

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 6, с. 1014–1018

УДК 541(64+515):547.39

ТРОЙНАЯ ИНИЦИИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 2006 г. Р. М. Исламова*, 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 14.06.2005 г.
Принята в печать 26.01.2006 г.

Исследовано влияние трехкомпонентной инициирующей системы пероксид бензоила–ферроцен–3,6-бис-(*o*-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол на радикальную полимеризацию метилметакрилата. Получены концентрационные и температурные зависимости начальной скорости и средней степени полимеризации. Установлено, что при осуществлении процесса в присутствии добавок ферроцена и производного карбазола основное влияние на кинетические параметры и среднюю степень полимеризации оказывает ферроцен. Присутствие соединения азота начинаетказываться при понижении температуры полимеризации. Микроструктура ПММА, полученного в присутствии тройной системы, отличается повышенным содержанием синдиотактических звеньев и наличием изотактических фрагментов, указывающих на комплексно-радикальный механизм полимеризации.

Получение полимерных материалов с заданными свойствами является основной задачей химии высокомолекулярных соединений, решить которую в рамках радикальной полимеризации можно, например, путем проведения процесса в присутствии соответствующих инициирующих систем. По аналогии с катализитическими системами типа Циглера–Натта для ионно-координационной полимеризации внимание исследователей привлекают инициирующие системы, в состав которых входят металлоорганические соединения [1].

На примере метилметакрилата было выяснено [2–4], что использование целого ряда металло-

ценов (ферроцен, титаноцендихлорид и т.д.) в сочетании с инициаторами (пероксид бензоила, ДАК) позволяет не только значительно уменьшить время полимеризации, но и получить ПММА меньшей ММ, с более узким ММР и повышенным содержанием синдиотактических последовательностей в полимерной цепи.

При исследовании инициирующих систем с участием гетероароматических дикетокарбоновых кислот оказалось, что они являются катализаторами распада пероксида бензоила, особенно 3,6-бис-(*o*-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол [5]. При этом степень воздействия последнего на микроструктуру полимера настолько высока, что проявляется при концентрациях на один–два порядка ниже, чем у пероксида, и превышает влияние металлоценовых систем [2, 3, 5, 6].

Однако для систем пероксиды–азотсодержащие соединения характерно замедление полиме-

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

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

ризации [7], что делает проблематичным промышленное получение полимерных материалов. Можно ожидать, что сочетание в составе инициирующей системы металлоцена и азотсодержащего соединения позволит не только сохранить их стереорегулирующие функции, но и ускорить процесс полимеризации.

В настоящей работе приведены результаты исследования радикальной полимеризации MMA, инициированной трехкомпонентной системой пероксид бензоила–3,6-бис-(*o*-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол (ДК-N)–ферроцен, и некоторых свойств образующихся полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA очищали от стабилизатора встряхиванием с 5–10%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 и дважды перегоняли в вакууме. Пероксид бензоила трехкратно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы; $T_{\text{пл}} = 108^\circ\text{C}$ (с разложением). Ферроцен синтезировали по методике [8] и очищали возгонкой. Синтез и очистку ДК-N проводили по методу [9].

Кинетику полимеризации в массе изучали дилатометрическим методом [10]; температуру поддерживали с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

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

Определение содержания синдио- и изотактических последовательностей в макромолекулах проводили с помощью метода спектроскопии ЯМР ^1H [12–14] на приборе AM-300 фирмы "Bruker". Растворитель – дейтерохлороформ, рабочая частота 300 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании полимеризации MMA, инициированной трехкомпонентной системой пероксид бензоила–ферроцен–ДК-N, обнаружен рост

Таблица 1. Полимеризация MMA в присутствии тройной инициирующей системы при разной температуре (инициатор – пероксид бензоила 1×10^{-3} моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{Ферроцен}] \times 10^3,$ моль/л	$[\text{ДК-N}] \times 10^4,$ моль/л	$P_\eta \times 10^{-3}$	$w_0 \times 10^3,$ моль/л мин
60	0	0	15.6	3.9
	1.0	0	1.2	39.8
	0	1.0	3.1	1.9
	1.0	0.5	0.7	33.8
	1.0	1.0	1.4	33.5
	1.0	2.0	1.4	33.0
	1.0	3.0	1.5	32.9
	0.25	1.0	1.5	22.0
	0.5	1.0	1.4	32.1
	1.0	1.0	1.4	33.5
	2.0	1.0	0.8	45.0
	45	0	22.8	1.1
45	1.0	0	1.0	19.3
	1.0	0.5	0.5	16.5
	1.0	1.0	0.8	16.0
	1.0	2.0	1.7	13.0
	1.0	3.0	1.7	13.0
	0.25	1.0	3.2	7.5
	0.5	1.0	2.6	11.9
	1.0	1.0	0.8	16.0
	2.0	1.0	0.8	19.0
	30	0	25.4	0.3
	1.0	0	2.1	7.5
	1.0	0.5	0.8	6.5
30	1.0	1.0	1.4	6.1
	1.0	2.0	1.7	6.0
	1.0	3.0	2.2	6.0
	0.25	1.0	1.9	3.5
	0.5	1.0	1.7	5.5
	1.0	1.0	1.4	6.1
	2.0	1.0	1.2	8.5

начальной скорости полимеризации W_0 , сопровождающейся значительным падением средневязкостной степени полимеризации P_η полимеров по сравнению с образцами, полученными в отсутствие добавок (табл. 1). При этом не наблюдается характерного для полимеров, синтезированных в присутствии добавок только ДК-Н, симбатного изменения средней степени и скорости полимеризации в зависимости от концентрации добавок [5]. В связи с этим можно предположить, что ведущую роль в понижении ММ играет ферроцен, который, как было установлено ранее [2, 15], индуцирует распад пероксида бензоила.

Увеличение концентрации ферроцена (при фиксированном содержании ДК-Н) во всем изученном интервале температур сопровождается понижением средней степени полимеризации и ростом ее начальной скорости, стремящейся к предельному значению (табл. 1). Это обусловлено увеличением числа инициирующих полимеризацию радикалов за счет того, что ферроцен индуцирует распад пероксидного инициатора [2, 15].

В противоположность влиянию ферроцена повышенеие концентрации ДК-Н (при постоянном содержании ферроцена) приводит к небольшому уменьшению начальной скорости полимеризации, стремящейся к предельному значению, и увеличению средней степени полимеризации (табл. 1). Видимо, присутствие дикетокарбоновой кислоты влияет на активность радикалов роста вследствие взаимной координации компонентов инициирующей системы. Такая координация, очевидно, должна зависеть от температуры, что и наблюдалось экспериментально: при 60°C рост ММ менее выражен, чем при других исследованных температурах.

При повышенной температуре (60°C) решающую роль играет ферроцен, сильно понижающий устойчивость пероксидной связи и индуцирующий распад пероксида бензоила вследствие образования малостабильного промежуточного комплекса пероксид бензоила–ферроцен [15, 16]. Относительно небольшое уменьшение начальной скорости полимеризации по сравнению со скоростью процесса в присутствии только ферроцена может быть связано с формированием промежуточного комплекса с переносом заряда пероксид бензоила–ДК-Н [4, 17], связывающего часть инициатора. При 45°C добавки ферроцена и ДК-Н,

вероятно, работают совместно, усиливая влияние друг друга.

При более низкой температуре 30°C образуются иные, более устойчивые комплексы пероксид бензоила–ферроцен [15, 16, 18] и пероксид бензоила–ДК-Н [17]. Проявляется влияние гетероароматической дикетокарбоновой кислоты как слабого ингибитора радикальной полимеризации, происходит усиление ее влияния на степень полимеризации: небольшое понижение скорости при 60 и 45°C приводит к образованию полимера большей ММ, чем при 30°C (табл. 1).

Значения порядков полимеризации по ферроцену составили 0.3 при 60°C и 0.4 при 45 и 30°C, по ПБ – (0.4–0.5) во всем исследованном интервале температур. Вследствие неоднозначного влияния производного карбазола на скорость полимеризации MMA определить величины порядков полимеризации по ДК-Н не удалось. На основании того, что суммарный порядок близок к 0.5, можно заключить, что полимеризация в присутствии трехкомпонентной инициирующей системы протекает по радикальному механизму с квадратичным обрывом цепей [10].

Таким образом, при осуществлении полимеризации в присутствии ферроцена и ДК-Н преобладающее влияние на кинетические параметры процесса и ММ полимера оказывает ферроцен, причем этот эффект уменьшается при понижении температуры процесса, при этом роль ДК-Н усиливается.

Исследование строения макромолекул ПММА, полученного в присутствии металлоценов и полифункциональных органических соединений азота, показало возможность получения полимеров регулярной структуры в ходе радикальной полимеризации [6]. Так, синтезируемый в присутствии ферроцена полимер имеет повышенное содержание синдиотактических фрагментов, достигающее 70% [2].

ПММА, полученный в присутствии ДК-Н, также имеет преимущественно синдиотактическое строение (65–75%) [5], причем повышение концентрации ДК-Н способствует некоторому росту числа синдиоструктур. Важно отметить, что синтез ПММА в присутствии ДК-Н обеспечивает высокую синдиотактичность цепи даже при повышенных температурах (75°C). Это нехарактерно

Таблица 2. Микроструктура ПММА, полученного в присутствии 3,6-бис-(*o*-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазола и ферроцена (инициатор – пероксид бензоила 1×10^{-3} моль/л)

<i>T</i> , °C	[Ферроцен] × 10 ³ , моль/л	[ДК-N] × 10 ⁴ , моль/л	Содержание триад, %		
			синдио-	гетеро-	изо-
60	0	0	56.0	42.0	2.0
	1.0	0	65.0	35.0	–
	1.0	1.0	62.4	33.2	4.4
	1.0	3.0	62.3	33.9	3.8
	0.5	1.0	62.3	34.0	3.7
	1.0	0.5	63.2	35.8	2.0
45	1.0	1.0	63.0	31.9	5.1
	1.0	3.0	61.4	33.4	5.2
	0.25	1.0	65.4	28.9	5.8
	0.5	1.0	67.0	30.4	2.6
30	1.0	1.0	68.0	30.3	1.7
	0.5	1.0	65.2	32.1	2.7

для свободнорадикальной полимеризации, на основании чего можно считать, что полимеризация MMA в присутствии ДК-N протекает по комплексно-радикальному механизму [5].

При изучении микроструктуры ПММА, полученного при одновременном присутствии ферроцена и ДК-N, обнаружено повышенное содержание в нем синдиотактических структур, достигающее 70% (табл. 2). При этом полимеры, синтезированные с использованием трехкомпонентной системы, имеют заметное содержание фрагментов изостроения, что указывает на формирование наряду со свободными комплексно-связанных радикалов, инициирующих полимеризацию [19]. Таким образом, можно предполагать, что полимеризация MMA в присутствии ферроцена и ДК-N идет по комплексно-радикальному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матковский П.Е.* Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2003.
2. *Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 691.
3. *Колесов С.В., Юмагулова Р.Х., Прокудина Е.М., Пузин Ю.И., Кузнецов С.И., Ионова И.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 324.
4. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Телегина Е.В., Смирнов А.С., Неводчиков В.И.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 482.
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. *Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С.* Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974.
9. *Puzin Yu.I., Egorov A.E., Kraikin V.A.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 6. P. 1165.

10. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968.
11. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
12. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1973.
13. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985.
14. Ferguson R.C. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1985. V. 6. № 1. P. 182.
15. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганических соединений. Же-
- лезоорганические соединения. Ферrocен. М.: Наука, 1983.
16. Liu Rixin, Zhou Xiohong, Wu Shikang // Acta Polymerica Sinica. 1994. № 3. P. 374 (Цит. по РЖХим. 1995. № 8. 8C208).
17. Ефремова Е.П., Чихаева И.П., Ставрова С.Д., Богачев Ю.С., Журавлева И.Л., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 532.
18. Klikorka J., Pavlic I. // Proc. 3 Conf. Coord. Chem. Bratislava – Smolenice. 1971. P. 171 (Цит. по РЖХим. 1972. 7B196).
19. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексорадикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.

A Ternary Initiating System for Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

R. M. Islamova^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 Oil Technical State University,
ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Bashkortostan, Russia

Abstract—The effect of a benzoyl peroxide–ferrocene–3,6-bis(*o*-carboxybenzoyl)-*N*-isopropylcarbazole three-component initiating system on the free-radical polymerization of methyl methacrylate has been investigated. For this process, concentration and temperature dependences of the initial rate of reaction and the average degree of polymerization have been measured. It has been established that, when the process is carried out in the presence of both ferrocene and a carbazole derivative, the former compound predominantly affects the kinetic parameters and the average degree of polymerization. The effect of the nitrogen-containing compound comes into play as the temperature of polymerization is lowered. Poly(methyl methacrylate) prepared in the presence of the ternary system is distinguished by an increased content of syndiotactic units and by the presence of isotactic structures, thus suggesting the complex-radical mechanism of polymerization.