Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 5, с. 741–746

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):542.952

N,N-ДИМЕТИЛ-N-(МЕТИЛФЕРРОЦЕНИЛ)АМИН – БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА[1]

© 2006 г. А. В. Заикина*, Э. И. Ярмухамедова*, Ю. И. Пузин*, **, А. А. Фатыхов*, Ю. Б. Монаков*

**Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук*
450054 Уфа, пр. Октября, 71

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

Поступила в редакцию 24.05.2005 г.
Принята в печать 20.12.2005 г.

Изучены особенности радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии новой инициирующей системы пероксид бензоила–N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин. Выявлено взаимное влияние ферроценовой и аминной групп на кинетические параметры полимеризации и на микроструктуру получаемых полимеров. Показано, что образующийся на данной инициирующей системе полимер имеет преимущественно синдиотактическое строение.

В процессе радикальной полимеризации вследствие незначительной разницы в энергии активации между синдио- и изоприсоединением мономера к растущему макрорадикалу (она составляет около 4 кДж/моль [1]) полимер обогащен синдиотактическими последовательностями. Рост температуры полимеризации способствует повышению гетеротактических последовательностей, понижая в целом долю синдиотактичности макромолекулярной цепи.

Оказалось, что использование некоторых инициирующих систем позволяет в ходе радикальной полимеризации влиять на ряд свойств полимера, в том числе на его микроструктуру. Так, полимеризация в присутствии системы ферроцен–пероксид бензоила не только протекает значительно быстрее, но и получаемый ПММА и ПС имеют меньшую ММ, более узкое ММР и повышенное содержание синдиотактических последовательностей [2]. С другой стороны, скорость распада пероксидов значительно увеличивается в присутствии аминов по сравнению с распадом в их отсутствие [3, 4]. При исследовании инициирующих систем с участием гетероароматических дикетокарбоновых кислот обнаружено, что степень воздействия азотсодержащего соединения на микроструктуру полимера настолько высока, что проявляется при концентрациях, на один-два порядка ниже, чем у пероксида, и превышает влияние металлоценовых систем [2, 5, 6].

Однако для систем пероксиды–третичные амины характерно значительное ускорение процесса в начале полимеризации, сменяющееся замедлением по мере роста конверсии мономера [7], что делает проблематичным получение полимерных материалов. Можно ожидать, что сочетание в составе инициирующей системы металлоценовой и азотсодержащей групп позволит не только сохранить их стереорегулирующие функции, но и значительно ускорить полимеризацию.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32087а), Фонда поддержки научных школ (грант НШ-728.2003.3).

E-mail: ppuziny@rambler.ru (Пузин Юрий Иванович).

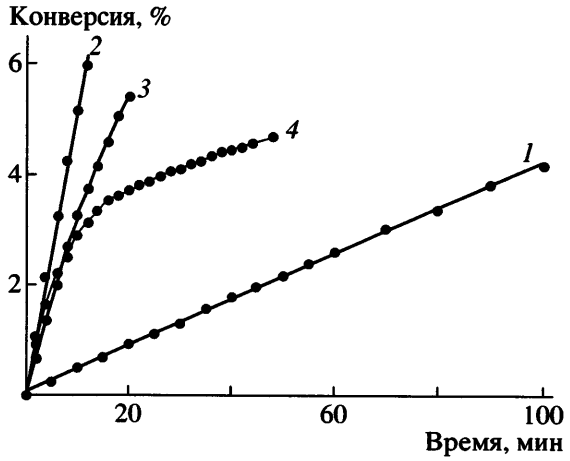
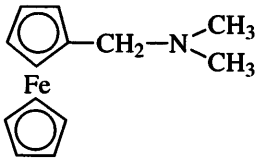


Рис. 1. Зависимость конверсии ММА от времени полимеризации при 60°С. [Пероксид бензоила] = $= 1 \times 10^{-3}$ моль/л (*1*); [пероксид бензоила] = $1 \times \times 10^{-3}$ моль/л, [ферроцен] = 1×10^{-3} моль/л (*2*); [пероксид бензоила] = 1×10^{-3} моль/л, [ФЦАМ] = $1 \times \times 10^{-3}$ моль/л (*3*); [пероксид бензоила] = $1 \times \times 10^{-3}$ моль/л, [ФЦАМ] = 4×10^{-3} моль/л (*4*).

В данной работе рассматривается влияние N,N-диметил-N-(метилферроценил)амина (**ФЦАМ**) на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата. ФЦАМ содержит ферроценильную и третичную аминогруппу



Инициирующая система с его участием может проявить себя, с одной стороны, как система с ферроценом, а с другой – как система с третичным амином. Возможно, что обе функциональные группы будут влиять на радикальную полимеризацию одновременно, что может сказаться как на самом процессе, так и на микроструктуре полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА очищали от стабилизатора встряхиванием с 5–10%-ным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили $CaCl_2$ и дважды перегоняли в вакууме. Пероксид бензоила многократно перекристаллизовывали из метанола, $T_{пл}$ = 108°С (с разложением). ФЦАМ получали и очищали по методике [8]. Кинетические зависимости полимеризации в массе изучали дилатометрическим методом [9].

Содержание синдио- и изотактических последовательностей в макромолекулах определяли с помощью метода спектроскопии ЯМР ^{1}H на приборе АМ-300 фирмы "Bruker" [10]; при этом использовали полимер, полученный на низких конверсиях (до ~5%). Растворитель – дейтерохлороформ $CDCl_3$, рабочая частота 300 МГц.

Характеристическую вязкость бензольных растворов ПММА измеряли в видоизмененном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при 25 ± 0.05°С. Образцы полимеров для этого получали на начальных степенях превращения мономера в полимер (до 5%), дважды переосаждали из бензольных растворов в гексан, сушили в вакууме при 40°С до постоянной массы. Молекулярную массу ПММА рассчитывали из соотношения [11] $[\eta] = KM^{\alpha}$, где $K = 0.94 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.76$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетических закономерностей полимеризации ММА, инициированной системой пероксид бензоила–ФЦАМ, показало, что данная система отличается от ранее описанных систем пероксид бензоила–ферроцен [2] и пероксид бензоила–амины [3, 4, 7, 12]. Характер зависимости конверсии от времени определяется соотношением начальных концентраций пероксида бензоила и ФЦАМ. Введение добавки ФЦАМ в инициирующую систему приводит к повышению начальной скорости полимеризации ММА по сравнению со скоростью полимеризации без добавки (табл. 1). По концентрационным зависимостям скорости полимеризации были рассчитаны порядки по инициатору – пероксиду бензоила и ФЦАМ (табл. 1). Суммарный порядок близок к 0.5, что свидетельствует об образовании инициирующей системы радикального типа. Аналогичные значения были получены ранее и для системы ферроцен–пероксид бензоила [2]. По температурным зависимостям рассчитано значение энергии активации полимеризации, инициируемой системой пероксид бензоила–ФЦАМ, равное 45.7 ± 2.5 кДж/моль и близкое к энергии активации для системы пероксид бензоила–ферроцен (48.3 ± 1.5 кДж/моль [2]). Можно заключить, что определяющую роль при полимеризации в присутствии системы пероксид

Таблица 1. Полимеризация ММА в присутствии ФЦАМ при 60°С (инициатор – пероксида бензоила 1×10^{-3} моль/л)

T, °С	[ФЦАМ] $\times 10^3$, моль/л	$w_0 \times 10^3$, моль/л мин	$P_n \times 10^{-3}$	Порядок реакции по ФЦАМ	Порядок реакции по пероксиду бензоила
60	–	3.8	17.1	0.22	0.21
	0.25	24.1	3.4		
	0.5	27.8	–		
	1.0	32.7	2.5		
	2.0	38.1	3.5		
	4.0	37.2	4.0		
45	–	1.1	22.8	0.30	0.33
	0.25	11.3	3.6		
	0.5	9.7	–		
	1.0	17.0	2.4		
	2.0	18.5	2.4		
30	–	0.3	25.4	0.34	0.29
	0.25	3.4	2.9		
	0.5	5.9	–		
	1.0	6.0	3.2		
	2.0	7.4	3.7		
0	0.25	0.3	6.7	0.41	0.04
	0.5	0.6	6.3		
	1.0	1.3	4.5		
	2.0	0.7	5.4		

бензоила–ФЦАМ играет ферроценильная функциональная группа.

На рис. 1 представлены кинетические кривые радикальной полимеризации ММА при 60°С, инициированной пероксидом бензоила в присутствии различного количества ФЦАМ. При введении ФЦАМ начальная скорость полимеризации резко увеличивается, однако затем постепенно снижается, достигая постоянного значения. Данная особенность проявляется больше всего, когда [ФЦАМ] > [пероксид бензоила]. В этом случае замедление процесса происходит при сравнительно более низких конверсиях мономера (рис. 1, кривые *3* и *4*). Такой характер полимеризации типичен для систем пероксиды–третичные амины [12].

Несмотря на уменьшение скорости, полимеризация ММА в присутствии ФЦАМ не завершается на низких степенях превращения и характеризуется наличием гель-эффекта. Увеличение концентрации добавки приводит к возрастанию времени завершения полимеризации (рис. 2).

Таким образом, обе функциональные группы ФЦАМ оказывают влияние на полимеризацию ММА, причем ингибирующее действие аминогруппы растет по ходу полимеризации с повышением концентрации введенной добавки. Поскольку на начальных конверсиях мономера определяющую роль играет ферроценовая составляющая,

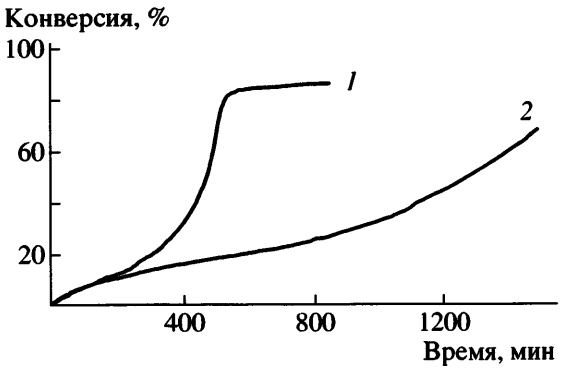


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии ФЦАМ при 45°С до глубоких степеней превращения мономера в полимер. [ФЦАМ] $\times 10^3$ = 0.5 (*1*) и 1.0 (*2*) моль/л, [пероксид бензоила] = 1×10^{-3} моль/л.

Таблица 2. Влияние ФЦАМ на микроструктуру ПММА

T, °C	[Пероксид бензоила] × 10^3, моль/л	[ФЦАМ] × 10^3, моль/л	Содержание триад, %		
			синдио-	гетеро-	изо-
60	1.0	–	56.1	42.0	1.9
	1.0	0.25	58.0	35.8	6.2
	1.0	1.00	56.9	36.4	6.7
	1.0	2.00	56.8	36.8	6.4
	0.5	1.00	60.0	33.8	6.2
	2.0	1.00	59.0	34.3	6.7
45	1.0	–	65.2	32.4	2.4
	1.0	0.50	63.7	33.4	2.9
	1.0	1.00*	62.0	34.4	3.6
	1.0	1.00**	62.2	34.5	3.3
	1.0	2.00	63.6	33.4	3.0
30	1.0	–	65.6	30.5	3.9
	1.0	1.00	68.3	29.7	2.0
20	1.0	1.00	69.4	28.8	1.8
0	1.0	0.50	72.8	26.0	1.2
	1.0	2.00	71.6	26.8	1.6

* Конверсия 40% и ** 80%.

кинетические параметры полимеризации близки к параметрам, характерным для систем с ферроценом [2].

Использование ФЦАМ в качестве компонента инициирующей системы приводит к резкому снижению средней степени полимеризации P_n получаемого полимера (табл. 1). Такое влияние на ММ полимеров характерно для металлоценов [2].

ПММА, полученный в присутствии инициирующей системы с участием ФЦАМ, имеет преимущественно синдиотактическое строение (табл. 2), хотя содержание изотактических последовательностей также заметно. Видно, что при повышении температуры увеличивается количество изо- и гетеротактических последовательностей, а содержание синдиотриад снижается. Важно отметить, что микроструктура полимерной цепи практически не зависит от конверсии.

На рис. 3 показано изменение микроструктуры ПММА в зависимости от условий синтеза. Для сравнения на рисунке приведены данные по влиянию ферроцена на триадный состав полимера, полученного в аналогичных условиях, опубликованные ранее [6]. Можно сделать вывод, что присутствие аминогруппы способствует формированию последовательностей изостроения и препятствует накоплению синдиотриад. Ферроцен же, наоборот, приводит к образованию синдиотактических последовательностей. При понижении температуры влияние азотсодержащей группы снижается сильнее, чем ферроценильной, и содержание изотактических триад практически такое же, что и для ПММА, полученного в отсутствие ФЦАМ.

К сожалению, данных о микроструктуре ПММА, полученного в присутствии систем пероксид бензоила–амины, в литературе обнаружить не удалось. Имеются данные о синтезе синдиотактического ПММА в присутствии систем пероксида бензоила с цетилпиридинийхлоридом [13] и с 3,6-*бис*-(*о*-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазолом [5]. В обоих случаях содержание изотриад незначительно. Можно предположить, что в отсутствие других функциональных групп аминная группа способствует обогащению полимерной молекулы синдиотактическими последовательностями. Важно отметить, что система с производным карбазола усиливает свою активность при повышении температуры.

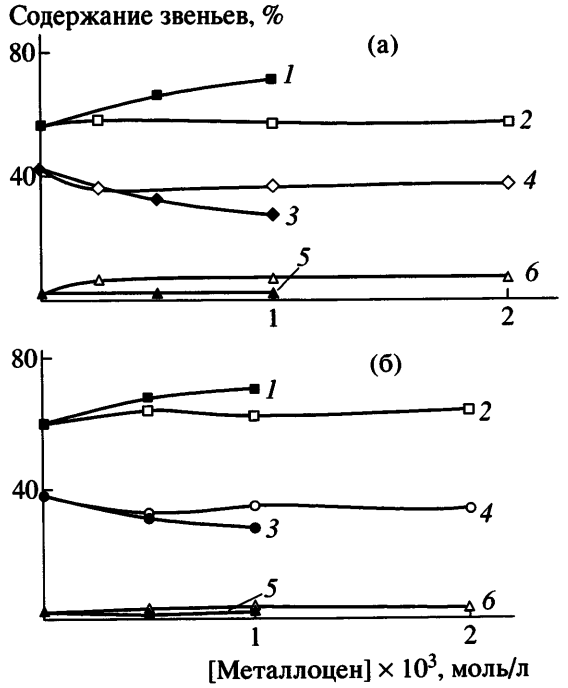


Рис. 3. Содержание звеньев синдио- (*1*, *2*), гетеро- (*3*, *4*) и изотактического (*5*, *6*) строения ПММА, полученного при 60 (а) или при 45°С (б) в присутствии инициирующих систем с участием 1×10^{-3} моль/л пероксида бензоила в зависимости от концентрации добавок ферроцена (*1*, *3*, *5*) или ФЦАМ (*2*, *4*, *6*).

Отмеченные в случае одновременного присутствия металлоценовой и аминной группировок снижение содержания синдиопоследовательностей и рост изопоследовательностей свидетельствуют о взаимном влиянии групп на активность друг друга при взаимодействии с пероксидом бензоила, причем ферроценовая составляющая несколько дезактивируется, а аминная – наоборот.

Поскольку ферроцен активно катализирует распад пероксида бензоила [2], а формирование промежуточного комплекса металлоценов с пероксидом бензоила затрагивает прежде всего карбонильную группу [6], можно предположить, что такой комплекс с ФЦАМ заметно стабильнее, чем комплекс пероксида бензоила с ферроценом и амином по отдельности. Известно, что в ходе радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплексообразователя влияние последнего на кинетические параметры процесса связано с его непосредственным участием в элементарных актах роста [14], что сказывается в той или иной степени на стереоизомерии полимерной цепи. Учитывая, что основное влияние на процесс полимеризации оказывает ферроценовая группа, именно ее наличие способствует формированию синдиотактических последовательностей, что согласуется с опубликованными данными [2]. Видимо, присутствие аминогруппы создает определенные препятствия синдиотактическому присоединению в ходе роста цепи, повышая содержание последовательностей изостроения. Одна и та же молекула комплексообразователя может участвовать в последовательности актов роста, мигрируя на концевое звено растущей цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 205.
2. *Юмагулова Р.Х.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т органич. химии Уфимского научного центра РАН, 2000.
3. *Чалтыкян О.А., Атанасян Е.Н., Саркисян А.А.* // Докл. АН АрмССР. 1952. Т. 15. С. 41.
4. *Милютинская Р.И., Багдасарьян Х.С.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 1. С. 405.
5. *Пузин Ю.И., Галинурова Э.И., Кузнецов С.И., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1752.
6. *Пузин Ю.И., Прокудина Е.М., Юмагулова Р.Х., Муслухов Р.Р., Колесов С.В.* // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 1. С. 69.
7. *Праведников А.Н., Ставрова С.Д., Чихаева И.П., Ефремова Е.П., Еремина М.Г., Буданова Е.Н.* // Пласт. массы. 1980. № 12. С. 10.
8. Синтезы органических препаратов. Пер. с англ. Платэ А.Ф. М.: Мир, 1964. Сб. 12. С. 192.
9. *Гладышев Г.П.* Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата: Наука, 1964.
10. *Shapiro Yu.I.* // Bull. Magn. Reson. 1985. V. 7. № 1. P. 27.
11. *Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: АН СССР, 1963.
12. *Эпимахов Ю.К., Галибей В.И., Худякова У.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 464.

13. *Трубицына С.Н., Маргаритова М.Ф., Медведев С.С.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 2. С. 381.

14. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.

N,N-Dimethyl-N-(Methylferrocenyl)amine as a Bifunctional Component of Initiating Systems for Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

A. V. Zaikina[a], E. I. Yarmukhamedova[a], Yu. I. Puzin[a, b], A. A. Fatykhov[a], and Yu. B. Monakov[a]

[a]*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

[b]*Ufa State Petroleum Technical University, ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Bashkortostan, Russia*

Abstract—The specific features of free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a new initiating system, benzoyl peroxide– N,N-dimethyl-N-(methylferrocenyl)amine, are studied. Mutual influence of the ferrocene and amino groups on the kinetic parameters of polymerization and on the microstructure of the resulting polymers is revealed. The polymer formed in the presence of this initiating system is shown to have a predominantly syndiotactic structure.