

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 4, с. 691–695

УДК 541.64:547.257.2

### ФЕРРОЦЕН В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2000 г. Ю. И. Пузин\*, Р. Х. Юмагулова\*\*, В. А. Крайкин\*\*,  
И. А. Ионова\*\*, Ю. А. Прочухан\*\*

\*Уфимский государственный нефтяной технический университет  
450062 Уфа, ул. Космонавтов, 1

\*\*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 69

Поступила в редакцию 25.11.98 г.  
Принята в печать 21.09.99 г.

Исследовано влияние ферроцена на кинетические параметры полимеризации метилметакрилата. Показано, что, если в качестве инициатора полимеризации использован пероксид бензоила, то в присутствии ферроцена наблюдается сильный рост начальной скорости полимеризации, сопровождающийся значительным падением степени полимеризации получаемого полимера. Определены значения порядка скорости полимеризации по ферроцену и пероксиду бензоила, энергии активации полимеризации. Рассчитаны параметры реакции инициирования (порядок скорости инициирования по ферроцену и пероксиду бензоила, энергия активации инициирования, значения константы инициирования и предэкспоненциального множителя). Сделан вывод о том, что в присутствии ферроцена меняются параметры инициирования полимеризации, а характеристики процессов роста и обрыва цепей остаются неизменными.

Ферроцен привлекал и продолжает привлекать внимание многих исследователей. Помимо интереса к его ароматической структуре изучаются его ферромагнитные свойства, участие в окислительных реакциях. В полимерной химии детально изучаются ферроценсодержащие мономеры и на их основе соответствующие полимеры. При этом подавляющее количество публикаций посвящено прежде всего проблемам придания полимерам определенных свойств, а также получению сополимеров на основе виниловых производных ферроцена [1].

Работы, в которых рассмотрено влияние ферроцена на процесс радикальной полимеризации, малочисленны, а результаты, приведенные в них, противоречивы. Отмечено [2, 3], что он один не является катализатором полимеризации олефинов. В то же время показано, что ферроцен в сочетании с пероксидом бензоила инициирует полимеризацию других мономеров, например, метилвинилкетона [4], MMA в растворах кетонов [3].

В работе [5] отмечается, что полимеризация виниловых мономеров под действием пероксидов может быть возбуждена ферроценом и в отсутствие восстановителей. Установлено [6], что скорость отверждения полиэтиленфталатных лаков увеличивается в его присутствии.

Учитывая недостаток литературных данных и их противоречивость, было предпринято кинетическое исследование влияния ферроцена на процесс радикальной полимеризации. В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния ферроцена на кинетические параметры полимеризации MMA.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA очищали от стабилизатора встряхиванием с 5–10%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над  $\text{CaCl}_2$  и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с  $T_{\text{кип}} = 42^\circ\text{C}$  при

100 мм рт. ст. Пероксид бензоила, ДАК много-кратно перекристаллизовывали из метанола, сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Ферроцен синтезировали по известной методике [7] и очищали возгонкой.

Кинетику полимеризации в массе изучали дилатометрическим методом [8]; температуру поддерживали с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ .

Характеристическую вязкость бензольных растворов ПММА измеряли в видоизмененном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ . Образцы полимеров для этого получали на начальных степенях превращения мономера в полимер (до 5%), дважды переосаждали из бензольных растворов в гексан, сушили в вакууме до постоянной массы при  $40^\circ\text{C}$ . Молекулярную массу ПММА рассчитывали из соотношения

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где  $K = 0.94 \times 10^{-4}$ ;  $\alpha = 0.76$ .

Деструкцию полимеров с целью оценки изменения характера концевых групп макромолекул изучали на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе и в аргоне. Скорость нагревания 5 град/мин, навеска образца 50 мг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Если в качестве инициатора использовали ДАК, то ферроцен практически не влиял ни на начальную скорость полимеризации  $w_0$ , ни на среднюю степень полимеризации  $P_n$  (табл. 1).

Если в качестве инициатора применяли пероксид бензоила, то в присутствии ферроцена наблюдался сильный рост начальной скорости полимеризации, сопровождающийся значительным падением степени полимеризации получаемого полимера (табл. 1). При этом порядок реакции полимеризации по ферроцену оказался равным 0.29 ( $30^\circ\text{C}$ ); 0.32 ( $45^\circ\text{C}$ ); 0.34 ( $60^\circ\text{C}$ ), а порядок по пероксиду бензоила – 0.53 ( $45^\circ\text{C}$ ), 0.50 ( $60^\circ\text{C}$ ).

Энергия активации полимеризации, инициированной системой пероксид бензоила–ферроцен, невысока и составляет 48.3 кДж/моль (табл. 2). Следовательно, скорость полимеризации при повышении температуры будет расти несколько медленнее, чем в случае полимеризации, инициированной лишь пероксидом бензоила или ДАК, имеющей большую энергию активации, что и видно из данных табл. 1.

Скорость полимеризации  $w_n$  связана со скоростью инициирования  $w_i$  выражением (1), а для констант роста  $k_p$  и обрыва  $k_o$  цепей при полимеризации MMA справедливы уравнения (2) и (3) [9]. Тогда, исходя из величины  $w_n$  (табл. 1), можно рассчитать скорость инициирования  $w_i$  (табл. 2).

$$w_n = \frac{k_p}{(2k_o)^{0.5}} [M] \sqrt{w_i} \quad (1)$$

$$k_p = 8.7 \times 10^5 e^{-\frac{19700}{RT}} \quad (2)$$

$$k_o = 1.09 \times 10^6 e^{-\frac{5000}{RT}}, \quad (3)$$

где  $[M]$  – концентрация MMA (9.29, 9.12 и 8.99 моль/л при 303, 318 и 333 К соответственно).

Известно, что скорость инициирования  $w_i$  связана с концентрацией инициатора (пероксид бензоила) уравнением

$$w_i = 2fk_i \text{ [пероксид бензоила]} \quad (4)$$

( $f$  – эффективность инициирования,  $k_i$  – константа инициирования). Учитывая, что ферроцен ускоряет распад пероксида, уравнение (4) можно записать следующим образом:

$$w_i = 2fk_i \text{ [пероксид бензоила]}^m [\text{ферроцен}]^n \quad (4a)$$

Здесь  $m$  и  $n$  – порядок реакции инициирования по пероксиду бензоила и ферроцену соответственно. По зависимости  $w_i$  от концентраций ферроцена и пероксида бензоила определены значения  $n$  и  $m$  (табл. 2). Предполагая, что  $2f=1$ , рассчитаны значения  $k_i$ , а также энергии активации инициирования (определенны по зависимости Аррениуса, табл. 2). Значение предэкспоненциального множителя оказалось равным  $1.5 \times 10^{10}$ ; зависимость  $k_i$  от температуры (303–333 К) описывается уравнением

$$k_i = 1.5 \times 10^{10} e^{-\frac{62100}{RT}} \quad (5)$$

Энергия активации инициирования (62.1 кДж/моль), как и энергия активации полимеризации, ниже, чем для ацил(ароил)пероксидов [10].

Важно, что значение предэкспонента оказалось близким к значениям предэкспоненциальному множителю для мономолекулярных реакций, и не характерным для бимолекулярных реакций [11]. Если учесть, что, во-первых, предэкспонент непосредственно связан с частотой колебаний в направлении координаты реакции (частотой разрываемой связи в пероксиде бензоила), и,

**Таблица 1.** Начальная скорость и скорость инициирования полимеризации MMA и средняя степень полимеризации ПММА в присутствии ферроцена ( $[I] = 1.0 \times 10^{-3}$  моль/л)

Инициатор	$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация ферроцена $c \times 10^3$ , моль/л	Скорость полимеризации $w_p \times 10^3$ , моль/л мин	Степень полимеризации $P_p \times 10^{-4}$	Скорость инициирования $w_i \times 10^7$ , моль/л мин
ДАК	45	0	1.84	1.62	0.53
	45	0.2	1.90	—	0.55
	45	0.5	1.82	1.66	0.51
	45	1.0	1.87	1.70	0.54
	60	0	5.89	0.83	3.07
	60	0.2	6.52	0.87	3.77
	60	0.5	6.45	0.89	3.69
	60	1.0	6.36	0.87	3.59
Пероксид бензоила	45	0	1.33	2.28	0.274
	45	0.2	11.24	0.22	19.6
	45	0.5	16.11	0.15	40.2
	45	1.0	19.25	0.10	57.4
	60	0	5.60	1.43	2.70
	60	0.2	23.01	0.32	82.0
	60	0.5	31.70	0.26	156
	60	1.0	39.77	0.12	245
	30	0	0.33	2.54	0.031
	30	0.2	4.45	0.45	5.63
	30	0.5	6.15	0.26	10.8
	30	1.0	7.46	0.21	15.8

**Таблица 2.** Кинетические параметры полимеризации MMA, инициированной системой пероксид бензоила–ферроцен

$T, ^\circ\text{C}$	Порядок по пероксиду бензоила	Порядок по ферроцену	$k_{sp} \times 10^2$ , (л/моль) $^{0.8}$ /мин	$E_a, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Порядок по пероксиду бензоила	Порядок по ферроцену	$k_i, (л/\text{моль})^{0.65}/\text{мин}$	$E_a, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Предэкспоненциальный множитель $k_{pi} \times 10^{-10}$ , (л/моль) $^{0.65}/\text{мин}$	
									полимеризация	
										инициирование
30	0.52	0.29	$0.83 \pm 0.01$		1.05	0.69	$0.28 \pm 0.03$			
45	0.53	0.32	$2.2 \pm 0.1$	48.3	1.09	0.67	$1.18 \pm 0.07$	62.1		1.5
60	0.50	0.34	$4.7 \pm 0.2$		0.99	0.68	$2.5 \pm 0.1$			

во-вторых, значения предэкспонента для мономолекулярных реакций находятся в пределах  $10^{11}$ – $10^{14}$  с<sup>-1</sup> и соответствуют частотам колебаний связей в молекулах  $\nu = 100$ – $3200$  см<sup>-1</sup>, то очевидно, что ферроцен сильно снижает устойчивость пероксидной связи в пероксидах бензоила и индуцирует распад последнего. Это также указывает на образование малостабильного промежуточного комплекса пероксид бензоила–ферроцен, при распаде которого и возникают инициирующие полимеризацию радикалы.

Начальной стадией взаимодействия пероксидов с металлоорганическими соединениями обычно является образование комплекса донорно-акцепторного типа [12, 13]. Этот комплекс может распадаться или гетеролитически, или гомолитически с генерированием радикалов, или обратимо диссоциировать на исходные компоненты. Направление распада, устойчивость комплекса определяются строением реагентов. Непосредственно комплексообразование пероксида бензоила с ферроценом было обнаружено при спектральных исследованиях [14]. При температурах, близких к комнатным, устойчивость комплекса несколько снижается, видимо, вследствие быстро протекающего одноэлектронного переноса, приводящего к образованию ионов ферроцения и PhCOO<sup>-</sup> вместе с бензоилоксильным радикалом PhCOO<sup>·</sup> [15], который в присутствии мономера и инициирует полимеризацию.

Известно [8], что энергии активации полимеризации, инициирования, роста и обрыва цепей связаны соотношением

$$E_{\text{п}} = E_{\text{p}} + 0.5(E_{\text{и}} - E_{\text{o}}) \quad (6)$$

Взяв  $E_{\text{p}}$  и  $E_{\text{o}}$  из формул (2) и (3), найденное значение  $E_{\text{и}}$  из табл. 2, получим для энергии активации полимеризации величину 48.2 кДж/моль, близкую к полученной в независимых опытах (табл. 2). Следовательно, в присутствии ферроцена меняются параметры инициирования полимеризации, а характеристики процессов роста и обрыва цепей остаются неизменными.

Как и следовало ожидать, повышение концентрации ферроцена приводит к снижению ММ полимера (табл. 1), что обусловлено большей скоростью полимеризации. ПММА, полученный при 60°C в присутствии ферроцена, имеет более высокую температуру начала разложения. Так, температура начала разложения ПММА, полученного в отсутствие ферроцена при концентрации пероксида бензоила  $1 \times 10^{-3}$  моль/л, составляет 235°C, в то время как для полимера, полученного в присутствии  $1 \times 10^{-3}$  моль/л ферроцена, она рав-

на 257°C. Наблюдаемый эффект связан, видимо, с антиокислительными свойствами ферроцена [15].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
- Kern W., Achon-Samblancat M.-A., Schulz R.C. // Monatsh. Chem. 1957. V. 88. S. 763.
- Kaerigama K. // Polymer. 1971. V. 12. № 3. P. 422.
- Kubota S., Otsu T. // Kobunshi Ronbunshu. 1976. V. 33. № 4. P. 201. (Цит. по РЖХим. 1976. № 18. 18C159).
- Лорковский Х.Д. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 314.
- Быданова В.В., Ширяева Г.В. // Радиационная химия и технология олигомерных систем. М.: МГУ, 1989. С. 76.
- Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974. С. 148.
- Гладышев Г.П., Гибов Е.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968.
- Mahabadi H.H., O'Driscoll K.K. // J. Macromol. Sci., Chem. 1977. V. 11. № 5. P. 967.
- Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
- Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
- Додонов В.А., Морозов О.С., Гришин Д.Ф., Лютин Е.Г., Вышинский Н.Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 225. № 5. С. 1123.
- Барышников Ю.Н., Весновская Г.И., Кринсбург С.Г. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 12. С. 1603.
- Liu Rixin, Zhou Xiohong, Wu Shikang // Acta Polymerica Sinica. 1994. № 3. P. 374. (Цит. по РЖХим. 1995. № 8. 8C208).
- Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983.

## Effect of Ferrocene on the Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

Yu. I. Puzin\*, R. Kh. Yumagulova\*\*, V. A. Kraikin\*\*,  
I. A. Ionova\*\*, and Yu. A. Prochukhan\*\*

\*Ufa Oil Technical State University,  
ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Bashkortostan, Russia

\*\*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 69, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

**Abstract**—The effect of ferrocene on the kinetics of polymerization of methyl methacrylate was studied. It was shown that in the presence of ferrocene, the initial rate of polymerization initiated by benzoyl peroxide appreciably grows, and this phenomenon is accompanied by a significant reduction in the degree of polymerization of the resulting polymer. The orders of the polymerization reaction with respect to ferrocene and benzoyl peroxide and the activation energy of polymerization were determined. The parameters of the initiation reaction, namely, the orders of the reaction of initiation with respect to ferrocene and benzoyl peroxide, the energy of activation of initiation, the rate constant of initiation, and the pre-exponential factor, were calculated. It is inferred that ferrocene affects the parameters of the stage of initiation, while the characteristics of the reactions of chain growth and chain termination remain invariable.