

УДК 541.64:542.952:547.257.2

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФЕРРОЦЕНА¹

© 2004 г. Н. А. Агарева*, В. Ф. Иванов**, А. П. Александров*,
Н. М. Битюрин*, Л. А. Смирнова***

*Институт прикладной физики Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

**Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

***Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 04.03.2003 г.
Принята в печать 13.10.2003 г.

Изучено влияние высоких концентраций ферроцена на скорость радикальной полимеризации метилметакрилата в массе. Поведение реакционной смеси существенно зависит от природы инициатора. При использовании ДАК в качестве инициатора введение ферроцена в ММА вплоть до насыщенных растворов не приводит к изменению скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией ММА в отсутствие ферроцена. В случае инициирования полимеризации пероксидом бензоила введение высоких концентраций ферроцена вызывает такое значительное снижение скорости полимеризации, что синтез ПММА становится невозможным. Рассмотрено взаимодействие между ферроценом и различными инициаторами радикальной полимеризации в растворах в отсутствие мономера и полимера. Исследованы особенности полимеризации ММА в присутствии продукта реакции ферроцена с пероксидом бензоила.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с растущими потребностями в материалах для новых оптических технологий, включая трехмерную оптическую запись информации, возникает необходимость получения полимерных сред со специальными свойствами. В течение последних десятилетий появилось много публикаций, посвященных разработке светочувствительных регистрирующих сред [1–21]. В работах [22–25] модификация полимерной матрицы импульсами фемтосекундного лазера связывается с ионизацией введенных в матрицу донантов. В связи с этим в настоящее время нами исследуется возможность получения концентрированных твердых растворов органических соединений, имеющих низкие значения потенциала иониза-

ции, в полимерной матрице ПММА. Такие соединения, вводимые в целях понижения энергетического порога объемной лазерной модификации полимерной матрицы ПММА, должны иметь хорошую растворимость в ММА и совместимость с ПММА. Важно также, чтобы спектральные полосы их оптического поглощения располагались в области длины волны, соответствующей двойной энергии фотона излучения титан-сапфирового лазера (780 нм), т.е. при 390–400 нм. Исследуемое в настоящей работе соединение (ферроцен) отвечает этим требованиям. Значение его потенциала ионизации составляет 6.747 эВ [26] или, согласно работе [27], 6.858 эВ. Спектры поглощения ферроцена и образующегося при его окислении катиона ферроцения, приведенные в работе [27], представлены на рис. 1. Выбор ПММА в качестве матричного полимера обусловлен его хорошими физическими и механическими свойствами, высокой оптической прозрачностью, твердостью и относительно высокой температурой стеклования [28, 29].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-02-17745) и Комплексной программы РАН “Фемтосекундная оптика и физика сверхсильных лазерных полей”.

E-mail: agareva@ufp.appl.sci-nnov.ru (Агарева Надежда Алексеевна).

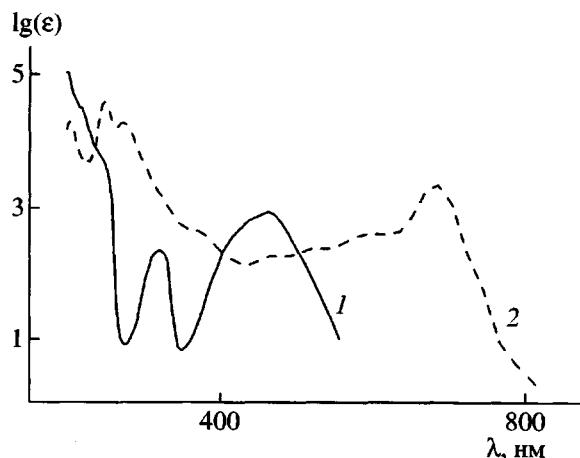


Рис. 1. Спектры поглощения ферроцена в изопентане (1) и катиона ферроцения в 0.01 М HClO_4 (2) [27].

В настоящее время исследовано влияние ферроцена на полимеризацию MMA в растворах [30] и в массе [31, 32]. При этом концентрации как инициаторов полимеризации, так и ферроцена при рассмотрении полимеризации в массе не превышали 10^{-3} моль/л [31, 32].

Цель настоящей работы – исследование влияния природы инициатора на радикальную полимеризацию MMA при больших концентрациях ферроцена и получение блочного ПММА с высоким содержанием ферроцена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA сушили CaH_2 , фильтровали и перегоняли под вакуумом на установке, снабженной колонкой полной конденсации. В качестве инициаторов полимеризации использовали ДАК и пероксид бензоила, которые предварительно очищали путем трехкратной перекристаллизации из диэтилового эфира. Растворители ацетон (ос.ч.), гексан (х.ч.), хлороформ (ч.д.а.), толуол (ч.д.а.) и изопропиловый спирт (х.ч.), а также ферроцен (ч.д.а.) использовали без дополнительной очистки.

Экспериментальным путем установили растворимость ферроцена в MMA, которая составляет 0.4892 моль/л при $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Полимеризацию MMA осуществляли в широком интервале концентраций ферроцена от 5×10^{-4} , что близко к значениям, приведенным в работах [31, 32], до 0.5 моль/л. Реакцию между ферроценом и перок-

сидом бензоила проводили по методике [27]. Выполняли эксперимент по полимеризации MMA в присутствии различных концентраций продукта этой реакции с инициаторами ДАК и пероксидом бензоила. ИК-спектры ферроцена и продукта его взаимодействия с пероксидом бензоила снимали на спектрофотометре “Specord IR-75”.

Радикальную полимеризацию в массе проводили в стеклянных дилатометрических ампулах при 60°C . Предварительно из реакционной смеси удаляли кислород воздуха путем трехкратного перемораживания в жидком азоте и откачивания в вакууме. При достижении требуемой степени конверсии мономера ампулы извлекали из термостата и охлаждали жидким азотом для прекращения полимеризации. Образовавшийся полимер выделяли и очищали трехкратным переосаждением из ацетона в гексан и сушили в вакууме до постоянной массы. Несколько ампул оставляли в термостате для получения твердых блочных образцов. При насыщении MMA ферроценом удалось синтезировать твердый полимерный образец, если использовали инициатор ДАК. В случае пероксида бензоила получалась вязкая масса. Глубину конверсии MMA для образцов глубокой конверсии устанавливали гравиметрическим методом.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов ПММА в хлороформе при 20°C определяли при помощи вискозиметра Уббелоде с висячим уровнем. ММ рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$. Значения констант для хлороформа при 20°C , взятые из работы [33], соответственно равны $K = 0.49 \times 10^{-4}$ и $\alpha = 0.82$.

Готовили растворы в толуоле ПММА предельной степени конверсии, синтезированного при насыщении MMA ферроценом с помощью инициаторов ДАК и пероксида бензоила, а также “контрольный” раствор. Последний представлял собой раствор ПММА в толуоле, содержащем такое количество ферроцена, что его концентрация в ПММА соответствовала максимально возможной в случае полимеризации. Из этих трех растворов методом полива получали пленки. Взаимодействие ферроцена с инициаторами полимеризации изучали путем анализа оптических спектров поглощения нескольких серий растворов с фиксированной концентрацией ферроцена и меняющимися концентрациями ДАК и пероксида бензо-

ила. Другие серии растворов содержали фиксированные концентрации инициаторов при переменных концентрациях ферроцена. В качестве растворителя в этом случае использовали смесь ацетон : изопропиловый спирт = 1 : 2. Спектры поглощения полученных пленок и растворов измеряли при помощи спектрофотометра СФ-2000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для увеличения чувствительности материала регистрирующей среды должен содержать как можно больше центров поглощения записывающего излучения. Следовательно, концентрации вводимых соединений должны быть возможно более высокими. При введении в мономер высоких концентраций соединений, снижающих энергетический порог лазерной модификации полимерной матрицы, возможны различные осложнения в ходе синтеза блочных полимерных образцов. Так, известно [27], что соли ферроцения вступают в реакцию со свободными радикалами. Ферроцен не взаимодействует со свободными радикалами в условиях, исключающих образование катион-радикалов ферроцения. Последние реагируют как с арильными, так и с алкильными радикалами [27]. Именно поэтому в работе использовали радикальные инициаторы различной природы.

Иницирование ДАК

Катион-радикалы ферроцения проявляют высокую реакционную способность при взаимодействии с образующимися при разложении ДАК алкильными радикалами. Результатом реакции является α -цианопропилферроцен [34]. Сам ферроцен не реагирует с цианопропильными радикалами.

Установлено [31, 32], что малые концентрации ферроцена ($<10^{-3}$ моль/л) не влияют ни на скорость полимеризации, ни на ММ полимера, полученного в условиях стационарного протекания процесса. Из рис. 2 (кривая 1) видно, что высокие концентрации ферроцена в MMA (0.06–0.5 моль/л), также не оказывают никакого влияния на скорость полимеризации. Даже MMA, насыщенный ферроценом, полимеризуется практически с такой же скоростью, как и в отсутствие ферроцена.

На рис. 3 представлены спектры поглощения пленки, полученной из совместного раствора

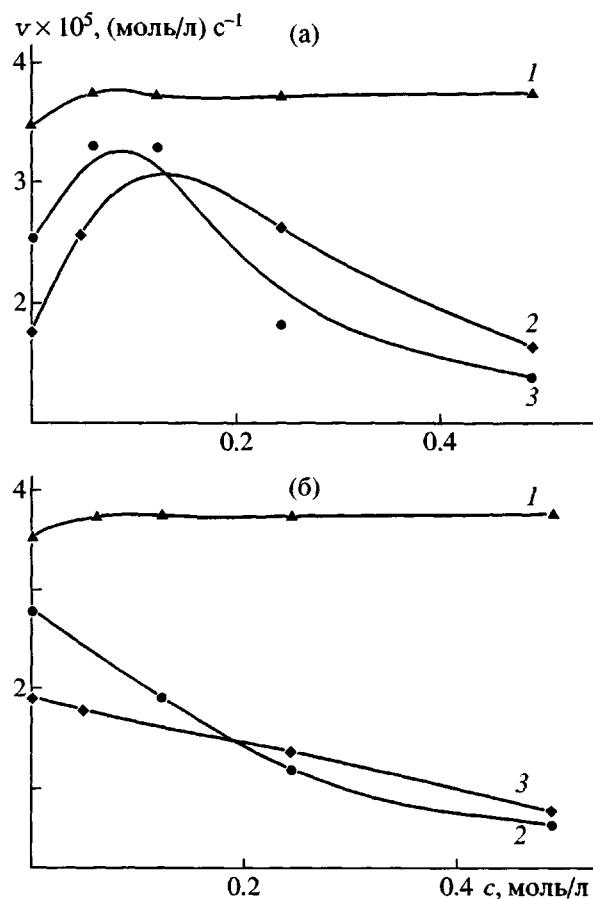


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации MMA при 60°C от концентрации ферроцена при степени конверсии мономера, равной 5 (а) и 15% (б). Инициатор полимеризации ДАК (1) и пероксид бензоила (2, 3). $[I] = 0.015$ (1), 0.01 (2) и 0.02 моль/л (3).

ферроцена и ПММА в толуоле (кривая 1) и пленки ПММА, синтезированного в присутствии максимальной концентрации ферроцена с использованием ДАК (кривая 2). Анализ этих спектров показывает, что они имеют близкую форму, а в видимой части практически совпадают и обладают характерным для ферроцена спектром поглощения. Это хорошо согласуется с литературными данными [34].

Иницирование пероксидом бензоила

В противоположность ДАК в работах [27, 31, 32] описано ускорение ферроценом полимеризации MMA, инициированной пероксидом бензоила. В этих работах ускорение полимеризации в присутствии соединений металлов переменной валентности объясняется образованием комплекс-

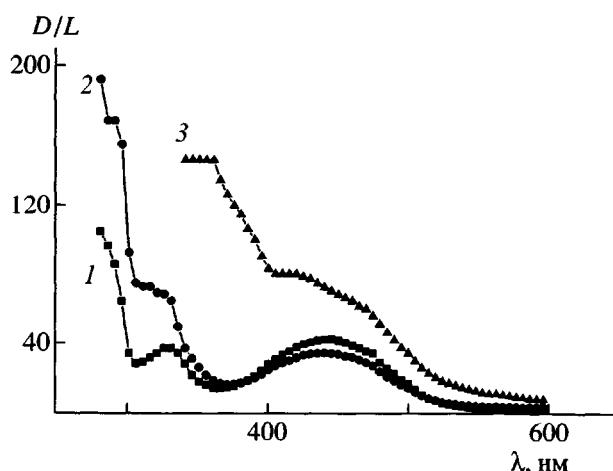


Рис. 3. Спектры поглощения пленок ПММА с ферроценом. Пленки получены из раствора ПММА в растворе ферроцена (1) и растворов образцов ПММА, синтезированного в присутствии ферроцена (2, 3) в толуоле. Инициатор полимеризации ДАК (2) и пероксид бензоила (3). Концентрация ферроцена составляла 0.6173 моль/л в ПММА.

са с переносом заряда между ферроценом и пероксидом бензоила и высказывается предположение, что такой комплекс распадается по радиальному механизму. Это приводит к увеличению общего содержания свободных радикалов в реакционной смеси. Пероксид бензоила вначале окисляет ферроцен до катион-радикалов ферроцения $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)^{+ \cdot}$, одновременно образуя бензоилсильные радикалы PhCOO^{\cdot} . В соответствии с предложенным механизмом [27] ферроцен сам по себе не является катализатором или инициатором полимеризации. Малые его количества оказывают сильное инициирующее действие на полимеризацию акриловых мономеров в случае использования пероксида бензоила даже при комнатной температуре, в то время как в присутствии только пероксида бензоила в этих условиях не наблюдается никаких признаков начала полимеризации в течение нескольких часов. Отношение концентраций пероксида бензоила и ферроцена, при котором достигается максимальная скорость полимеризации, составляет 35 : 1.

Сообщается [35] об исследованиях абсорбционных спектров и стабильности комплекса ферроцен-пероксид бензоила в ацетонитриле. Установлено, что система стабильна при температурах ниже -20°C . При более высоких температурах

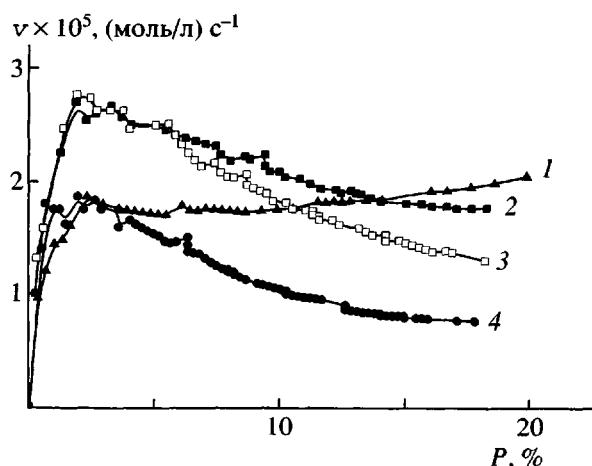


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации MMA от степени превращения мономера при концентрации ферроцена в MMA 0 (1), 0.05 (2), 0.25 (3) и 0.5 моль/л (4). Концентрация пероксида бензоила 0.01 моль/л, $T = 60^{\circ}\text{C}$.

($-20^{\circ}\text{C} \dots +20^{\circ}\text{C}$) она может инициировать полимеризацию MMA.

Нами расширен интервал исследуемых концентраций ферроцена вплоть до насыщенных растворов его в MMA. При инициировании пероксидом бензоила оказалось, что зависимость скорости полимеризации от концентрации ферроцена носит более сложный характер по сравнению с ДАК. Так, когда отношение концентраций ферроцена и пероксида бензоила в MMA составляло ~ 10 , при степенях конверсии мономера порядка 5% наблюдалась максимальная скорость полимеризации (рис. 2а, кривые 2, 3). При более высоких степенях конверсии (15–17%) скорость полимеризации снижается с увеличением концентрации ферроцена в MMA (рис. 2б, кривые 2, 3). На рис. 4 представлена зависимость скорости полимеризации MMA от степени превращения мономера. В отсутствие ферроцена при степени превращения около 2% скорость полимеризации составляет 1.8×10^{-5} моль/лс. Это значение сохраняется до 10%-ного превращения, после чего происходит ускорение полимеризации (кривая 1). При наличии ферроцена в реакционной смеси, начиная с превращения 2%, наблюдается замедление полимеризации, причем, чем выше концентрация ферроцена, тем более значительно снижается скорость полимеризации по мере протекания этого процесса (кривые 2–4). В случае максимально возможной концентрации ферроцена в MMA полимеризация, инициируемая пе-

Таблица 1. Молекулярные массы ПММА, синтезированного в присутствии ферроценена при 60°C

Инициатор	[I], моль/л	[Ферроцен], моль/л	$M \times 10^{-6}$	
			низкая степень конверсии (5–10 мас. %)	высокая степень конверсии
ДАК	1.5×10^{-2}	0	0.491	0.989^*
		3×10^{-2}	0.353	—
		1.2×10^{-1}	0.327	—
		2.45×10^{-1}	0.304	—
		4.9×10^{-1}	0.334	—
Пероксид бензоила	1×10^{-3}	0	1.374	—
		0.5×10^{-3}	0.444	—
		1×10^{-3}	0.404	—
		1×10^{-2}	0.595	—
		0	0.671	1.856^{**}
Пероксид бензоила	1×10^{-2}	4.9×10^{-2}	0.251	1.459^{**}
		2.45×10^{-1}	0.279	1.678^{**}
		4.9×10^{-1}	0.275	0.986^{***}

* Конверсия 99%, ** 90–95% и *** 33.7%.

роксидом бензоила, замедляется настолько, что становится невозможна получить твердый блочный полимер. Предельная конверсия MMA, достигнутая при концентрациях 0.4892 моль/л ферроцена и 0.01 моль/л пероксида бензоила, составляет 33.7%.

ММ образующихся полимеров

Исследовано влияние ферроцена на ММ образующегося ПММА при различных степенях конверсии. В табл. 1 приведены значения молекулярных масс ПММА, синтезированного в присутствии различных концентраций ферроцена, при использовании инициаторов ДАК и пероксида бензоила. В случае ДАК присутствие ферроцена незначительно снижает ММ образующегося ПММА. Хотя ферроцен не вступает в реакцию с ДАК, возможно, что он является передатчиком цепи. Другая ситуация наблюдается в присутствии пероксида бензоила. При малой концентрации этого инициатора в MMA (1×10^{-3} моль/л) введение 0.5×10^{-3} моль/л ферроцена вызывает резкое снижение ММ по сравнению с ПММА, синтезированным в отсутствие ферроцена. Незначительное повышение молекулярной массы ПММА при концентрации ферроцена 1×10^{-2} моль/л, на порядок превышающей концентрацию пероксида бензоила, может быть связано с падением кон-

центрации последнего, а соответственно и скорости инициирования, в результате взаимодействия его с ферроценом. Известно, что длина кинетической цепи $v = v/v_n$, где v – скорость полимеризации, v_n – скорость инициирования, причем $v \sim [I]^{0.5}$, а $v_n \sim [I]$, где $[I]$ – концентрация инициатора [36].

При концентрации пероксида бензоила 1×10^{-2} моль/л скорость полимеризации снижается по мере увеличения концентрации ферроцена в реакционной смеси, однако при этом не наблюдается роста ММ образующегося ПММА.

Взаимодействие инициаторов радикальной полимеризации с ферроценом в растворах

С целью выяснения причин необычного поведения в процессе полимеризации реакционных смесей, состоящих из MMA, пероксида бензоила и ферроцена, и наблюдающейся аномальной зависимости между скоростями полимеризации и ММ образующихся полимеров нами исследовано взаимодействие ферроцена с инициаторами радикальной полимеризации различной природы при 20°C в смеси ацетона и изопропилового спирта, взятых в отношении 1 : 2. Далее для краткости будем называть это смесью растворителей. О протекании реакции судили по изменению спектров поглощения в интервале длин волн 300–600 нм.

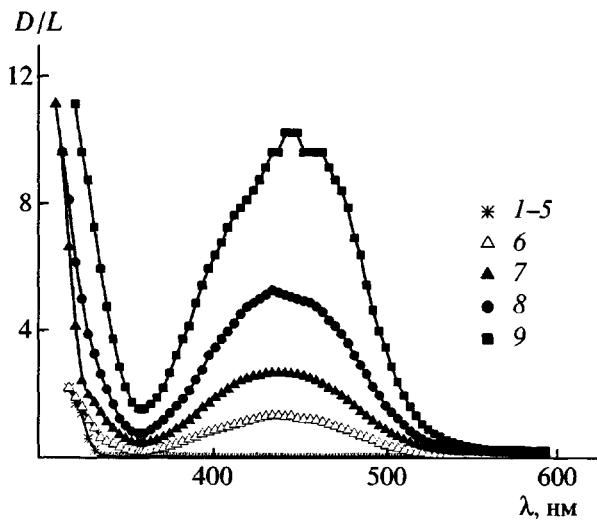


Рис. 5. Спектры поглощения растворов ферроцена в смеси ацетон : изопропиловый спирт = 1 : 2 при 20°C. Концентрация ферроцена в растворах 0 (1), 8.4×10^{-4} (2), 1.7×10^{-3} (3), 3.4×10^{-3} (4), 6.7×10^{-3} (5), 1.4×10^{-2} (6), 2.7×10^{-2} (7), 5.4×10^{-2} (8) и 1.1×10^{-1} моль/л (9).

На рис. 5 представлены спектры поглощения растворов ферроцена при различных концентрациях его в смеси растворителей. Спектры поглощения, приведенные на рис. 6а, отвечают набору растворов с одинаковым содержанием ДАК в смеси растворителей при тех же концентрациях

ферроцена, что и на рис. 5. Более высокое по сравнению с рис. 5 поглощение в области 300–370 нм можно отнести на счет поглощения ДАК. Спектры поглощения растворов в видимой области совпадают со спектрами, приведенными на рис. 5. При фиксированной концентрации ферроцена и переменных концентрациях ДАК (рис. 6б) при содержании последнего ниже 3×10^{-2} моль/л не наблюдалось никаких отклонений от спектра поглощения ферроцена. При более высоком содержании ДАК также сохраняется и форма спектра поглощения, и характерное для ферроцена положение максимума около 450 нм.

Спектры поглощения, представленные на рис. 7а, отвечают набору растворов с постоянной концентрацией пероксида бензоила в смеси растворителей, при тех же концентрациях ферроцена, что и на рис. 5. В отличие от ДАК в этом случае происходит смещение полосы поглощения в длинноволновую область, и чем выше концентрация ферроцена, тем более значительно это смещение. Вычитанием спектра поглощения раствора пероксида бензоила (рис. 7а, кривая 1) из спектров поглощения растворов, содержащих ферроцен (рис. 7а, кривые 2–9) получены новые спектры (рис. 7в). В области 500–600 нм сохраняется сильное поглощение, которого нет в смеси растворителей ни в отсутствие инициаторов полимериза-

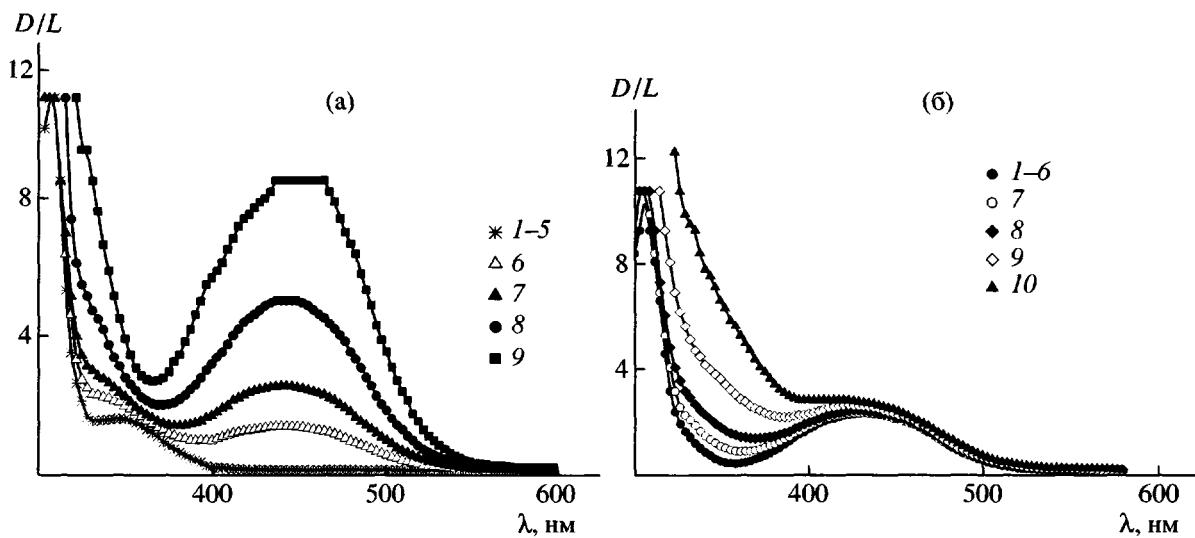


Рис. 6. Спектры поглощения растворов ферроцена и ДАК в смеси ацетон : изопропиловый спирт = 1 : 2. а: [ДАК] = 1.14×10^{-1} моль/л, [ферроцен] = 0 (1), 8.4×10^{-4} (2), 1.7×10^{-3} (3), 3.4×10^{-3} (4), 6.7×10^{-3} (5), 1.4×10^{-2} (6), 2.7×10^{-2} (7), 5.4×10^{-2} (8) и 1.1×10^{-1} моль/л (9); б: [ферроцен] = 2.7×10^{-2} моль/л, [ДАК] = 0 (1), 8.93×10^{-4} (2), 1.8×10^{-3} (3), 3.6×10^{-3} (4), 7.2×10^{-3} (5), 1.4×10^{-2} (6), 2.9×10^{-2} (7), 5.7×10^{-2} (8), 1.1×10^{-1} (9) и 2.3×10^{-1} моль/л (10).

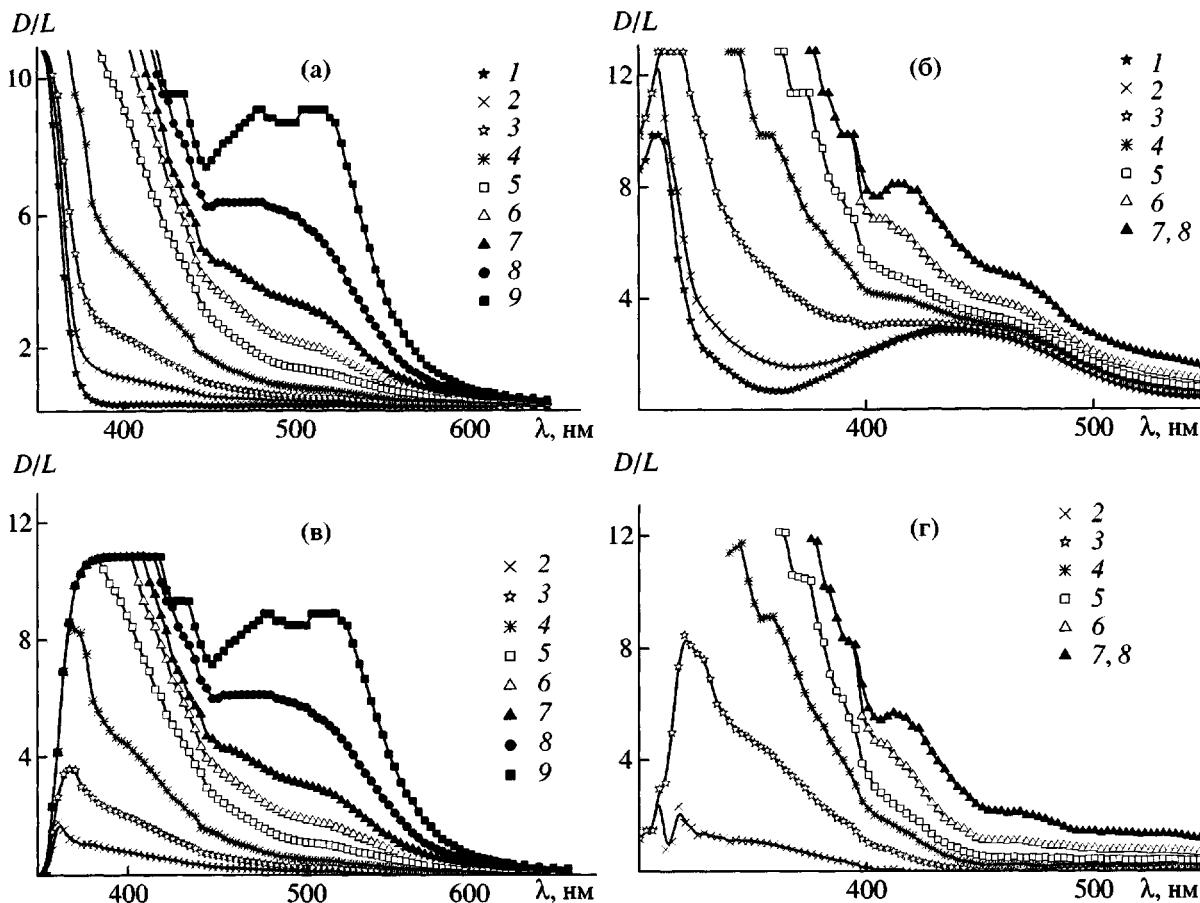


Рис. 7. Спектры поглощения растворов ферроцена и пероксида бензоила в смеси ацетон : изопропиловый спирт = 1 : 2. а: [пероксид бензоила] = 7×10^{-3} моль/л, [ферроцен] = 0 (1), 8.4×10^{-4} (2), 1.7×10^{-3} (3), 3.4×10^{-3} (4), 6.7×10^{-3} (5), 1.4×10^{-2} (6), 2.7×10^{-2} (7), 5.4×10^{-2} (8) и 1.1×10^{-1} моль/л (9); б: [ферроцен] = $= 2.7 \times 10^{-2}$ моль/л, [пероксид бензоила] = 0 (1), 9.2×10^{-4} (2), 1.8×10^{-3} (3), 3.7×10^{-3} (4), 7.4×10^{-3} (5), 1.5×10^{-2} (6), 2.9×10^{-2} (7) и 5.9×10^{-2} моль/л (8); в: получен путем вычитания спектра поглощения пероксида бензоила (рис. 6а, кривая 1) из спектров поглощения растворов, содержащих различные концентрации ферроцена (рис. 6а, кривые 2–9); г: получен путем вычитания спектра поглощения ферроцена (рис. 6б, кривая 1) из спектров поглощения растворов, содержащих различные концентрации пероксида бензоила (рис. 6б, кривые 2–8).

ции, ни в присутствии ДАК, но наблюдалось в пленке полимера, полученного из MMA при насыщении ферроценом под действием пероксида бензоила (рис. 3, кривая 3). Это, на наш взгляд, свидетельствует о взаимодействии ферроцена с данным инициатором в процессе полимеризации и о наличии одинаковых продуктов их реакции, как в полимере, так и в смеси растворителей.

Были также изучены спектры поглощения растворов с фиксированной концентрацией ферроцена и переменными концентрациями пероксида бензоила (рис. 7б). В этом случае существенное отклонение от спектра поглощения ферроцена наблюдалось уже при содержании пероксида бензоила 1.8×10^{-3} моль/л. Путем вычитания спек-

тра поглощения раствора ферроцена (рис. 7б, кривая 1) из спектров поглощения растворов, содержащих пероксид бензоила (рис. 7б, кривые 2–8), получена еще одна серия спектров (рис. 7г). Значительное поглощение в видимой области при концентрациях пероксида бензоила, превышающих 7×10^{-3} моль/л, безусловно, следует отнести на счет продуктов взаимодействия пероксида бензоила и ферроцена, поскольку сам пероксид бензоила не поглощает в видимой области спектра. Однако спектр поглощения продуктов реакции пероксида бензоила с ферроценом не имеет полос, характерных для катион-радикала ферроцения (рис. 1, кривая 2). Значит, в исследуемых композициях образуются другие соединения. В монографии [27] указывается также на возможность

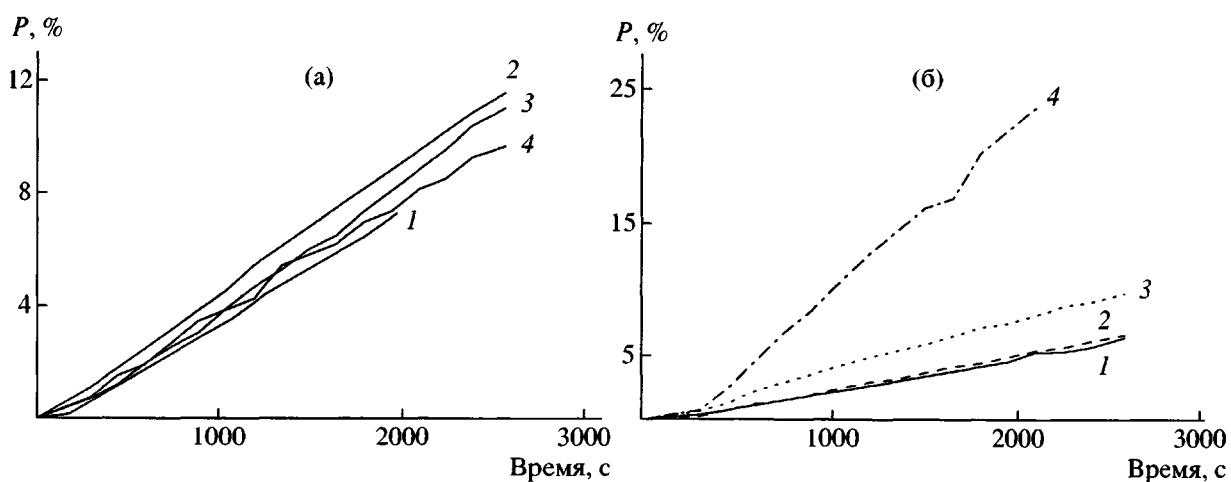
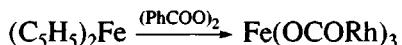


Рис. 8. Кинетические кривые полимеризации ММА при 60°C в присутствии продуктов реакции между ферроценом и пероксидом бензоила. [ДАК] = 0.015 моль/л (а), [пероксид бензоила] = 0.01 моль/л (б). Отношение продуктов реакции в пересчете на бензоат железа (III) к инициатору полимеризации составляло 0 и 0.005 (1, а и б соответственно), 0.05 (2), 0.5 (3) и 5 (4).

образования бензоата железа (III) при кипячении раствора ферроцена и пероксида бензоила в бензole.



В продуктах реакции пероксида бензоила с ферроценом наряду с бензоатом железа (III) были найдены бензойная кислота и оксид железа (III) [38].

Особенности полимеризации MMA в присутствии продуктов реакции ферроцена с пероксидом бензоила

Нами исследовано влияние продуктов реакции ферроцена с пероксидом бензоила на полимеризацию MMA, проводимую с помощью различных инициаторов. При инициировании ДАК не наблюдается заметного влияния этих веществ на скорость полимеризации MMA (рис. 8а). В случае пероксида бензоила в начале процесса его скорость соответствует величине, характерной для этого инициатора, однако уже при конверсии порядка 1% скорость заметно возрастает по мере увеличения концентрации продуктов взаимодействия ферроцена и пероксида бензоила (рис. 8б). В связи с таким характером влияния природы инициатора на скорость полимеризации возникло предположение, что при высоких концентрациях указанных выше продуктов реакции в MMA реализуется то отношение между пероксидом бензоила и присутствующим в продуктах непрореагиро-

вавшим ферроценом, которое приводит к максимальной каталитической активности последнего [27]. С целью обнаружения ферроцена в продукте его реакции с пероксидом бензоила сняты ИК-спектры как чистого ферроцена, так и полученного продукта. Пики поглощения в ИК-спектре чистого ферроцена отнесены к соответствующим частотам основных колебаний ферроцена. При этом из таблицы частот основных колебаний ферроцена [27] были выбраны значения, наиболее близкие к экспериментальным результатам. Так, пик поглощения около 490 cm^{-1} отвечает колебанию металл–лиганд, пики в области 830 и 1000 cm^{-1} соответствуют колебаниям C–H, а пик при 1411 cm^{-1} – колебанию C–C в молекуле ферроцена (рис. 9а). В ИК-спектре продуктов реакции между ферроценом и пероксидом бензоила нет ни одного из перечисленных выше пиков, а имеющиеся пики соответствуют другим значениям длины волн (рис. 9б). Таким образом, при сравнении ИК-спектров ферроцена и продуктов его реакции с пероксидом бензоила в этих продуктах реакции ферроцен не обнаружен. Вероятно, что значительное ускорение полимеризации MMA, проводимой при помощи пероксида бензоила, в присутствии продуктов его реакции с ферроценом связано с окислительно-восстановительным характером инициирования полимеризации.

Ранее была установлена возможность окислительно-восстановительного инициирования полимеризации системами, в которых в качестве

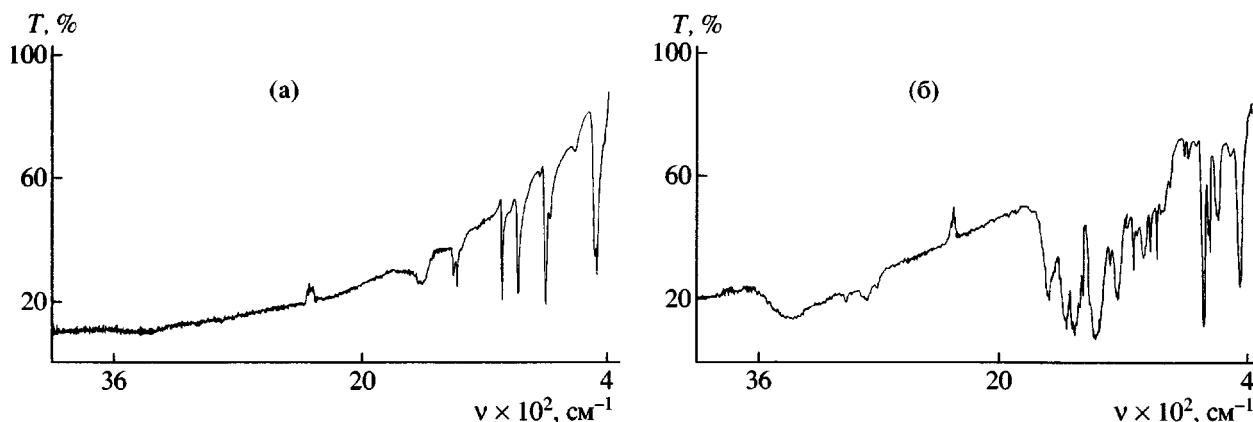


Рис. 9. ИК-спектры ферроцена (а) и продукта его реакции с пероксидом бензоила (б).

окислителя выступали соли трехвалентного железа органических кислот, например нафтенат железа (III) [37]. В качестве восстановителей авторы этой работы выбрали ненасыщенные циклические углеводороды, в частности циклогексен. В этом случае дегидрирование углеводородной цепи при восстановлении Fe^{3+} в Fe^{2+} приводит к образованию свободных радикалов, способных к инициированию полимеризации. Исследованная в работе [37] полимеризация, сопровождающаяся переходом нафтената железа (III) в нафтенат железа (II), происходит с заметной скоростью при 150°C.

Возможно, что в нашем случае также имеет место реакция между бензоатом железа (III) и MMA, но при 60°C она протекает медленно. Поэтому при проведении полимеризации MMA в присутствии продуктов реакции ферроцена с пероксидом бензоила с помощью инициатора ДАК не наблюдалось заметного их влияния на скорость полимеризации. В случае пероксида бензоила в самом начале процесса скорость полимеризации обусловлена разложением этого инициатора, а, начиная с конверсии порядка 1%, скорость полимеризации скачкообразно возрастает. Это увеличение тем более значительное, чем выше концентрация продуктов реакции пероксида бензоила с ферроценом в MMA, можно объяснить тем, что из образовавшихся из бензоата железа (III) катионов Fe^{2+} и пероксида бензоила формируется очень эффективная окислительно-восстановительная система типа реактива Фентона [38].

Рассмотрим влияние продуктов взаимодействия ферроцена с пероксидом бензоила на ММ об-

разующегося ПММА. В табл. 2 приведены молекулярные массы ПММА, полученного в присутствии различных концентраций продуктов реакции между ферроценом и пероксидом бензоила (в пересчете на бензоат железа (III)), при инициировании ДАК и пероксидом бензоила. Эти продукты не влияют на скорость полимеризации MMA, инициированной ДАК (рис. 8а), хотя существенно снижают его ММ. Вероятно, бензоат железа (III) является передатчиком цепи. Еще более сильное снижение молекулярной массы ПММА, полученного с помощью пероксида бензоила, связано с повышением скорости полимеризации вследствие окислительно-восстановительного характера процесса.

Таблица 2. Молекулярные массы ПММА низкой степени конверсии, синтезированного в присутствии продуктов реакции ферроцена с пероксидом бензоила, при 60°C

Инициатор	$[I] \times 10^2$, моль/л	β^*	$M \times 10^{-6}$
ДАК	1.5	0	0.491
		0.05	0.335
		0.5	0.284
		5	0.169
Пероксид бензоила	1.0	0.005	0.522
		0.05	0.488
		0.5	0.274
		5	0.108

* Отношение концентрации продуктов реакции ферроцена с пероксидом бензоила к концентрации инициатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что при синтезе ПММА с инициатором ДАК высокие концентрации ферроцена в ММА не влияют на скорость полимеризации, а ММ образующегося полимера получается немного меньше по сравнению с ПММА, синтезированным в отсутствие ферроцена. Если в качестве инициатора полимеризации используется пероксид бензоила, то в случае высоких концентраций ферроцена в ММА скорость полимеризации снижается, а при максимальной его концентрации процесс останавливается по мере того, как весь пероксид бензоила вступает в реакцию с ферроценом. Сложный характер зависимости скорости полимеризации ММА от концентрации ферроцена при инициировании пероксидом бензоила объясняется протеканием химической реакции между ферроценом и пероксидом бензоила, приводящей к образованию бензоата железа (III). В результате происходит полное исчерпание пероксида бензоила и прекращение полимеризации при насыщении ММА ферроценом. Бензоат железа (III) не является самостоятельным инициатором полимеризации, не влияет на скорость процесса, инициированного ДАК, но снижает ММ полимера, т.е. выступает в качестве передатчика цепи. В то же время в случае инициирования полимеризации пероксидом бензоила в отсутствие ферроцена бензоат железа (III) приводит к существенному увеличению скорости полимеризации, поскольку участвует в реакции полимеризации в качестве компонента окисительно-восстановительной системы.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Мамаеву и Ю.Н. Коноплеву за помощь в проведении спектроскопического исследования полимерных пленок и растворов, содержащих ферроцен и различные инициаторы полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dvornikov A.S., Malkin J., Rentzebris P.M. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 6746.
2. Dvornikov A.S., Cokgor I., McCormick F.B., Piyaket R., Esener S.C., Rentzebris P.M. // Opt. Commun. 1996. V. 128. P. 205.
3. Dvornikov A.S., Rentzebris P.M. // Opt. Commun. 1997. V. 136. P. 1.
4. Toriumi A., Herrmann J.H., Kawata S. // Opt. Lett. 1997. V. 22. P. 555.
5. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Беккера Г.О., Ельцова А.В. Л.: Химия, 1976.
6. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
7. Dorion G.H., Wiebe A.F. Photochromism: Optical and Photographic Application. New York: Focal Press, 1970.
8. Toriumi A., Kawata S., Gu M. // Opt. Lett. 1998. V. 23. № 24. P. 1924.
9. Koroteev N.I., Magnitskii S.A., Shubin V.V., Sokol'yuk N.T. // J. Appl. Phys. Jpn. 1997. V. 36. № 1. P. 424.
10. Akimov D.A., Fedotov A.B., Koroteev N.I., Magnitskii S.A., Naumov A.N., Sidorov-Biryukov D.A., Zheltikov A.M. // J. Appl. Phys. Jpn. 1997. V. 36. № 1. P. 424.
11. Pham V.P., Galstyan T., Granger A., Lessard R.A. // J. Appl. Phys. Jpn. 1997. V. 36. № 1. P. 429.
12. Бобровский А.Ю., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1495.
13. Шибаев В.П., Бобровский А.Ю., Бойко Н.И. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2205.
14. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 1. P. 57.
15. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 12. P. 1025.
16. Холманский А.С., Дюмаев К.М. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 2. С. 241.
17. Changshun Wang, Haosheng Fei, Yong Qiu, Yanqiang Yang, Zhenqian Wei, Yanqing Tian, Yongmei Chen, Yingying Zhao // Appl.Phys. Lett. 1990. V. 74. № 1. P. 19.
18. Lee S.K., Neckers D.C. // Chem. Mater. 1991. № 3. P. 852.
19. Атабекян Л.С., Чубисов А.К. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 4. С. 289.
20. Ермакова В.Д., Арсенов В.Д., Черкашин М.И., Кислица П.П. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 2. С. 292.
21. Бабина Н.А., Смирнова Л.А., Барачевский В.А., Александров А.П., Битюрин Н.М. // Тез. докл. 2 Всерос. Каргинского симпозиума. Черноголовка, 2000. Сессия 1. С1–31.
22. Korytin A.I., Bityurin N.M., Alexandrov A.P., Babina N.A., Smirnova L.A., Babin A.A., Sergeev A.M. // Proc. SPIE. 1997. V. 3402. P.129.

23. Корытин А.И., Битюрин Н.М., Александров А.П., Бабина Н.А., Смирнова Л.А., Сергеев А.М. // Избр. тр. молодых ученых Института прикладной физики Российской академии наук. Н. Новгород, 1998. С. 53.
24. Korytin A.I., Bityurin N.M., Alexandrov A.P., Babina N.A., Smirnova L.A., Sergeev A.M. // Optical Memory and Neural Networks. 1998. V. 7. № 1. P. 11.
25. Korytin A.I., Bityurin N.M., Alexandrov A.P., Babina N.A., Sergeev A.M., Smirnova L.A. // Proc. Conf. on Lasers and Electro-optics (CLEO'98). San Jose, California, USA. 1998. P. 406.
26. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
27. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983.
28. Дебский В. Полиметилметакрилат. М.: Химия, 1972.
29. Вацулик П. Химия мономеров / Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. Т. 1.
30. Kaeriyama K. // Polymer. 1971. V. 12. № 7. P.422.
31. Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 691.
32. Крайкин В.А., Ионова И.А., Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1569.
33. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 335.
34. Нефедов В.А., Тарыгина Л.К. // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 2012.
35. Liu Rixin, Zhou Xiohong, Wu Shikang // Acta Polymerica Sinica. 1994. № 3. P.374. (Цит. по РЖХим. 1995. № 8. 8C208).
36. Гладышев Г.П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1964.
37. Долгоплоск Б.А., Кропачева Е.Н. // Журн. общей химии, 1956. Т. 26. С. 2980.
38. Хавкинс Э.Дж.Э. Органические перекиси, их получение и реакции / Под ред. Эфроса Л. С. М.; Л.: Химия, 1964.

Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with High Ferrocene Concentrations

N. A. Agareva*, V. F. Ivanov**, A. P. Aleksandrov*,
N. M. Bityurin*, and L. A. Smirnova***

*Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Ul'yanova 46, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

***Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—The effect of high ferrocene concentrations on the rate of free-radical polymerization of methyl methacrylate in bulk was studied. It was shown that the behavior of the reaction mixture is strongly dependent on the initiator nature. When AIBN is used as an initiator, the addition of ferrocene to methyl methacrylate up to saturated solutions does not lead to a change in the rate of polymerization compared to the polymerization of methyl methacrylate in the absence of ferrocene. In the benzoyl peroxide-initiated polymerization of methyl methacrylate, high concentrations of ferrocene bring about such an appreciable reduction in the rate of polymerization that the synthesis of PMMA turns out to be impossible. Interactions between ferrocene and various free-radical initiators in solutions in the absence of the monomer and polymer are considered. Polymerization of methyl methacrylate in the presence of the product arising from the reaction of ferrocene and benzoyl peroxide was examined.