

УДК 541(64+515).542.952

## ВЛИЯНИЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕН- И ДИИНДЕНЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДОВ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА<sup>1</sup>

© 2006 г. Р. М. Исламова\*, Ю. И. Пузин\*\*, Р. Х. Юмагулова\*, А. А. Фатыхов\*,  
Л. В. Парфенова\*\*\*, У. М. Джемилев\*\*\*, 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

\*\*\*Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук  
450075 Уфа, пр. Октября, 141

Поступила в редакцию 24.11.2005 г.  
Принята в печать 01.03.2006 г.

Исследовано влияние цирконоцендихлорида и его инденсодержащего аналога на радикальную полимеризацию метилметакрилата, инициированную пероксидом бензоила. Установлено влияние металлоценов на кинетические параметры процесса и среднюю степень полимеризации. Получены концентрационные и температурные зависимости начальной скорости и средней степени полимеризации от содержания компонентов систем. Определена микроструктура ПММА, полученного в присутствии используемых инициирующих систем.

Металлоцены являются объектами повышенного интереса в химии высокомолекулярных соединений. Детально изучают металлоценсодержащие мономеры, полимеры и сополимеры на их основе [1], исследуют каталитические свойства металлоценов [2]. На основе ценовых соединений циркония получены эффективные системы ионно-координационной полимеризации виниловых мономеров [3–5]; титаноцены используют как компоненты каталитических систем непрерывной полимеризации этилена [6], стереоспецифической полимеризации стирола, пропилена и т.д. [7–9].

Имеется ряд публикаций, касающихся инициирования радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии металлоценов. Описана полимеризация MMA и стирола в присутствии системы ферроцен– $\text{CCl}_4$  [10]. Показано [11], что си-

стемы металлоцен–пероксид бензоила являются весьма эффективными инициаторами радикальной полимеризации MMA и стирола. Эта инициирующая система позволяет не только повысить скорость полимеризации, но и влиять на полидисперсность и микроструктуру получаемого полимера [11, 12].

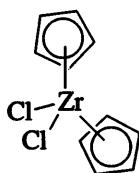
Соединения циркония представляют особый интерес, так как именно на основе органических соединений циркония созданы каталитические системы, которые обеспечивают сопоставимую лишь с некоторыми реакциями энзимов высокую скорость полимеризации и высокую стереорегулярность макроцепи [13].

В то же время кинетические закономерности радикальной полимеризации в присутствии ценовых соединений циркония изучены явно недостаточно для обоснованных суждений об их влиянии на механизм радикальной полимеризации виниловых мономеров. В настоящей работе представлены результаты исследования кинетических закономерностей полимеризации MMA в

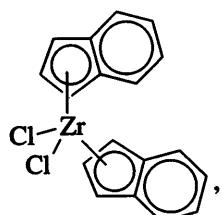
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32087а) и Фонда поддержки научных школ (проект НШ-728.2003.3).

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

присутствии дициклопентадиенциркоцендихлорида (ЦРЦ)



и его инденсодержащего аналога (ИЦРЦ)



а также некоторых свойств полученных полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА очищали от стабилизатора встрихиванием с 5–10%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили  $\text{CaCl}_2$  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). ИЦРЦ синтезировали по методике [14] и очищали возгонкой.

Кинетику полимеризации в массе изучали дилатометрическим методом [15]; 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 растворов ацетона в метанол, сушили в вакууме до постоянной массы при  $40^\circ\text{C}$ . Молекулярную массу ПММА рассчитывали из соотношения [16]  $[\eta] = KM^\alpha$ , где  $K = 0.94 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.76$ .

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord M-80" (Германия). Растворители  $\text{CCl}_4$  и бензол.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали на приборе АМ-300 фирмы "Bruker" и обрабатывали по методике [17–19]. Растворитель дейтерохлороформ  $\text{CDCl}_3$ , рабочая частота 300 МГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При полимеризации MMA, инициированной пероксидом бензоила в присутствии ЦРЦ, наблюдается увеличение начальной скорости полимеризации  $w_0$  в интервале  $30$ – $60^\circ\text{C}$ , сопровождающееся значительным уменьшением средней степени полимеризации  $P_n$  полимеров по сравнению с образцами, полученными в отсутствие добавки (табл. 1). При этом значение порядка реакции по ЦРЦ составляет 0.2; порядок реакции по пероксиду бензоила равен 0.4–0.5 во всем изученном интервале температур (табл. 2). Можно заключить, что полимеризация в присутствии ЦРЦ протекает по радикальному механизму с квадратичным обрывом цепей. По температурным зависимостям скорости полимеризации была рассчитана эффективная энергия активации полимеризации в присутствии ЦРЦ, равная  $25.7 \pm 0.5$  кДж/моль, что заметно ниже, чем в случае инициирования только пероксидом бензоила (80 кДж/моль) [20], а также в случае инициирующей системы пероксид бензоила–ферроцен (48.3 кДж/моль [21]). Иными словами, происходит формирование инициирующей системы пероксид бензоила–ЦРЦ. При этом снижается в первую очередь энергия активации стадии инициирования полимеризации, поскольку энергия активации роста и обрыва цепей невелика.

Изучение полимеризации MMA, инициированной системой пероксид бензоила–ИЦРЦ, в том же диапазоне исследованных температур показало, что введение небольших количеств ИЦРЦ (до  $2.5 \times 10^{-4}$  моль/л) незначительно повышает начальную скорость полимеризации при  $60^\circ\text{C}$  и снижает ее при  $30^\circ\text{C}$  (табл. 1). Дальнейшее увеличение концентрации добавки практически не меняет скорость процесса (табл. 1). При этом средняя степень полимеризации понижается во всем интервале температур (табл. 1).

Порядок реакции по ИЦРЦ при  $30^\circ\text{C}$  равен 0.2 (как и в случае ЦРЦ), а по пероксиду бензоила 0.4–0.5 (табл. 2). Учитывая, что влияние ИЦРЦ на скорость полимеризации неоднозначно, дальнейшую оценку величины констант скорости и энер-

**Таблица 1.** Полимеризация MMA в присутствии инициирующих систем ЦПЦ–пероксид бензоила и ИЦПЦ–пероксид бензоила при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	[ $\text{R}_2\text{ZrCl}_2 \times 10^3$ , моль/л]	[Пероксид бензоила] $\times 10^3$ , моль/л	$w_0 \times 10^3$ , моль/лмин	$P_\eta \times 10^{-3}$	Полидисперсность
$R = \text{C}_9\text{H}_7$ (ИЦПЦ)					
60	0	1.0	3.9	15.7	2.3
	0.25	1.0	4.4	11.4	2.6
	0.5	1.0	3.9	10.0	3.1
	1.0	1.0	3.8	7.9	2.7
	1.0	0.5	2.8	10.0	2.5
	1.0	1.0	3.8	7.9	2.7
	1.0	1.5	4.3	8.2	2.4
45	0	1.0	1.1	22.8	1.9
	0.25	1.0	1.2	13.1	4.1
	0.5	1.0	0.9	6.8	3.3
	1.0	1.0	1.0	3.2	2.4
	1.0	0.5	0.7	3.2	2.2
	1.0	1.0	1.0	3.2	2.4
	1.0	1.5	1.1	2.0	3.1
30	0	1.0	0.3	25.4	1.9
	0.25	1.0	0.1	6.8	2.7
	0.5	1.0	0.2	6.5	2.6
	1.0	1.0	0.2	3.7	2.5
	1.0	0.5	0.1	9.6	3.0
	1.0	1.0	0.2	3.7	2.5
	1.0	1.5	0.2	7.5	2.1
$R = \text{C}_5\text{H}_5$					
60	0.2	1.0	4.2	8.7	2.6
	0.5	1.0	4.8	9.4	2.1
	1.0	1.0	5.5	5.3	3.1
	1.0	0.2	3.2	3.9	—
	1.0	0.5	4.1	3.8	—
	1.0	0.75	5.6	—	—
	1.0	1.0	2.1	4.1	4.6
45	0.2	1.0	2.6	3.7	2.6
	0.5	1.0	3.1	3.7	2.4
	1.0	1.0	0.8	—	4.4
30	0.2	1.0	1.0	4.2	3.8
	0.5	1.0	1.2	4.7	3.1
	1.0	1.0	—	—	—

**Таблица 2.** Кинетические параметры полимеризации ММА в присутствии соединений циркония и пероксида бензола

Соединение	T, °C	Порядок реакции	$k_{\text{эф}} \times 10^2$	$E_a$ , кДж/моль
ЦРЦ	60	0.2	3.93	$25.7 \pm 0.5$
	45	0.2	2.07	
	30	0.2	1.56	
ПБ	60	0.4	—	$29.5 \pm 0.5$
	45	0.4	—	
	30	0.5	—	
ИЦРЦ	60	0	—	$29.5 \pm 0.5$
	45	0	—	
	30	0.2	—	
ПБ	60	0.4	0.66	
	45	0.5	0.33	
	30	0.5	0.23	

**Таблица 3.** Микроструктура ПММА, полученного в присутствии инициирующих систем ИЦРЦ–пероксид бензоила и ЦРЦ–пероксид бензоила (концентрация пероксида бензоила  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л)

Условия синтеза		Содержание триад, %		
T, °C	[ $R_2ZrCl_2$ ] × 10 <sup>3</sup> , моль/л	синдио-	гетеро-	изо-
$R = C_9H_7$ (ИЦРЦ)				
60	0	56.0	42.0	2.0
	0.25	61.6	33.4	5.0
	0.5	59.4	35.2	5.3
	1.0	58.3	36.1	5.7
45	0.25	65.6	32.3	2.2
	0.5	62.9	31.8	5.6
	1.0	65.1	31.7	3.3
$R = C_5H_5$ (ЦРЦ)				
60	0.2	64.5	35.5	—
	0.1	64.5	35.5	—
30	0.2	68.4	31.6	—

гии активации полимеризации проводили по зависимостям скорости от концентрации пероксида бензоила при разной температуре (табл. 2).

Полученные значения  $k_{\text{эф}}$  свидетельствуют о том, что в присутствии ИЦРЦ полимеризация протекает медленнее, чем в случае ЦРЦ, причем константы различаются в 6–7 раз (табл. 2). Энергия активации полимеризации, рассчитанная по значениям констант, также оказалась низкой –  $29.5 \pm 0.5$  кДж/моль. Следовательно, и в данном случае можно говорить о формировании инициирующей системы пероксид бензоила–соединение циркония.

О взаимодействии ЦРЦ с пероксидом бензоила свидетельствуют изменения в ИК-спектрах их смеси (рис. 1). В присутствии пероксида бензоила полоса поглощения с максимумом при  $464 \text{ cm}^{-1}$  смещается на  $6 \text{ cm}^{-1}$ , к тому же происходит изменение ее формы. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  эквимольных смесей ЦРЦ с  $\text{CDCl}_3$ , записанных после смешения компонентов и через 10, 20, 40, 60 мин, 6 и 24 ч, заметного смещения сигналов протонов групп  $C_5H_5^-$  и  $C_6H_5^-$  (из пероксида) не наблюдается. Отсутствие значительных изменений в спектрах может быть обусловлено удаленностью протонов данных групп от центров взаимодействия.

В присутствии соединений циркония увеличивается полидисперсность полимера (табл. 1). Это может быть связано с участием в полимеризации как свободных, так и комплексно связанных радикалов роста [22], образующихся по реакциям с комплексообразователем.

Комплексообразование ЦРЦ и MMA подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре ЦРЦ полоса валентных колебаний связи металл–арomaticеское кольцо ( $454\text{--}460 \text{ cm}^{-1}$ ) претерпевает существенные изменения после добавления эквимольного количества мономера: возникает интенсивный синглет при  $461 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 2). В спектре присутствует также полоса мономера, не связанного в комплекс. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  эквимольных смесей ЦРЦ с MMA в  $\text{CDCl}_3$ , записанных после смешения и через 10, 20, 40, 60 мин и 24 ч, сигнал протонов групп  $C_5H_5^-$  неизначительно (0.1 м.д.) смещается в область слабого поля. При этом на левом плече сигнала наблюдается перегиб, что указывает на появление неэквивалентности двух цикlopентадиеновых колец.

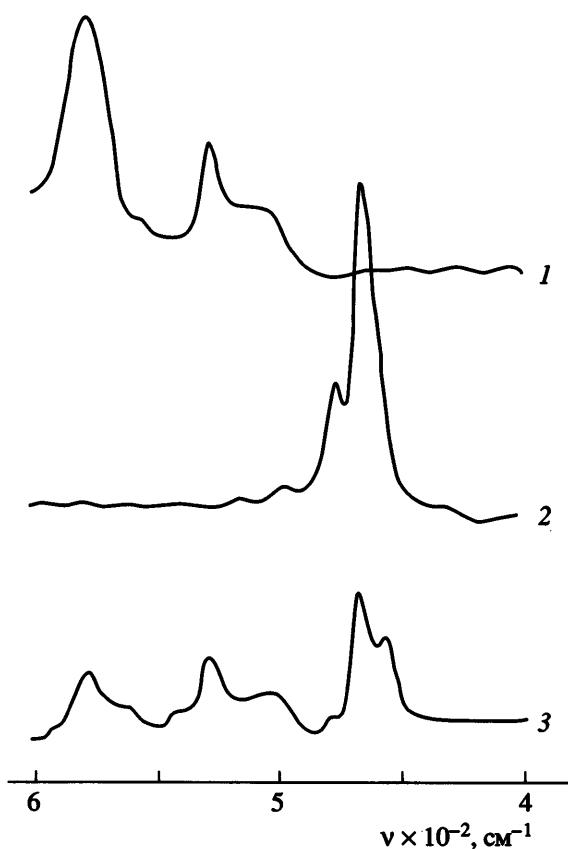


Рис. 1. ИК-спектры растворов  $1 \times 10^{-2}$  моль/л ПБ (1),  $1 \times 10^{-2}$  моль/л ЦРЦ (2) и их эквимольной смеси (3).  $T = 20^\circ\text{C}$ , растворитель  $\text{CCl}_4$ .

Сигналы протонов ММА (6.10 и 5.53 м.д., *цис*- и *транс*-протоны двойной связи соответственно; 3.73 м.д. группы  $\text{CH}_3\text{O}-$ ; 1.95 м.д. группы  $\text{CH}_3-$ ) совпадают с соответствующими сигналами протонов индивидуального мономера в отсутствие ЦРЦ.

Исходя из этого, можно предположить, что между атомом циркония и атомом кислорода карбонильной группы образуется координационная связь, наличие которой, по-видимому, сказывается на механизме присоединения мономера к растворенному макрорадикалу.

Строение органических радикалов ( $\text{C}_5\text{H}_5-$  и  $\text{C}_9\text{H}_7-$ ) цирконоценов, очевидно, влияет на взаимодействие с мономером и пероксидом бензоила, что может быть причиной различий кинетических параметров полимеризации в присутствии соединений циркония, содержащих разные лиганды.

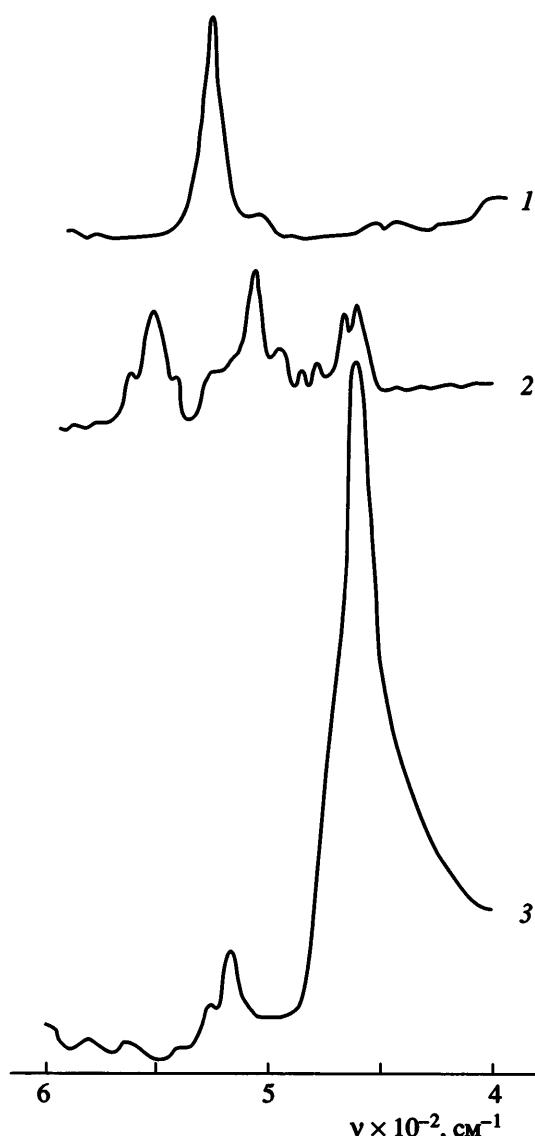


Рис. 2. ИК-спектры растворов  $1 \times 10^{-2}$  моль/л MMA (1),  $1 \times 10^{-2}$  моль/л ЦРЦ (2) и их эквимольной смеси (3).  $T = 20^\circ\text{C}$ , растворитель  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Исследование строения ПММА, полученного в присутствии металлоценов, показало возможность синтеза полимеров регулярной структуры в ходе радикальной полимеризации [23]. Соединения циркония не стали здесь исключением. Полимеры, синтезируемые в присутствии цирконоценов, имеют более высокое содержание синдиотактических фрагментов (65–70%) по сравнению с полимерами, полученными в отсутствие добавок (табл. 3), что связано с формированием (наряду со свободными) комплексно связанных радикалов, инициирующих полимеризацию [23]. При этом полимеры, синтезированные с использованием систе-

мы ИЦРЦ-пероксид бензоила, имеют заметное содержание фрагментов изострения, что вызвано, очевидно, образованием промежуточных интермедиатов металлоцена и радикала роста (табл. 3).

Таким образом, металлоценовые соединения циркония образуют активные инициирующие системы с пероксидным инициатором, а также взаимодействуют с мономером, влияя на процесс роста цепи. Однако строение органических радикалов цирконоценов по-разному оказывается на взаимодействии с мономером и пероксидом бензоила, что является причиной различий кинетических параметров полимеризации MMA и микроструктуры полученных полимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
2. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Телегина Е.В., Смирнов А.С., Неводчиков В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 482.
3. Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J. // Angew. Chem. 1980. B. 92. S. 396.
4. Mazurek B.B. Полифункциональность инициирующих систем с соединениями переходных металлов в процессах полимеризации. Л.: Наука, 1985.
5. Kaminsky W., Lenk S., Scholz V., Roesky H.W., Herzog A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7648.
6. Galli P., Cecchin G., Chadwick J.C., Del Duca D., Veccelio G. Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999.
7. Xu Guangxue // Macromolecules. 1998. V. 31. № 3. P. 586.
8. Maciejewski P.J.L., Bruce M.D., Waymouth R.M., Masood A., Lal T.K., Quan R.W., Behrend S.J. // Organometallics. 1997. V. 16. № 26. P. 5909.
9. Цветкова В.И. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1954.
10. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983.
11. Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 691.
12. Puzin Yu.I., Egorov A.E., Kraikin V.A. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 6. P. 1165.
13. Матковский П.Е. Радикальные стадии в реакциях комплексных металлорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2003.
14. Samuel E., Setton R. // J. Organomet. Chem. 1965. № 4. P. 156.
15. Гладышев Г.П. Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата: Наука, 1964.
16. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН ССР, 1963.
17. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1973.
18. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985.
19. Ferguson R.C. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1985. V. 6. № 1. P. 182.
20. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 206.
21. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 9. P. 1801.
22. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексорадикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
23. Пузин Ю.И., Прокудина Е.М., Юмагулова Р.Х., Муслюхов Р.Р., Колесов С.В. // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 1. С. 69.

**Effect of Dicyclopentadiene- and Diindenocenocene Dichlorides  
on Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate**

R. M. Islamova<sup>a</sup>, Yu. I. Puzin<sup>a, b</sup>, R. Kh. Yumagulova<sup>a</sup>, A. A. Fatykhov<sup>a</sup>,  
L. V. Parfenova<sup>c</sup>, U. M. Dzhemilev<sup>c</sup>, and Yu. B. Monakov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

<sup>b</sup> Ufa Oil Technical State University,  
ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Bashkortostan, Russia

<sup>c</sup> Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 141, Ufa, 450075 Bashkortostan, Russia

**Abstract**—The effect of zirconocene dichloride and its indene-containing derivative on the radical polymerization of methyl methacrylate initiated by benzoyl peroxide has been studied. The influence of the metalloenes on the kinetic parameters of the process and the average degree of polymerization has been established. Concentration and temperature dependences have been measured for the initial rate of reaction and the average degree of polymerization in relation to the content of the components in the systems. The microstructure of poly(methyl methacrylate) prepared in the presence of the used initiation systems has been determined.