

УДК 541.64:942.952.6:547.257.1

ВЛИЯНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ФЕРРОЦЕН-ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИД-ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА НА ПРОЦЕСС РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 2008 г. Р. М. Исламова, Г. Р. Садыкова, Ю. И. Пузин,
Л. В. Спирин, В. А. Крайкин, Ю. Б. Монаков

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

Поступила в редакцию 25.07.2007 г.

Принята в печать 28.11.2007 г.

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная трехкомпонентной системой ферроцен–цирконоцендихлорид–пероксид бензоила. Изучены кинетические закономерности процесса, взаимодействие между компонентами инициирующей системы и молекулярные характеристики полученных полимеров. При использовании трехкомпонентной инициирующей системы возрастает содержание синдиотактических фрагментов и термостойкость полимера по сравнению с продуктами полимеризации на одном пероксидном инициаторе.

Один из путей регулирования процесса радикальной полимеризации – разработка новых высокоэффективных инициирующих систем, способных генерировать радикалы при пониженных температурах [1].

Использование металлоорганических соединений в сочетании с традиционными радикальными инициаторами (например, пероксидами) открыло новые возможности контроля процесса радикальной полимеризации. В работах [2, 3] установлено, что начальной стадией взаимодействия пероксидов с металлоорганическими соединениями является образование комплекса донорно-акцепторного типа, который может распадаться с генерированием свободных радикалов либо обратимо диссоциировать на исходные компоненты. Направление распада и устойчивость комплексов определяются строением реагентов. На примере синтеза ПММА было показано, что ферроцен и цирконоцендихлорид (ЦРЦ) участвуют в реакциях комплексообразования с пероксидным инициатором, повышая скорость полимери-

зации и способствуя получению полимеров с улучшенными свойствами [4–7].

В данной работе исследована радикальная полимеризация ММА, инициированная трехкомпонентной системой ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила, интересной особенностью которой является наличие взаимного влияния металлоценов на кинетические параметры и молекулярные характеристики полученных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА (“Fluka Chemie GmbH”) дважды перегоняли в вакууме. Пероксид бензоила трехкратно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Ферроцен получали по методике [8] и очищали возгонкой. Чистоту ЦРЦ (“Fluka Chemie GmbH”) контролировали методом ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C.

Полимеризацию проводили в масце [9]; температуру в интервале 30–60°C поддерживали с точностью ±0.5°C.

Характеристическую вязкость бензольных растворов ПММА измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25 ± 0.5°C. Образцы полимеров для этого получали на начальных степенях превра-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00281-а и 07-03-12043-офи), а также Гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

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

Таблица 1. Начальная скорость полимеризации ММА и средняя степень полимеризации ПММА в присутствии различных инициирующих систем ($[ферроцен] = [ЦРЦ] = [пероксид бензоила] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л, конверсия 5%)

$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	Инициирующая система	$w_0 \times 10^3$, моль/(л мин)	$P_\eta^* \times 10^{-3}$
60	Пероксид бензоила	3.9	15.6
	ЦРЦ–пероксид бензоила	5.5	5.3
	Ферроцен–пероксид бензоила	39.8	1.2
	Ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила	23.0	0.4
45	Пероксид бензоила	1.1	22.8
	ЦРЦ–пероксид бензоила	3.1	3.7
	Ферроцен–пероксид бензоила	19.3	1.0
	Ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила	7.0	0.5
30	Пероксид бензоила	0.3	25.4
	ЦРЦ–пероксид бензоила	1.2	4.7
	Ферроцен–пероксид бензоила	7.5	2.1
	Ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила	4.4	0.3

* Средневязкостная степень полимеризации.

щения мономера (5%), дважды переосаждали из ацетона в метанол, сушили в вакууме до постоянной массы при 40°C. ММ рассчитывали из соотношения $[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 0.94 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.76$ [10].

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре "Shimadzu UV-3100". О протекании реакции судили по изменению спектров поглощения в интервале длины волн 300–700 нм. Пероксид бензоила в области 300–700 нм и ЦРЦ в области 400–700 нм не поглощают. В УФ-спектре ферроцина присутствуют полосы поглощения с максимумами при 325 нм ($\epsilon = 58.9$) и 440 нм ($\epsilon = 96.9$). Измерения проводили в аргоне при 25°C.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе АМ-300 фирмы "Bruker". Химические сдвиги ферроцина составляют 4.2 м.д., ЦРЦ – 6.5 м.д., пероксида бензоила – дублетный сигнал 8.1 м.д., триплетный сигнал 7.7 м.д., триплетный сигнал 7.6 м.д. Содержание синдиотактических последовательностей в ПММА определяли согласно [11]. Растворитель CDCl_3 , рабочая частота спектрометра ЯМР составляет 300 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Динамический ТГА проводили на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ на воздухе и в среде азота. Скорость нагревания 5 град/мин, навеска образца 100 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении полимеризации ММА в присутствии системы ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила обнаружено увеличение начальной скорости w_0 и существенное снижение средней степени полимеризации P_η во всем исследованном интервале температур (30–60°C) по сравнению с процессом, инициированным только пероксидом бензоила (табл. 1). При этом полимеризация идет медленнее, чем в присутствии двухкомпонентной системы ферроцен–пероксид, но значительно быстрее, чем в случае использования системы ЦРЦ–пероксид. Резкое уменьшение ММ полученных полимеров вызвано, очевидно, наличием передачи цепи на введенные добавки или продукты их реакций.

Исследование полимеризации, инициированной системой ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила, до глубоких степеней превращения показало,

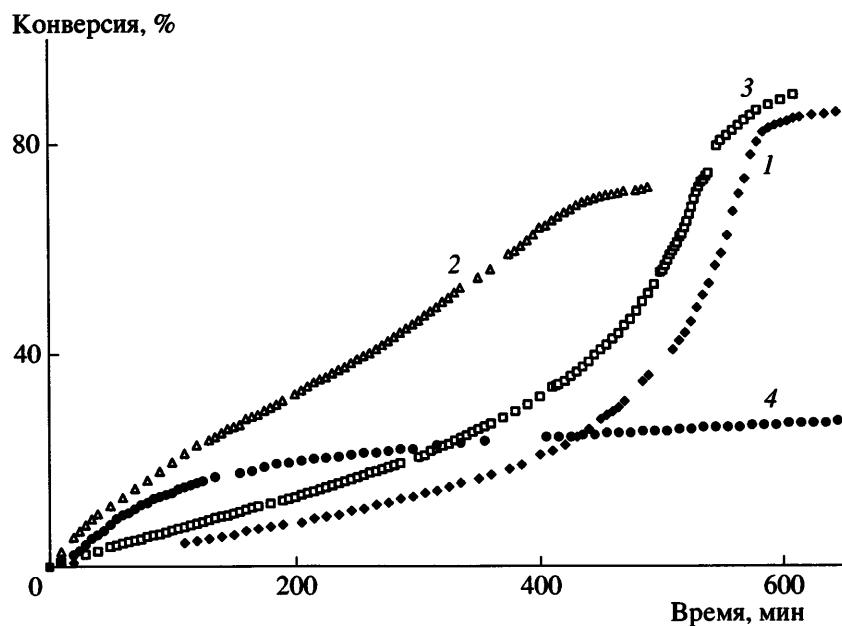


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА, инициированной пероксидом бензоила (1), системой ферроцен–пероксид бензоила (2), ЦРЦ–пероксид бензоила (3), ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила (4). [Ферроцен] = [ЦРЦ] = [пероксид бензоила] = 1×10^{-3} моль/л. $T = 60^\circ\text{C}$.

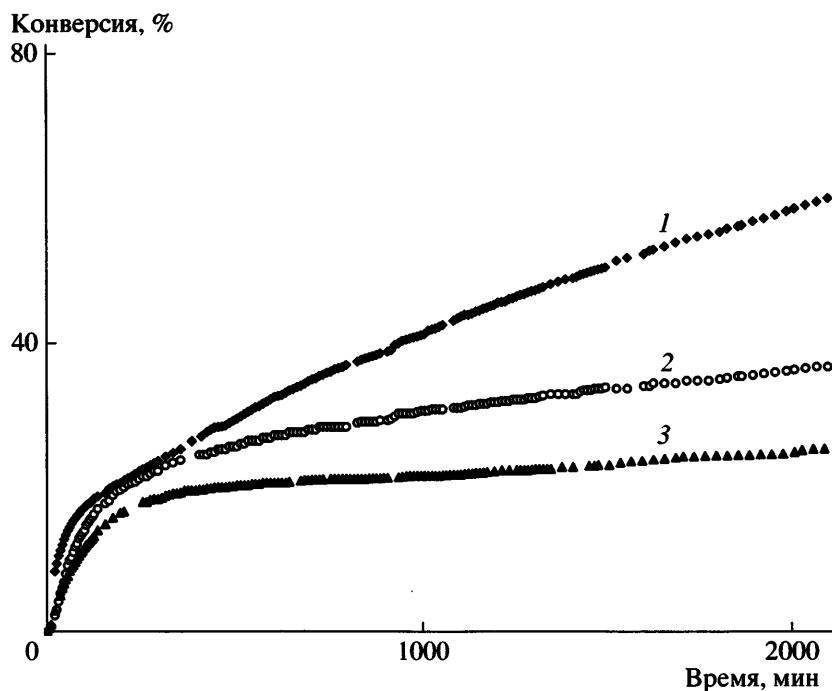


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА, инициированной системой ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила. Соотношение компонентов [ферроцен] : [ЦРЦ] : [пероксид бензоила] = 3 : 1 : 1 (1), 1 : 1 : 1 (2) и 1 : 3 : 1 (3). $T = 60^\circ\text{C}$.

что максимальная конверсия, которую удается достичь при эквимольном соотношении компонентов, не превышает 30% (рис. 1). Увеличение

концентрации ферроцина позволяет повысить общую скорость полимеризации. При этом конверсия линейно нарастает со временем (рис. 2).

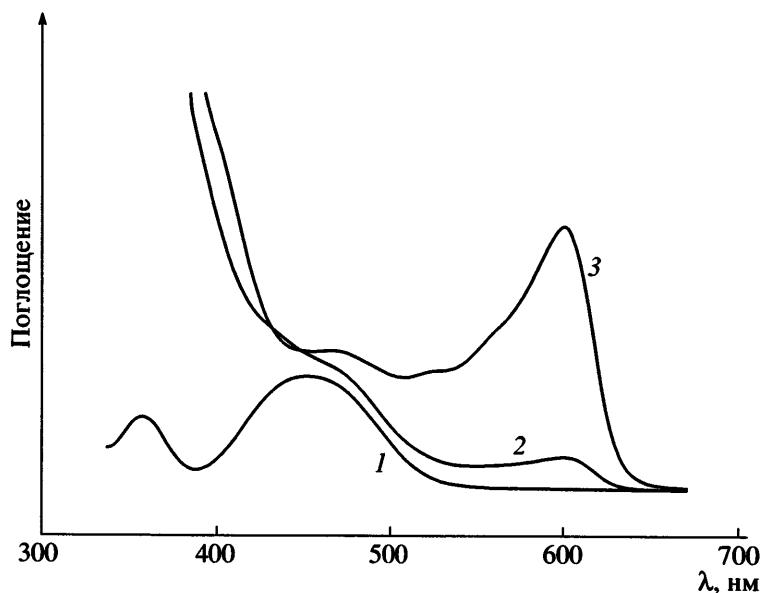


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов ферроцена (1), эквимольной смеси ферроцен–пероксид бензоила (2), эквимольной смеси ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила (3). Растворитель – этанол. [Ферроцен] = [ЦРЦ] = [пероксид бензоила] = 1×10^{-3} моль/л. Измерения проводили при $T = 25^\circ\text{C}$, среда – аргон.

Повышение содержания ЦРЦ в системе, напротив, приводит к замедлению процесса (рис. 2). Следует отметить, что в трехкомпонентной системе ЦРЦ проявляет свойства слабого ингибитора, замедляющего полимеризацию, тогда как в двухкомпонентной системе ЦРЦ–пероксид бензоила он ускоряет процесс, катализируя распад пероксидного инициатора (рис. 1) [6]. Такое поведение ЦРЦ может быть обусловлено различным строением комплексов, образующихся в результате координации добавок в случае двух- и трехкомпонентных инициирующих систем.

Изучение взаимодействия компонентов системы ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила проводили с помощью спектроскопии УФ- и ЯМР ^1H . Обнаружено, что в УФ-спектре эквимольной смеси ферроцена, ЦРЦ и пероксида бензоила в этаноле, как и в случае системы ферроцен–пероксид (рис. 3), появляется новая полоса поглощения с максимумом при 617 нм. При этом изменяется форма спектра, увеличивается интенсивность полосы комплекса с переносом заряда, которая затем снижается, достигая постоянного значения, в отличие от раствора ферроцен–пероксид, в котором максимум поглощения при 617 нм (как и зеленое окрашивание раствора) исчезает уже через 1.5–2 ч (в среде аргона). Это может указывать на

то, что ЦРЦ оказывает стабилизирующее влияние на образующийся комплекс ферроцен–пероксид. Наряду с появлением полосы переноса заряда в УФ-спектре раствора ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила происходит смещение и изменение интенсивности полос поглощения ферроцена при 440 и 325 нм, что является еще одним подтверждением наличия координации между введенными добавками. При смешении компонентов тройной системы в гептане в спектре также присутствует полоса переноса заряда при 617 нм (меньшей интенсивности, чем в этаноле), тогда как в растворе ферроцен–пероксид ее не наблюдается. Очевидно, координация компонентов исследуемой системы в полярном растворителе происходит легче, что согласуется с известными данными [12].

На основании полученных результатов можно предположить, что на первой стадии в трехкомпонентной инициирующей системе образуется комплекс с переносом заряда между ферроценом и пероксидом бензоила, который вследствие быстро протекающего одноэлектронного переноса может разрушаться до бензоатного радикала PhCOO^\cdot , бензоат-аниона PhCOO^- и катион-радикала ферроцения $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{+ \cdot}$ [13]. Однако за счет присутствия ЦРЦ малоустойчивый ком-

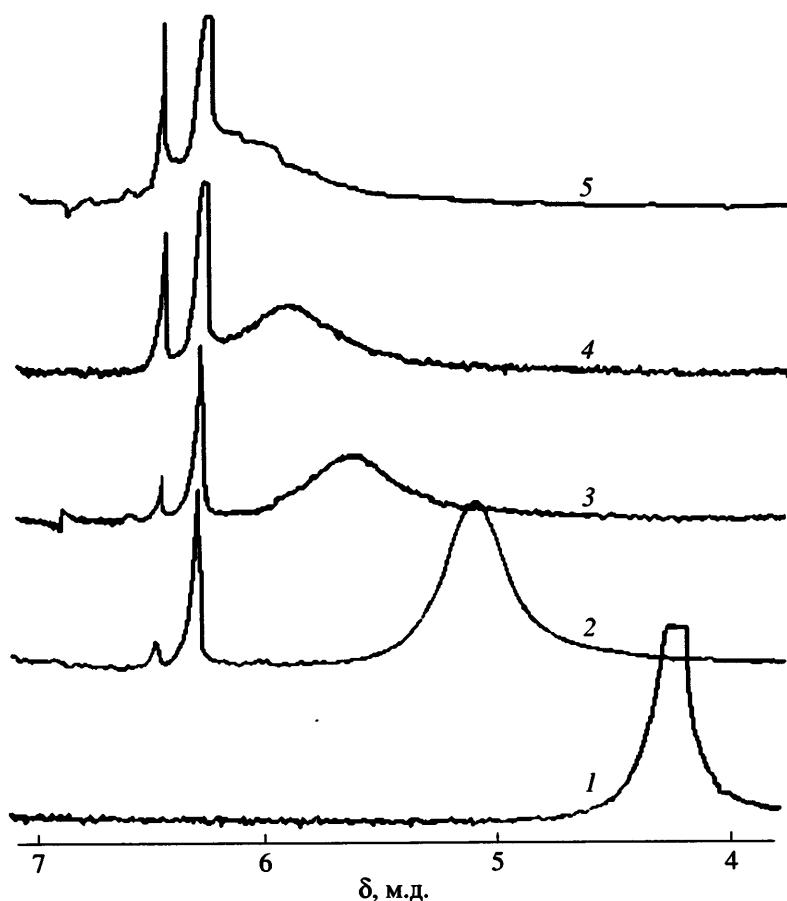


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H смеси ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила. Соотношение компонентов [ферроцен] : [пероксид бензоила] : [ЦРЦ] = 10 : 1 : 0 (1), 10 : 1 : 0.2 (2), 10 : 1 : 0.4 (3), 10 : 1 : 0.8 (4) и 10 : 1 : 1 (5). Растворитель – CDCl_3 , $T = 25^\circ\text{C}$.

плекс ферроцен–пероксид стабилизируется и формируется тройной комплекс [ферроцен…пероксид…ЦРЦ]. Такое предположение в свою очередь подтверждают данные спектроскопии ЯМР ^1H . При смешении ферроцина и ЦРЦ в эквимольном соотношении в CDCl_3 обнаружено, что величины хим. сдвигов остаются без изменения. Добавление пероксида бензоила в данный раствор приводит к более сильному уширению и смещению сигналов протонов циклопентадиенильных колец ферроцина (до 2.0 м.д.), чем в случае системы ферроцен–пероксид (0.3 м.д.). При этом сигнал протонов ЦРЦ (6.5 м.д.) не меняется. Кроме того, в спектрах появляется новая линия с хим. сдвигом 6.3 м.д., которая относится, очевидно, к протонам ЦРЦ тройного комплекса [ферроцен…пероксид…ЦРЦ]. При добавлении ЦРЦ в раствор ферроцен–пероксид бензоила наблюдается такое же сильное уширение и смещение сиг-

налов протонов ферроцина (рис. 4). Аналогичные эффекты происходят и при использовании в качестве растворителя C_6D_6 .

Исследование микроструктуры полимеров, полученных в присутствии трехкомпонентной инициирующей системы ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила, показало, что содержание синдиотактических фрагментов в ПММА увеличивается на ~5–7% по сравнению с образцами, синтезированными на основе только пероксидного инициатора (табл. 2). Повышение стереорегулярности полимеров свидетельствует о том, что введенные добавки влияют на стадию роста цепи, делая присоединение мономера более стереоспецифичным за счет координации с растущим макрорадикалом.

С повышением стереорегулярности полимеров увеличивается и их термостойкость. Так, тем-

Таблица 2. Микроструктура ПММА, полученного в присутствии трехкомпонентной инициирующей системы ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила при различной температуре синтеза ([пероксид бензоила] = 1.0×10^{-3} моль/л)

$T_{\text{синтеза}}$, °C	[Ферроцен] × 10 ³ , моль/л	[ЦРЦ] × 10 ³ , моль/л	Содержание триад, %		
			синдио-	гетеро-	изо-
60	0	0	56	42	2
	1.0	0	65	35	—
	0	1.0	64	36	—
	1.0	1.0	63	33	4
45	0	0	62	36	2
	0.5	1.0	67	31	2
	1.0	1.0	66	31	3
30	0	0	65	33	2
	0.5	1.0	68	30	2
	1.0	1.0	69	29	2

Таблица 3. Температура начала разложения ПММА, полученного в присутствии инициирующей системы ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила при различной температуре синтеза ([пероксид бензоила] = 1×10^{-3} моль/л)

$T_{\text{синтеза}}$, °C	[Ферроцен] × 10 ³ , моль/л	[ЦРЦ] × 10 ³ , моль/л	$T_{\text{n.p.}}$, °C
60	0	0	224
	1.0	0	257
	0.25	1.0	266
	0.5	1.0	269
	1.0	1.0	262
	1.0	0.25	263
	1.0	0.5	260
	0	0	227
	1.0	0	235
	0.5	1.0	260
45	1.0	1.0	257
	1.0	0.25	263
	1.0	0.5	260
	0	0	227
	1.0	0	235
	0.5	1.0	260
30	1.0	1.0	257
	1.0	0.25	263
	1.0	0.5	261
	0	0	234
	0.25	1.0	270
	0.5	1.0	268
	1.0	0.25	264

тература начала разложения $T_{\text{n.p.}}$, синтезированного на тройной системе ПММА, больше в среднем на 10–20°C по сравнению с полимерами, полученными в присутствии двухкомпонентной системы ферроцен–пероксид бензоила, и на 30–40°C больше, чем в случае использования в качестве инициатора только пероксид бензоила (табл. 3). При этом термостойкость полимеров с увеличением концентрации металлоценов в системе ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила меняется, однако определенной закономерности установить не удается (табл. 3). По аналогии с системой ферроцен–пероксид бензоила можно предположить, что повышение термостойкости полимера вызвано формированием более стабильных фрагментов ферроцена и ЦРЦ на концах полимерной цепи [7].

Таким образом, добавление ферроцена и ЦРЦ при полимеризации MMA в присутствии пероксида бензоила приводит к формированию относительно устойчивого тройного комплекса [ферроцен–пероксид–ЦРЦ], который влияет на кинетические параметры процесса и свойства получаемых полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Матковский П.Е. Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2003.
- Додонов В.А., Морозов О.С., Гришин Д.Ф., Лютий Е.Г., Вышинский Н.Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1123.
- Миловская Е.Б. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 5. С. 881.
- Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 691.
- Прокудина Е.М. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Инт орган. химии Уфимского научного центра РАН, 2004.
- Исламова Р.М., Лузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Парфенов Л.В., Джемилев У.М., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1101.

7. Крайкин В.А., Ионова И.А., Лузин Ю.И., Юмагурова Р.Х., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1569.
8. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974.
9. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. М.: Наука, 1974.
10. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию полимеров. М.: Наука, 1978.
11. Ferguson R.C. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1985. V. 6. № 1. P. 182.
12. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967.
13. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Железо-органические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983.

Effect of a Three-Component Initiation System Ferrocene–Zirconocene Dichloride–Benzoyl Peroxide on the Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

**R. M. Islamova, G. R. Sadykova, Yu. I. Puzin,
L. V. Spirikhin, V. A. Kraikin, and Yu. B. Monakov**

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

e-mail: monakov@anrb.ru

Abstract—The free-radical polymerization of methyl methacrylate initiated by the three-component system ferrocene–zirconocene dichloride–benzoyl peroxide has been studied. The kinetic features of the process, the interaction between components of the initiation system, and the molecular characteristics of the polymers have been investigated. In the case of the three-component initiation system, the content of syndiotactic fragments grows and the thermal stability of the polymers is improved compared to the products of polymerization carried out in the presence of solely peroxide initiator.

Сдано в набор 10.01.2008 г.

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Подписано к печати 24.03.2008 г.

Усл. кр.-отт. 5.9 тыс.

Тираж 242 экз.

Зак. 119

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Уч.-изд. л. 24.0

Бум. л. 12.0

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6