

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 9, с. 1704–1709

УДК 541.64:547(256.2+254.7+39)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ЦИГЛЕРА–НАТТА $\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-AlEt}_2\text{Br}$ И $\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-ZnEt}_2^1$

© 2008 г. L. Ravikumar, R. Thevi

Department of Chemistry, C.B.M. College
Coimbatore – 641 042, India

Поступила в редакцию 24.05.2007 г.
Принята в печать 15.04.2008 г.

Осуществлена полимеризация метилметакрилата на инициирующих системах Циглера–Натта: $\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-AlEt}_2\text{Br}$, $\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-ZnEt}_2$ в гомогенных условиях в бензоле при 40°С. Скорость полимеризации характеризуется первым порядком по мономеру для обеих катализитических систем, а значения суммарных энергий активации составляют 58.6 и 53.6 кДж/моль соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее катализаторы Циглера–Натта на основе переходных металлов широко использовали для полимеризации олефинов, но, как правило, они не способны инициировать полимеризацию акрилатов. Однако переходные металлы от V до X групп периодической системы способны вести полимеризацию некоторых полярных мономеров в присутствии триалкилалюминиевых соединений [1–7]. Так, соединения переходных металлов (Co, Mn и Cr), активированные алкилами алюминия и цинка, используют для полимеризации метилметакрилата [8–10]. В отличие от упомянутых выше комплексов в литературе представлено лишь несколько работ, посвященных активным Fe-содержащим катализаторам для полимеризации полярных виниловых мономеров [11, 12]. Недавно Li с соавторами [13] представили данные о том, что пиридин–бисиминовые комплексы железа(II), активированные алюминийорганическими соединениями, демонстрируют высокую катали-

тическую активность при полимеризации MMA с образованием в мягких условиях синдиотактического ПММА. В случае полиметаллических катализитических систем $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ повышенные каталитическая активность и стереоспецифичность при полимеризации стирола проявляются при добавлении $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ [14]. Aouak и другие [15] использовали системы $\text{Fe}(\text{RCOO})/\text{AlEt}_2$ для полимеризации монозамещенных алкиновых мономеров. В настоящей работе для полимеризации метилметакрилата в гомогенной фазе предложен катализатор $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ в сочетании с AlEt_2Br и ZnEt_2 , позволяющий получать синдиотактические полимеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Бензол отмывали концентрированной серной кислотой, водой и сушили в присутствии безводного хлорида кальция, затем выдерживали над натриевой стружкой в течение 6 ч, перегоняли и хранили над натриевой проволокой.

Метилметакрилат “Aldrich” очищали от ингибиторов отмыванием 5%-ным водным раствором

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Комиссии по распределению грантов университетам Индии (грант F. MPR-762/05 link no: 1762).

E-mail: ravikumarcbm@rediffmail.com (Ravikumar Lingam).

щелочи, водой, осушали безводным хлоридом кальция и перегоняли при пониженном давлении в атмосфере азота.

Ацетилацетонат железа(III) готовили в соответствии с известными методиками [16] и перекристаллизовывали из смеси бензол–петролейный эфир.

Диэтилалюминийбромид [17] и диэтилцинк [18] получали взаимодействием этилбромида с Al–Mg-стружкой, а также этилбромида и этилиодида с Zn–Cu соответственно. После двукратной перегонки при пониженном давлении алкилы металлов были достаточно чистыми для полимеризации. Растворы алкилов металлов готовили с использованием бензола.

Методика полимеризации

Такие операции, как приготовление катализатора, добавление мономеров и т.д., проводили в сухом сосуде, который непрерывно продували сухим, освобожденным от кислорода азотом. Полимеризацию проводили в специальной колбе Эрленмейера объемом 50 мл. К определенному объему бензола добавляли растворы ацетилацетоната железа и алкилов металлов. После необходимого времени выдержки добавляли метилметакрилат. После этого колбу герметично закрывали и терmostатировали при $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$. После определенного времени реакции реакционную смесь переливали в подкисленный метанол, перемешивали и оставляли в холодильнике на ночь.

Осажденный полимер отфильтровывали, отмывали метанолом и сушили в вакууме до постоянной массы. Кинетические расчеты проводили по стандартным гравиметрическим методикам.

Методы исследования

Для проведения спектральных исследований полимеры заново переосаждали из бензола смесью ацетона с этанолом, а затем высушивали. Наличие триад в составе полимера определяли с помощью отношений площадей сигналов α -метильных протонов на спектре ЯМР ^1H , зарегистрированном на спектрометре “Varian XL-300” в CDCl_3 . Значения ММ, как и молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) определяли методом ГПХ с использованием в качестве внутреннего стандарта раствора стирола в толуоле.

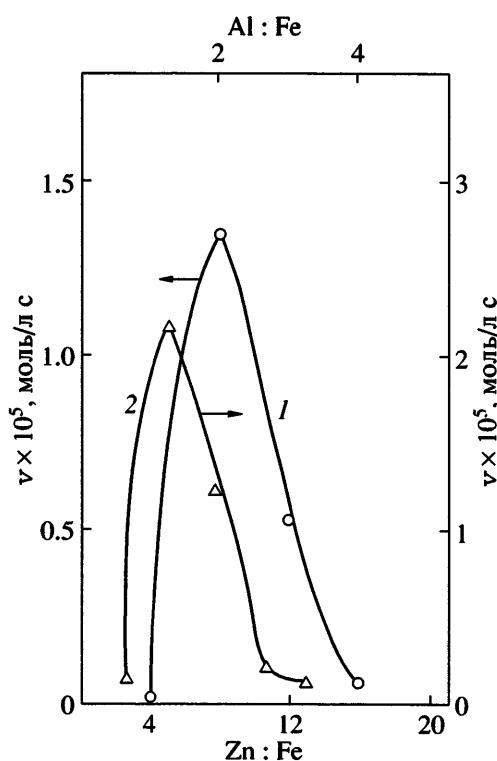


Рис. 1. Влияние соотношений Zn : Fe (1) и Al : Fe (2) на скорость полимеризации MMA. $[\text{Fe}(\text{AcAc})_3] = 6.25 \times 10^{-3}$ (1) и 0.0375 моль/л (2). $[\text{MMA}] = 2.0$ моль/л, $T = 40^\circ\text{C}$, время полимеризации 3 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали, что ацетилацетонат железа полностью инертен по отношению к MMA. Введение ацетилацетоната железа(III) в раствор бензола с последующим добавлением AlEt_2Br или ZnEt_2 меняло темный цвет на светло-розовый, при этом твердые образования не появлялись, что свидетельствует о гомогенности каталитической системы.

Выход полимера, каталитическая активность и ММ существенно зависели от параметров протекания реакции полимеризации MMA. Как показано на рис. 1, изменение мольного соотношения органометаллического соединения к соединению Fe сильно влияет на полимеризацию MMA. Выход полимера сначала увеличивается, а затем уменьшается по мере роста соотношений Al : Fe и Zn : Fe. В случае каталитических систем $\text{Fe}(\text{AcAc})_3/\text{AlEt}_2\text{Br}$ и $\text{Fe}(\text{AcAc})_3/\text{ZnEt}_2$ наибольший выход ПММА наблюдался при соотношениях Al : Fe и Zn : Fe ~1.3 и 8.0 соответственно. При от-

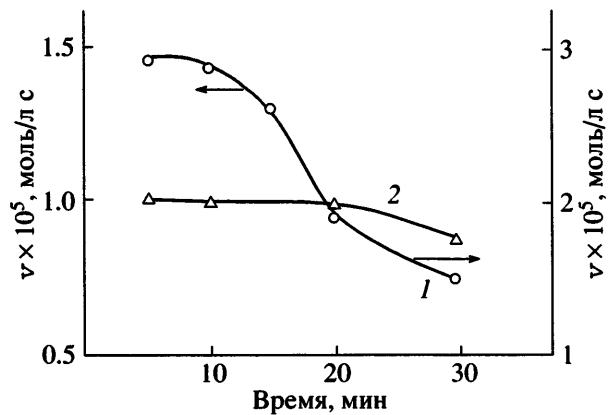


Рис. 2. Влияние времени выдержки катализитической системы на скорость полимеризации MMA. 1: $[ZnEt_2] = 0.05$ моль/л, $[Fe(AcAc)_3] = 6.25 \times 10^{-3}$ моль/л, 2: $[AlEt_2Br] = 0.05$ моль/л.

клонении от оптимальных соотношений дальнейшее повышение концентрации алкилов металлов, по-видимому, приводит к формированию менее активных комплексов Fe^{2+} [19].

При прочих равных условиях время выдержки катализатора увеличивали вплоть до 30 мин (рис. 2). Было обнаружено, что конверсия уменьшалась по мере возрастания продолжительности выдержки катализатора, и время выдержки, равное 5 мин, было выбрано для дальнейшего изучения кинетики. Для обеих катализитических систем средняя скорость полимеризации имеет первый порядок по концентрации MMA (рис. 3). Порядок реакции по $[Fe(AcAc)_3]$, активированному алкилами и алюминия, и цинка, оказался величиной дробного порядка (рис. 4). Для гомогенной полимеризации MMA наблюдали как первый, так и половинный порядок полимеризации на катализаторах на основе переходных металлов, таких как Co или Mn [8, 10].

Уменьшение скорости полимеризации по мере выдержки компонентов катализатора и дробный порядок по $[Fe(AcAc)_3]$ можно объяснить более низкой окисляющей способностью Fe по сравнению с Co. Относительная простота формирования комплексов Fe^{2+} с алкилами металлов, которые менее активны при полимеризации, приводит к понижению скорости процесса по мере выдержки компонентов катализатора. Полные энергии активации, рассчитанные по зависимостям Аррениуса, для катализитических систем $ZnEt_2/Fe(AcAc)_3$ и

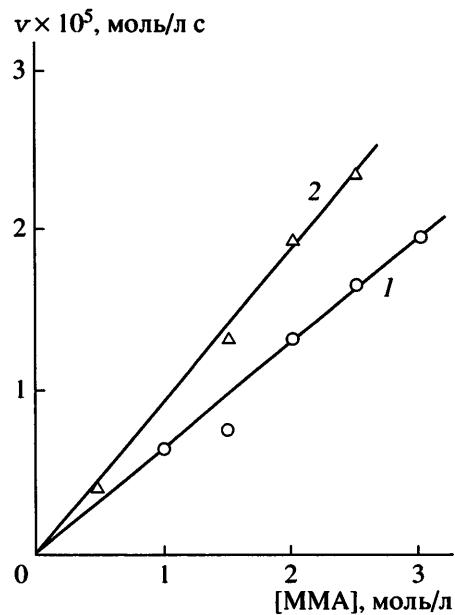


Рис. 3. Влияние концентрации мономера на скорость полимеризации MMA. Zn : Fe = 8 (1), Al : Fe = 1.3 (2). $T = 40^\circ C$, время полимеризации 3 ч, время выдержки катализатора 5 мин.

$AlEt_2Br/Fe(AcAc)_3$ оказались равными 58.6 и 53.6 кДж/моль (рис. 5).

Радикальный механизм изучаемого процесса подтверждает тот факт, что добавление 5×10^{-3} моль/л гидрохинона в гомогенных условиях эффективно ингибирует полимеризацию. Свободорадикальный и ионный механизмы полимеризации MMA можно определить по микрострук-

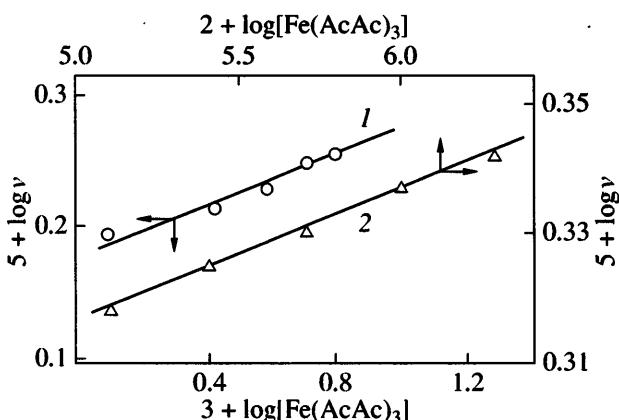


Рис. 4. Влияние концентрации катализатора на скорость полимеризации MMA в присутствии 0.05 моль/л $ZnEt_2$ (1) и $AlEt_2Br$ (2). $T = 40^\circ C$, $[MMA] = 2$ моль/л, время полимеризации 3 ч, время выдержки катализатора 5 мин, угловой коэффициент 0.01 (1) и 0.2 (2).

Таблица 1. Результаты ЯМР ^1H образцов ПММА

Образец, №	Инициатор полимеризации	Тактичность			σ	$P_{m/r} + P_{r/m}$
		mm	mr	rr		
1	Fe(AcAc) ₃ -ZnEt ₂ (Zn : Fe = 8.0)	4.8	34.0	61.2	0.20	1.0
2	Fe(AcAc) ₃ -AlEt ₂ Br (Al : Fe = 1.3)	5.0	42.5	52.5	0.28	1.09
3	Fe(AcAc) ₃ -ZnEt ₂ (Zn : Fe = 12.0)	7.1	33.9	59.1	0.23	0.92
4	Fe(AcAc) ₃ -AlEt ₂ Br (Al : Fe = 2.0)	6.3	35.7	58.0	0.24	0.98
5	Перекись бензоила [10]	4.4	33.7	61.9	0.27	1.00

Примечание. [ММА] = 2.0 моль/л, температура 40°C, время полимеризации 3 ч, время выдержки 5 мин.

Таблица 2. Некоторые характеристики ПММА

Образец, №	Условия полимеризации	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	Перекись бензоила, бензол, 40°C	24.0	24.6
2	Fe(AcAc) ₃ -ZnEt ₂ (Zn : Fe = 8), бензол, 40°C	24.8	34.7
3	Fe(AcAc) ₃ -AlEt ₂ Br (Al : Fe = 1.33), бензол, 40°C	29.5	35.6
4	Fe(AcAc) ₃ -AlEt ₂ Br-TEMPO (Al : Fe = 1.3), бензол, 60°C [TEMPO] = 2.5×10^{-3} моль/л	8.5	1.4
5	Fe(AcAc) ₃ -AlEt ₂ Br-TEMPO (Al : Fe = 1.3), бензол, 80°C [TEMPO] = 2.5×10^{-3} моль/л	7.0	1.4

туре образующихся макромолекул методом ЯМР-анализа. В табл. 1 представлено содержание α -метильных групп в триадах структур ПММА, рассчитанное из данных спектра ЯМР ^1H образцов полимеров (рис. 6). Наибольшая величина степени синдиотактичности ПММА, полученного на описываемой катализитической системе, совпадает со значением этой величины для ПММА, синтезированного под влиянием перекиси бензоила в аналогичных условиях, а статистические величины $P_{m/r} + P_{r/m}$ и σ подтверждают участие радикалов при полимеризации. Liu с соавторами показали [13], что при использовании метилалюмоксана в качестве сокатализатора тактичность ПММА зависела от соотношения Al : Fe; если же сокатализатором служили триэтилалюминий или триизобутилалюминий с комплексами пиридин-бисимин железа, тактичность ПММА не зависела от соотношения Al : Fe.

Данные табл. 1 показывают, что при использовании Fe(AcAc)₃ для полимеризации ММА тактичность ПММА не зависит от соотношения Al : Fe и Zn : Fe.

Значения M_w и M_w/M_n для ПММА, полученного на описываемой катализитической системе и трехкомпонентной системе AlEt₂Br/Fe(AcAc)₃/TEMPO,

представлены в табл. 2. Различные виды добавок применяли совместно с катализаторами циглеровского типа для полимеризации стирола для повышения каталитической активности и молекулярной массы [14]. Данные табл. 2 ясно показывают, что добавление третьего компонента TEMPO к катализитической системе AlEt₂Br/Fe(AcAc)₃ поз-

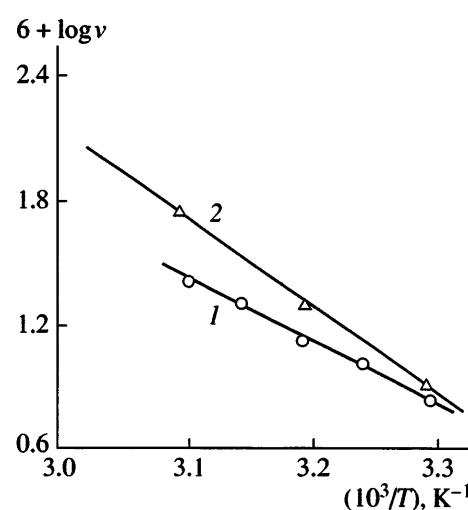


Рис. 5. К определению энергии активации катализитических систем ZnEt₂-Fe(AcAc)₃ (1) и AlEt₂Br-Fe(AcAc)₃ (2). Zn : Fe = 8 (1), Al : Fe = 1.3 (2). [ММА] = 2 моль/л, время полимеризации 3 ч, время выдержки катализатора 5 мин.

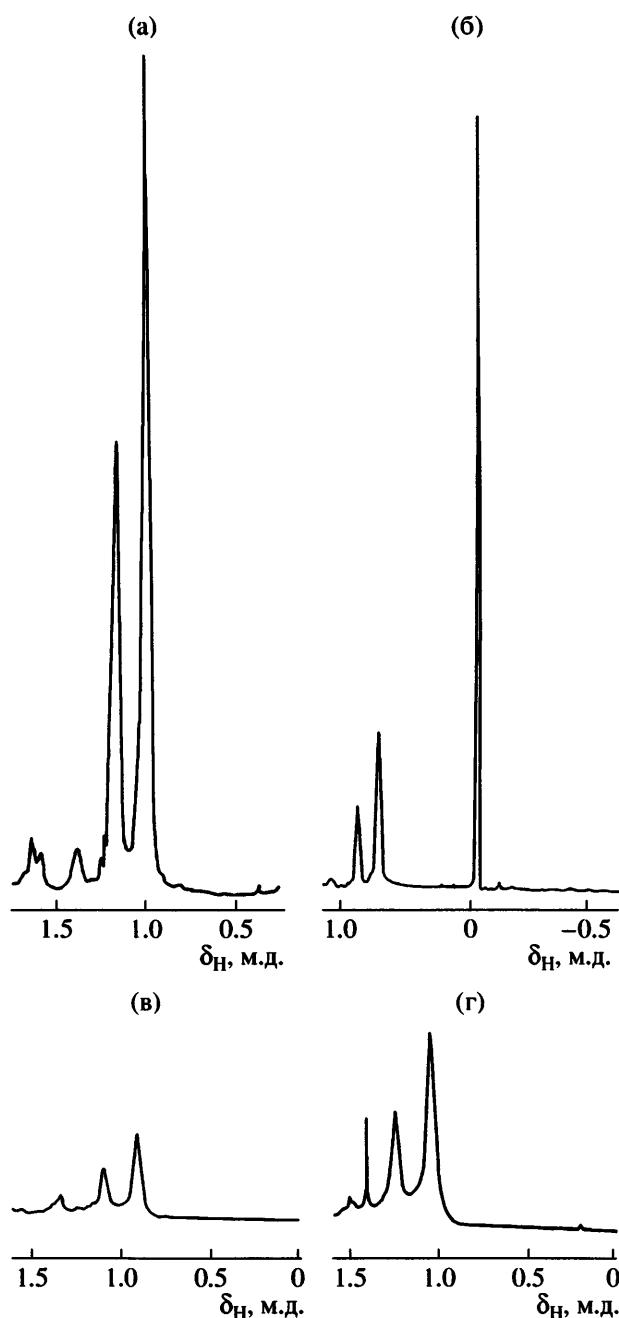


Рис. 6. Спектры ЯМР ^1H образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г) (табл. 1). Частота 300 (а, б) и 270 МГц (в, г).

воляет лучше контролировать M_w/M_n . ТЕМПО, выступающий в качестве посредника полимеризации, обладает рядом ограничений, среди которых – его неспособность полимеризовать какие-либо другие мономеры, кроме стирольных [20], и необходимость проводить процесс при повышенной температуре ($>100^\circ\text{C}$) [21]. Однако в катализитической системе ТЕМПО/A₁Et₂Br/Fe(AcAc)₃ он

активен при полимеризации полярных виниловых мономеров в мягких условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ацетилацетонат железа(III), активированный алюминийорганическими и цинкорганическими соединениями, активен при полимеризации ММА и позволяет получать синдиотактический ПММА. Тактичность ПММА не зависит от соотношений Al : Fe и Zn : Fe. Узкое молекулярно-массовое распределение достигается при добавлении третьего компонента – ТЕМПО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsu T., Nishikawa Y., Watanabe S. // Makromol. Chem. 1968. B. 115. S. 278.
2. Otsu T., Nishikawa Y., Minamii N. // J. Makromol. Sci., Chem. 1968. V. 2. P. 905.
3. Nishikawa Y., Otsu T. // Makromol. Chem. 1969. B. 128. S. 276.
4. Yamamoto A., Shimizu T., Ikeda S. // Makromol. Chem. 1970. B. 136. S. 297.
5. Dixit S.S., Deshpande A.B., Anand L.C., Kapur S.L. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. P. 1973.
6. Deshpande A.B., Kale S.M., Kapur S.L. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. P. 195.
7. Kormiya S., Yamamoto A., Ikeda S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975. V. 48. P. 101.
8. Ravikumar L., Ramarajan K., Venkatarao K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. P. 2113.
9. Ravikumar L., Ramarajan K., Venkatarao K. // Ind. J. Chem. 1996. V. 353. P. 739.
10. Ravikumar L., Ramarajan K. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 3–4. P. 509.
11. Yamamoto T., Yananiti A., Ikeda S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972. V. 45. P. 1104.
12. Yamamoto T., Yananiti A., Ikeda S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975. V. 48. P. 101.
13. Liu J.Y., Zheug Y., Li S. // Polymer. 2004. V. 45. P. 2297.
14. Sin Q., Fan Y., Liao S., Liu J., Wan F., Xu J. // Polymer. 2001. V. 42. P. 4087.
15. Petit A., Moulay S., Aouak T. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 953.
16. Charles R.G., Dawlikowshi M.A. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 440.

17. Brauer G. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*. 1963. V. 1.
18. Noller C.R. *Organic Synthesis: Collective*. New York: Wiley, 1943. V. 2.
19. Boor J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1965. V. 3. P. 995.
20. Cameron N.R., Bacon C.A., Reid A.J. *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski*. Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 854. Washington, 2003. P. 453.
21. Chung T.C., Hong H. *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization/Ed. by K. Matyjaszewski*. Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 854. Washington, 2003. P. 482.

**Polymerization of Methyl Methacrylate
by Ziegler–Natta Type Catalyst Systems:
 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{—AlEt}_2\text{Br}$ and $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{—ZnEt}_2$**

L. Ravikumar and R. Thevi

*Department of Chemistry, C.B.M. College,
Coimbatore, 641 042 India
e-mail: ravikumarcbm@rediffmail.com*

Abstract—The polymerization of methyl methacrylate was carried out with the following Ziegler–Natta type initiating systems: $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{—AlEt}_2\text{Br}$, $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{—ZnEt}_2$ (acac = acetyl acetonate). Both the catalyst systems are active under homogeneous conditions in benzene at 40°C for methyl methacrylate polymerization. The polymerization kinetics suggests that the average rate of polymerization was first order with respect to [monomer] for both the catalyst systems, and the overall activation energies were found to be 14.0 and 12.8 kcal mol⁻¹.