент комплексов переходных металлов, проводить систематическое изучение их каталитических свойств в зависимости от природы металла и лигандного окружения его в комплексе.

Ацетилацетонаты металлов - относительно мало изучены как инициаторы полимеризационных процессов. Они могут быть использованы как самостоятельно, так и в сочетании с другими веществами. Основная масса имеющихся в литературе данных получена при изучении ацетилацетонатов переходных металлов в качестве инициаторов цепных реакций окисления. Изучение реакций жидкофазного окисления выявило в свое время способность соединений тяжелых металлов ускорять эти радикальные реакции, катализируя радикальный распад гидропероксидов. В связи с этим понятен интерес химиков-полимерщиков к системам металл-гидропероксид в качестве инициаторов полимеризации. Заманчивая

возможность низкотемпературной полимеризации, проблематичная при применении индивидуальных компонентов этой системы, дополняется экономией металлов-инициаторов вследствие того, что они каталитически разлагают гидропероксиды с большим числом циклов при относительно низких температурах.

Цель работы:

1. Исследовать кинетические закономерности полимеризации виниловых мономеров, инициируемой ацетилацетонатами марганца и кобальта в гомогенных и гетерогенных условиях.

2. Изучить кинетику разложения гидропероксидов кумила и третичного бутила, катализированного ацетилацетонатами марганца и кобальта в среде мономера в процессе полимеризации.

3. Оценить эффективность инициирования исследуемых систем и предложить механизм распада третичных гидропероксидов под действием ацетилацетонатов марганца и кобальта.

Научная новизна. Найдены две высокоэффективные инициирующие радикальную полимеризацию виниловых мономеров системы на основе ацетилацетонатов марганца и кобальта и третичных гидропероксидов. Установлен высокий выход (78%) свободных радикалов в системе гидропероксид кумила - ацетилацетонат марганца (Ш), впервые примененным в dilatометрии методом смешанного инициирования. Эта величина не согласуется со схемой Габера-Вейсса, по которой выход радикалов не может превышать 50%. Поэтому для объяснения этого результата постулировано протекание двух реакций, катализированного окисления стирола гидропероксидом кумила со стопроцентным выходом радикалов в объем.

На основании кинетического изучения каталитического разложения трет-бутилгидропероксида в стироле в присутствии ацетилацетонатов Co (II) и Co (III) определен выход радикалов в объем (50%) и

предложен механизм радикалообразования. Его суть заключается в образовании из обеих валентных форм катализатора в ходе реакции одной и той же каталитической формы, ведущей разложение.

Обоснована возможность и выявлены оптимальные условия использования ацетилацетоната марганца для инициирования эмульсионной полимеризации виниловых мономеров с применением ПАВ различной природы в области температур 293-333 К. Получены с высокими скоростями латексы полимеров с молекулярными массами 10^5-10^6 .

Практическая ценность и уровень реализации разработок. Результаты и выводы работы могут быть использованы в практике в качестве принципиальной основы при разработке новых эффективных иницирующих систем на основе гидропероксидов и хелатов металлов переменной валентности для стимулирования полимеризации виниловых мономеров. Найдены системы на основе третичных гидропероксидов и ацетилацетонатов марганца и кобальта, которые могут быть предложены в качестве высокоэффективных источников свободных радикалов. Самостоятельный интерес для химии комплексов переходных металлов представляют исследования их способности инициировать полимеризацию виниловых мономеров в условиях мицеллярного катализа в области температур 293-333 К.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на VI Украинской конференции по применению координационных соединений (Ужгород, 1992) и Международной конференции "Кинетика радикальных жидкофазных реакций" (Львов, 1993), а также на научной конференции Одесского госуниверситета в 1992 г. Основное содержание работы изложено в 4 научных публикациях. Личное участие диссертанта в выполнении работы выразилось в постановке эксперимента, обработке экспериментальных данных, теоретической интерпретации полученных результатов, а также совместной подготовке публикаций.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 179 стр. машинописного текста, содержит 22 таблицы, 33 рисунка и библиографический список, содержащий 169 названий. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методов исследования и методик анализов (глава 2), глав 3, 4, 5 и 6, в которых изложены экспериментальные результаты и их обсуждение, выводов и списка литературы.

Обзор литературы. Рассмотрен обобщающий анализ исследований по использованию ацетилацетонатов переходных металлов в качестве катализаторов и инициаторов цепных реакций окисления, деструкции и полимеризации в зависимости от их структуры, способности к комплексообразованию и условий реализации процесса. Проанализированы основные литературные данные по иницированию свободнорадикальных процессов системами на основе гидропероксидов и соединений металлов переменной валентности.

Экспериментальные методы. Основным методом изучения закономерностей полимеризации виниловых мономеров в массе и эмульсии, инициированной ацетилацетонатами переходных металлов и системами гидропероксиды-ацетилацетонаты металлов, служил метод dilatометрии. В качестве мономеров использовались стирол и метилметакрилат. Инициаторами полимеризации служили третичные гидропероксиды - трет-бутилгидропероксид (ГТБЕ) и гидропероксид кумила (ГПК), ацетилацетонаты марганца и кобальта и их производные. Последние выступали также в роли катализаторов при изучении кинетики разложения гидропероксидов.

Определение скорости инициирования проводили методом ингибиторов, по скорости и степени полимеризации, а также методом смешанного инициирования.

Концентрацию гидропероксидов определяли иодометрически. Кинетические кривые расходования гидропероксидов определяли, как правило, в полулогарифмических координатах $\lg [ROOH] - t$ и по спрямленному участку определяли эффективную константу скорости расходо-

вания гидропероксида в соответствии с уравнением для скорости распада

$$v_0 = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k[\text{ROOH}] ; \lg [\text{ROOH}]_t = \frac{k}{2,3t} + \lg [\text{ROOH}]_0$$

Начальную скорость разложения гидропероксидов рассчитывали по формуле: $v_0 = k[\text{ROOH}]_0$.

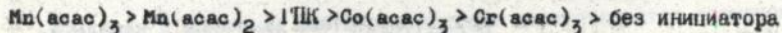
Состав продуктов распада ROOH анализировали методом газожидкостной хроматографии.

Молекулярные массы полимеров определяли методом вискозиметрии. Определение размера латексных частиц, полученных эмульсионной полимеризацией, проводили с применением метода турбидиметрии.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Изучение кинетических закономерностей полимеризации виниловых мономеров в массе, инициированной ацетилацетонатами металлов переменной валентности

Исследование кинетики полимеризации виниловых мономеров в массе, инициированной однороднолигандными ацетилацетонатами металлов переменной валентности, показало, что наиболее эффективными инициаторами являются хелаты марганца (III). Сравнительная иницирующая активность ацетилацетонатов металлов изменяется в ряду:



Изучена кинетика полимеризации виниловых мономеров, стимулируемая разнолигандными хелатами марганца и кобальта. В сравнении с однороднолигандными хелатами наблюдается понижение значения эффективной энергии активации инициирования, что, по-видимому, обусловлено уменьшением термической устойчивости разнолигандных комплексов за счет искажения их молекулярной структуры.

Показана применимость различных методов - по средней степени полимеризации, по скорости полимеризации, метода ингибиторов - для определения скорости инициирования трис-ацетилацетонатом марганца (ТАМ) полимеризации виниловых мономеров.

На основе кинетических данных рассчитан порядок реакции полимеризации по мономеру. Его значение, превышающее единицу, указывает на участие мономера в акте инициирования.

Ингибирование полимеризации виниловых мономеров, иницируемой ацетилацетонатами марганца, бензохиноном, дифенилпикрилгидразилом, а также наблюдаемая зависимость скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации хелата являются фактами, свидетельствующими о протекании процесса по свободнорадикальному механизму.

В качестве инициатора полимеризации виниловых мономеров исследованы системы на основе третичных гидропероксидов - кумила и третбутила и ацетилацетонатов марганца и кобальта. Полученные результаты показали, что эти системы обладают более высоким иницирующим действием, чем это следовало ожидать, исходя из аддитивности влияния каждого из компонентов системы. В связи с этим иницирующее действие системы $\text{ROOH} - \text{Me}(\text{acac})_n$ было подвергнуто более детальному кинетическому изучению в условиях полимеризации виниловых мономеров.

Показано, что разложение третичных гидропероксидов ППк и ППБ в мономере катализируется ацетилацетонатами марганца и кобальта.

2. Исследование кинетики распада гидропероксидов

кумила и третичного бутила в стироле

Введение бис-ацетилацетоната марганца (ДАМ) и ТАМ в реакционную систему, содержащую ППк либо ППБ в стироле (Ст), сопровождалось интенсивным разложением гидропероксидов. Реакции ТАМ и ДАМ с ППк заметно осложнялись процессами дезактивации катализатора. Про-

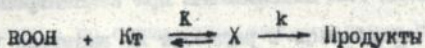
являлось это в том, что в полулוגарифмических координатах кривые спрямлялись лишь на начальных участках, соответствующих 20-30%-ной конверсии ГПК. Число каталитических циклов $\Delta[\text{ГПК}] / [\text{Кт}]$ составляло 50-300. Каталитический распад ГПБ протекал быстрее, глубина превращения в ходе опытов превышала 70% и практически во всем диапазоне степеней превращения кривые спрямлялись в полулוגарифмических координатах. Число каталитических циклов $\Delta[\text{ГПБ}] / [\text{Кт}]$ достигало 10^4 .

В соответствии с прямо пропорциональной зависимостью скорости разложения ГПК и ГПБ от концентрации гидропероксидов и катализатора определен первый порядок по компонентам и определены величины энергий активации по температурной зависимости констант скоростей реакций разложения гидропероксидов кумила и трет-бутила:

$$k_{\text{ГПК}} = 2 \cdot 10^{11} \exp(-74,0 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ (343-363 K)};$$

$$k_{\text{ГПБ}} = 1,06 \cdot 10^{13} \exp(-84,0 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ (333-353 K)}.$$

Аномально высокие значения величины предэкспонентов свидетельствуют не в пользу простой бимолекулярной реакции. Каталитическому распаду такого типа часто предшествует образование промежуточного комплекса X между катализатором и ROOH , распадающегося на продукты:



Из этой схемы следует выражение для скорости разложения

$$v_0 = \frac{k k [\text{Кт}] [\text{ROOH}]}{1 + k [\text{ROOH}]} \quad (1)$$

$$\text{при } k [\text{ROOH}] \ll 1 \text{ (K мала)} \quad v_0 = k k [\text{Кт}] [\text{ROOH}] \quad (2)$$

и определяемая из опытных данных бимолекулярная константа скорости $k' = k k$, а энергия активации E - разность величин энергий активаций распада комплекса X и теплоты образования этого комплекса - q .

С предположением о предварительном комплексообразовании ROOH и ROOH согласуются данные опытов по разложению в присутствии ве-

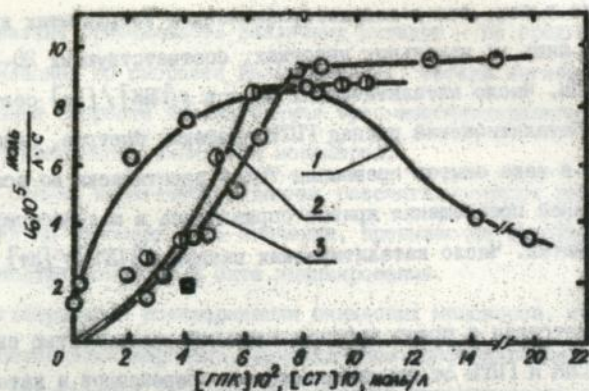


Рис. I. Зависимость скорости разложения v_0 ГПК в присутствии ТАМ ($[ТАМ] = 5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 343 К: 1 - от $[Ст]$ в ХВ, $[ГПК]_0 = 6,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 - от $[ГПК]_0$ в ХВ при $[Ст] = 0,82$ моль/л; 3 - $[ГПК]_0$ в Ст; ■ - этилбензол.

ществ, способных давать комплексы с ДАМ. Введение небольших добавок ацетилацетона и трет-бутанола снижает скорость распада ГПК и ГПГБ. Из зависимости скорости разложения v_0 ГПК в присутствии ТАМ от концентрации Ст в хлорбензоле (ХВ) (рис. I) следует участие олефина в процессе катализированного разложения ГПК.

Скорость разложения ГПК максимальна при концентрации Ст 0,82 моль/л. Замена Ст на этилбензол в растворе ХВ вызывает резкое падение скорости разложения с $7,5 \cdot 10^{-5}$ до $2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с (на рис. I - ■), т.е. практически до величины скорости разложения ГПК в ХВ, что еще раз доказывает участие олефина в разложении.

Обнаружен сложный характер зависимости скорости распада ГПК от $[ГПК]$ в ХВ (при $[Ст] = 0,82$ моль/л) и Ст.

Определены порядки реакции разложения ГПК по катализатору: в Ст скорость разложения ГПК прямо пропорциональна $[ТАМ]^{0,5}$, в ХВ скорость разложения ГПК прямо пропорциональна $[ТАМ]^2$. Скорость разложения ГПК в Ст в интервале концентраций ГПК 0-0,08 моль/л

описывается уравнением:

$$v_0 = k[\text{ГПК}]^1,5[\text{ТАМ}]^0,5, \quad k = 0,17 \text{ л/моль}\cdot\text{с (343 К)}.$$

В интервале концентраций ГПК 0,08-0,15 моль/л:

$$v_0 = k[\text{ГПК}]^0[\text{ТАМ}]^0,5, \quad k = 6,1 \cdot 10^2 \exp(-34,0 \text{ кДж/моль/RT}), \\ \text{моль}^0,5 \text{ л}^{-0,5} \text{ с}^{-1}.$$

Впервые применен метод смешанного иницирования в приложении к дилатометрии, что позволило рассчитать выход радикалов в объем при иницировании полимеризации Ст системой ГПК-ТАМ. Метод смешанного иницирования предполагает сопоставимость вкладов в суммарное иницирование двух инициаторов, один из которых стандартный (АИБН), другой - изучаемый (ГПК-ТАМ). Мала энергия активации реакции ГПК с ТАМ позволила проводить полимеризацию при температуре 384 К, когда величины скоростей иницирования, обеспечиваемые АИБН ($v_{i,1}$) и системой ГПК-ТАМ ($v_{i,2}$) были сравнимы.

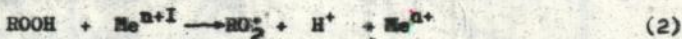
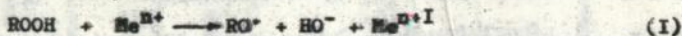
Полученные данные о начальных скоростях полимеризации $v^{\text{П}}$ Ст при постоянных концентрациях ГПК и ТАМ и изменяющейся от опыта к опыту концентрации АИБН приведены в табл. I.

Таблица I

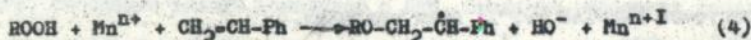
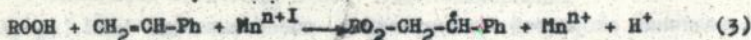
Данные опытов по смешанному иницированию полимеризации Ст при 384 К, $[\text{ТАМ}] = 5,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{ГПК}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $v_{i,2} = 5,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с

$[\text{АИБН}]$, моль/л	$v_{i,1} \cdot 10^5$, моль/л·с	$v^{\text{П}} \cdot 10^3$, моль/л·с	$\Delta v^{\text{П}} \cdot 10^3$, моль/л·с
0	0	2,1	0
0,005	2,3	2,8	0,7
0,01	4,6	4,0	1,9
0,02	9,2	5,8	3,7

Высокое значение эффективности инициирования полимеризации стирола системой ГПК-ТАМ (78%) не может быть объяснено классической схемой Габера-Вейсса:



максимальное значение эффективности которой составляет 50%. Следовательно, в системе ГПК-ТАМ наряду с реакциями, протекающими по схеме Габера-Вейсса, реализуются реакции с участием Ст со стопроцентным выходом в объем свободных радикалов. Экспериментальное доказательство ускорения Ст разложения ГПК согласуется с зависимостью от концентрации Ст (рис.1), возможно протекание следующих реакций с участием Ст:



Расчет скорости разложения ГПК с учетом последних уравнений реакций позволил объяснить наблюдаемый высокий выход радикалов при использовании инициирующей системы ГПК-ТАМ.

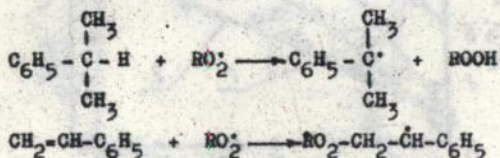
3. Кинетическое изучение распада трет-бутилгидропероксида в стироле, катализированного ацетил-ацетонатами кобальта (II) и (III)

Разложение ГПТБ в присутствии ацетилацетонатов кобальта (II) и (III) имеет каталитический характер. Число каталитических циклов для ацетилацетоната кобальта (II) в зависимости от условий опытов колеблется в области 300-1500 и 10-50 для ацетилацетоната Со (III).

Для выяснения механизма распада ГПТБ изучено влияние добавок Ст и кумола на скорость катализированного распада ГПТБ в ЛБ. В присутствии катализатора Со(асас)₃ наблюдается торможение разложения ГПТБ. Оно связано с подавлением направления, индуцированного

свободными радикалами разложения ГПБ по известному механизму с квадратичным продолжением цепи.

В присутствии кумола и Ст происходит быстрое образование ад-ильных радикалов, не способных продолжить цепь индуцированного разложения ГПБ:



Методом газожидкостной хроматографии установлено, что единственным продуктом катализированного разложения ГПБ является трет-бутиловый спирт.

Для определения скорости иницирования системой ГПБ-Co(acac)₃ применен метод ингибиторов. В качестве ингибитора был использован фенольный ингибитор ирганокс IOIO.

На основе значений скорости иницирования и начальной скорости разложения ГПБ рассчитана доля катализированного распада (50%) т.е. система ацетилацетонат кобальта (Ш) - ГПБ весьма эффективна как инициатор радикальных процессов.

Зависимости скорости разложения ГПБ от концентрации ацетилацетонатов кобальта (II) и (III) оказались одинаковыми для обоих катализаторов: первый порядок по Co(acac)₃ и по Co(acac)₂ (рис.2, кривые 1, 2).

На рис.2 приведена зависимость скорости разложения ГПБ от концентрации ГПБ при постоянной концентрации катализатора [Co(acac)₃] = 5 · 10⁻³ моль/л.

"Запределивающий" характер кривой свидетельствует о комплексобразовании катализатора с гидропероксидом в соответствии со схемой:

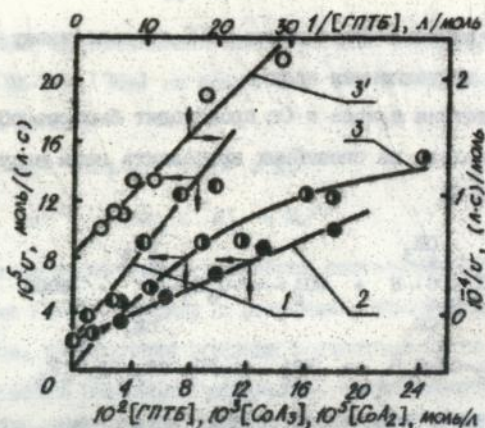
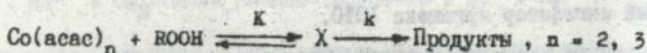


Рис.2. Зависимость начальной скорости распада ГПБ от концентрации ГПБ в растворе 7 моль/л Ст в ХБ: 1 - от $[Co(асас)_3]$; 2 - от $[Co(асас)_2]$ при $[ГПБ] = 0,12$ моль/л; 3 - от $[ГПБ]$ при $[Co(асас)_3] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3' - зависимость $1/v$ от $1/[HOON]$. $T = 353$ К.



$$[X] = \frac{k[Co(асас)_n][HOON]}{1 + k[HOON]}$$

$$v = \frac{kK[Co(асас)_n][HOON]}{1 + k[HOON]}$$

$$1/v = 1/k[Co(асас)_n] + 1/kK[Co(асас)_n][HOON] \quad (\kappa)$$

Пример спрямления по формуле (κ) приведен на рис.2, кривая 3'. Результаты обработки по (κ) кривых для $Co(асас)_3$ и $Co(асас)_2$ для разных температур приведены на рис.3, из которого видно: константа скорости распада k для комплекса $Co(асас)_3 \dots HOON$ почти на 2 порядка ниже, чем для комплекса $Co(асас)_2 \dots HOON$.

$$k_{Co(III)} = 1,92 \cdot 10^{12} \exp(-92 \text{ кДж/моль}) \text{ с}^{-1}$$

$$k_{Co(II)} = 1,05 \cdot 10^{14} \exp(-92 \text{ кДж/моль}) \text{ с}^{-1}$$

Константа равновесия $K = 6,9$ л/моль не зависит от температур и одинакова для обоих катализаторов.

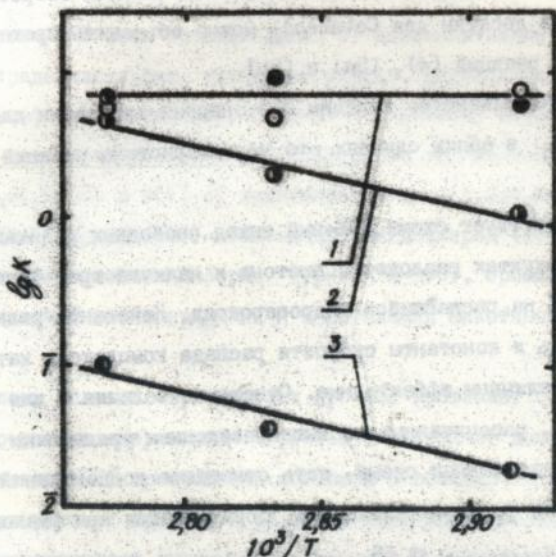
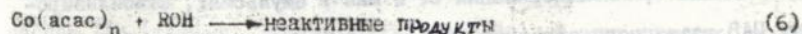
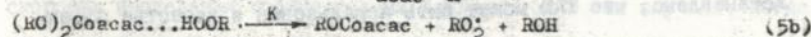
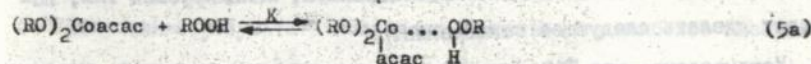
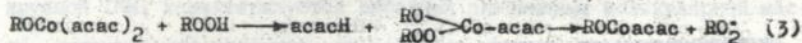
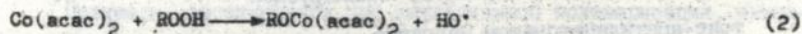
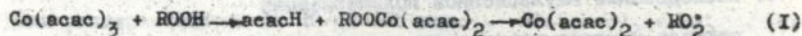


Рис.3. Зависимость от обратной температур: 1 - константы равновесия для $\text{Co}(\text{асас})_2$ (●) и для $\text{Co}(\text{асас})_3$ (○); 2,3 - констант скорости распада комплексов ГПБ с $\text{Co}(\text{асас})_2$ и $\text{Co}(\text{асас})_3$, соответственно.

Предложен механизм, удовлетворительно объясняющий наблюдаемые особенности реакции ГПБ с катализаторами $\text{Co}(\text{асас})_2$ и $\text{Co}(\text{асас})_3$:



Большое число каталитических циклов (тысячи оборотов для $\text{Co}(\text{acac})_2$ и десятки для $\text{Co}(\text{acac})_3$ можно объяснить протеканием чередующихся реакций (4), (5a) и (5b).

Понятно равенство величин K и энергий активации для $\text{Co}(\text{acac})_2$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$: в обоих случаях это характеристика реакций (5a) и (5b).

Соответствует схеме 50%-ный выход свободных радикалов, отсутствие в продуктах разложения ацетона и наличие трет-бутанола с выходом $\sim 25\%$ на распавшийся гидропероксид. Константа равновесия $K = 6,9$ л/моль и константы скорости распада комплексов катализатор-ГПБ суть величины эффективные. Отношение величин k для $\text{Co}(\text{acac})_2$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$, рассчитанные по вышеприведенным уравнениям Аррениуса в рамках предложенной схемы, есть отношение концентраций активной промежуточной формы катализатора, образующейся при разложении ГПБ $k_{\text{Co}(\text{acac})_2} / k_{\text{Co}(\text{acac})_3} \approx 55$.

При отсутствии реакции (6) схеме отвечало бы автоускорение. Кроме того, проявлялась бы тенденция выравнивания активностей $\text{Co}(\text{acac})_2$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ в ходе опытов, а она не наблюдается. Наличие реакции (6) подтверждено специальными опытами по торможению разложения ГПБ трет-бутанолом.

4. Исследование эмульсионной полимеризации стирола и метилметакрилата, инициируемой трис-ацетилацетонатом марганца

Экспериментальные данные, полученные при изучении эмульсионной полимеризации стирола и метилметакрилата, инициируемой ТАМ, позволяет сделать следующее заключение.

Установлено, что ТАМ может быть использован в качестве эффективного инициатора полимеризации Ст и ММА в эмульсиях, стабилизированных ПАВ различного строения, в температурном интервале 203-333 К,

В качестве ПАВ были использованы: 1) анионоактивные - додецилсульфат, тетрадецилсульфат, октадецилсульфат, додецилсульфонат, тетрадецилсульфонат, капринат, мирилат и пальмитат натрия; 2) неионогенные - оксиэтилированные ангидросорбиты жирных кислот (твины 20, 21, 40, 60, 61, 65, 81 и 85); 3) катионоактивные - 1,2,Н,Н-бис-(диметил)-N,N-бис-(децилацетат)-этилендиаммонийдихлорид (этоний), октадецилдиметилбензиламмонийхлорид (тритон X-400), бромистый, хлористый, иодистый 1-цетилпиридиний и 1-цетиламид никотиновой кислоты.

Определены условия, при которых процесс протекает с высокой для эмульсионной полимеризации скоростью и позволяет достигать при этом практически 100% превращения мономера в полимер.

В зависимости от природы и строения используемого эмульгатора полимеризация протекает преимущественно либо в мицеллах коллоидного ПАВ, либо в его адсорбционных слоях на поверхности полимерно-мономерных частиц. Образующиеся при этом латексные частицы имеют средний размер 30-40 нм.

Использование неионогенных ПАВ с низкими числами гидрофильно-липофильного баланса позволяет реализовать процесс в капельной дисперсии мономера и получать самооседающие полимерные порошки со средним размером частиц от 20 до 170 мкм.

Полимеры, образующиеся при эмульсионной полимеризации, инициируемой ТАМ, характеризуются высокими значениями молекулярной массы, максимальная величина которой достигается при использовании четвертичных и дичетвертичных солей аммония.

Полученные результаты позволяют считать, что наиболее высокая скорость протекания полимеризации наблюдается в тех случаях, когда эмульгатор принимает участие в процессе инициирования, активируя распад ТАМ (твин-40, тритон X-400 и этоний). В этих случаях процесс инициирования и роста цепи локализуется в зоне адсорбционных

слоев ПАВ, что обеспечивает высокую закрепленность радикалов, инициирующих процесс, и создает условия для получения полимеров с высокой молекулярной массой.

Практическая значимость проведенных кинетических исследований состоит, на наш взгляд, в первую очередь, в том, что их результаты позволяют осуществлять выбор оптимальных условий проведения полимеризационного процесса, инициируемого ТАМ, в зависимости от природы и строения используемого эмульгатора.

С другой стороны, полученные данные позволяют осуществлять принцип рационального подбора коллоидного ПАВ в том случае, когда процесс полимеризации проводится в тех или иных конкретных условиях.

Кроме того, проведенные исследования, описывая характер влияния природы и строения ПАВ на скорость и место протекания полимеризационного процесса, инициируемого ТАМ, имеют определенное теоретическое значение.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложены две высокоэффективные, инициирующие радикальную полимеризацию виниловых мономеров, системы на основе ацетилацетонатов марганца и кобальта и третичных гидропероксидов. Выход свободных радикалов для системы ацетилацетонат марганца (Ш) - кумилгидропероксид составляет 78%, для системы ацетилацетонат кобальта (Ш) - трет-бутилгидропероксид - 50%.
2. На основании кинетического изучения каталитического разложения трет-бутилгидропероксида в стироле в присутствии ацетилацетонатов Co (II) и Co (III) предложен механизм радикалообразования, суть которого - образование из обеих валентных форм катализатора в ходе реакции одной и той же активной каталитической формы, ведущей разложение. Эффективные константы равновесия образования

промежуточного комплекса катализатор - гидропероксид равны для Co (II) и Co (III) 6,9 л/моль и не зависят от температуры.

Эффективные мономолекулярные константы скорости распада промежуточных комплексов на радикалы равны при 343-363 К, соответственно:

$$k_{Co(II)} = 1,06 \cdot 10^{14} \exp(-92 \text{ кДж/моль}^{-1}/RT) \text{ с}^{-1}$$

$$k_{Co(III)} = 1,92 \cdot 10^{12} \exp(-92 \text{ кДж/моль}^{-1}/RT) \text{ с}^{-1}.$$

3. Изучена кинетика разложения трет-бутилгидропероксида и кумилгидропероксида в стироле в присутствии ацетилацетоната марганца (II). Порядки реакции по каждому из компонентов равны единице. Эффективные бимолекулярные константы скорости равны:

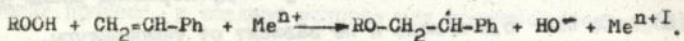
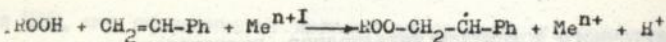
$$k_{ТГПВ} = 1,06 \cdot 10^{13} \exp(-84,0 \text{ кДж/моль}^{-1}/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \\ (333-353 \text{ К})$$

$$k_{ГПК} = 2 \cdot 10^{11} \exp(-74,0 \text{ кДж/моль}^{-1}/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} (343-363 \text{ К}).$$

4. Установлено, что кинетические закономерности разложения кумилгидропероксида в присутствии ацетилацетоната марганца (III) весьма сложны. Выражение для начальной скорости реакции имеет вид:

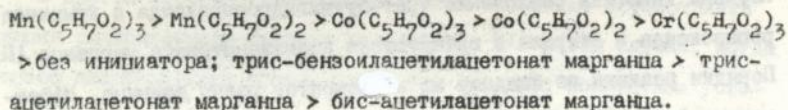
$$v_0 = k [ГПК]^{1,5} [Mn(III)]^{0,5} \text{ при } 0 < [ГПК] < 0,08 \text{ моль/л (} k = 0,17 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}\text{)} \\ \text{и переходит в выражение } v_0 = k [ГПК]^0 [Mn(III)]^{0,5} \text{ при } 0,08 < [ГПК] < 0,15 \text{ моль/л, } k = 6,1 \cdot 10^2 \text{ exp}(-34,0 \text{ кДж/моль}^{-1}/RT) \\ \text{моль}^{0,5} \cdot \text{л}^{0,5} \cdot \text{с}^{-1}.$$

5. Высокий выход (70%) свободных радикалов в системе ТАМ-ГПК найден впервые примененным в dilatометрии методом смешанного инициирования. Эта величина в принципе не соответствует механизму Габера-Вейсса, для которого выход радикалов не может превышать 50%. Поэтому для объяснения постулировано протекание двух реакций катализированного окисления стирола гидропероксидом кумила со стопроцентным выходом радикалов в объем:



6. Изучены закономерности и определены кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров в массе, инициированной однородно-, разнолигандными, а также замещенными ацетилацетонатами переходных металлов (Mn, Co, Cr) в области 313-363 К.

Иницирующая активность ацетилацетонатов металлов при полимеризации стирола изучена различными методами и изменяется в ряду:



7. Показана возможность и выявлены оптимальные условия использования ацетилацетоната марганца (Ш) для инициирования эмульсионной полимеризации виниловых мономеров с применением ПАВ различной природы в области температур 293-333 К.

Показано, что варьирование природы ПАВ и условий эмульсионной полимеризации позволяет осуществлять процесс с высокими скоростями и получать при этом коллоидно-дисперсные латексы полимеров с молекулярными массами 10^5-10^6 .

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Аль Садик Абдалла Альмосрати, И.А. Иванченко, В.М. Соляников. Кинетические исследования распада кумилгидропероксида и трет-бутилгидропероксида в стироле, катализированного ацетилацетонатами марганца (II) и (III). Кинетика и катализ, 1993, т.34, №3, с.490-494.
2. Аль Садик Абдалла Альмосрати, И.Н. Кириченко, И.А. Иванченко. Полимеризация метилметакрилата, инициированная трис-ацетилацето-

натом марганца в эмульсиях, стабилизированных анионноактивными поверхностноактивными веществами. Высокомолекулярные, соед., 1994, т.36, № 8. Сер.Б., с.1395.

3. Аль Садик Абдалла Альмосрати, П.А.Иванченко, Л.В.Петров, В.М.Соляников. Кинетическое изучение распада трет-бутилгидропероксида в стироле, катализированного ацетилацетонатами кобальта (II) и (III). Кинетика и катализ, 1994, т.35, № 6,
4. Аль Садик Абдалла Альмосрати, П.А.Иванченко, И.Н.Кириченко, В.И.Галибей, В.К.Бухтияров. Каталитическая активность β -дикетонатов d-металлов в реакциях полимеризации. Тезисы докладов XIII Украинской конференции по неорганической химии, с.106.

АНОТАЦІЯ

Аль Садик Абдалла Альмосраті, Ініціювання полімеризації вінілових мономерів системами на основі третичних гідропероксидів та ацетилацетонатів марганцю і кобальта. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук по спеціальності 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. Київський університет, Київ, 1995.

Захищається 4 наукових роботи, які містять результати кінетичних досліджень ініціуючої активності систем на основі третичних гідропероксидів та ацетилацетонатів марганцю і кобальта при полімеризації вінілових мономерів. На основі ацетилацетонатів марганцю і кобальта та третичних гідропероксидів знайдені дві високоефективні системи для ініціювання радикальної полімеризації вінілових мономерів. Запропоновано механізм радикалоутворення, який дозволяє пояснити високий вихід вільних радикалів в об'єм.

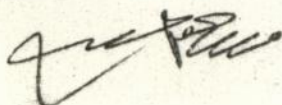
ANNOTATION

Alsediq Abdullah Almosrati. Initiation of polymerization of vinyl monomers by systems on the base of the manganese and cobalt acetylacetonates and tertiary hydroperoxides.

Thesis for the Candidate of Chemical Sciences Degree, speciality 02.00.06 - Chemistry of High-Molecular Compounds, Kyev University, Kyev, 1995.

Four scientific works are defended. Results of kinetic researches of initiatory activity of systems on the base of manganese and cobalt acetylacetonates and tert-hydroperoxides of the polymerization of vinyl monomers are represented in these works. On the base of manganese and cobalt acetylacetonates and tert-hydroperoxides two highly effective systems that initiate radical polymerization of vinyl monomers are discovered. Mechanism of formation of radicals is proposed, which allowed us to explain high yield of free radicals in volume.

Ключові слова: ініціювання, полімеризація, радикалоутворення.



174 321 N 33- 100 09.02.95

448029

AB 32.032