

УДК 547.57:541.128:541.65:547.31

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РАДИКАЛЬНО ИНИЦИИРУЕМОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТОВ

© 2019 г. Н. Н. Сигаева¹, *, Р. Р. Галимуллин¹, Е. А. Глухов¹, Л. В. Спирихин¹, С. В. Колесов¹

¹ФГБУН Уфимский институт химии РАН, просп. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

*E-mail: gip@anrb.ru

Поступила в редакцию 06.07.2018 г.

После доработки 29.01.2019 г.

Принята к публикации 29.01.2019 г.

В работе приводятся данные о влиянии металлокомплексов железа: ферроцена, дикарбонил димера циклопентадиенил железа на гомо- и сополимеризацию метилметакрилата и бутилметакрилата, инициированных пероксидом бензоила. Показано, что в присутствии металлокомплексов изменяется вид кинетических зависимостей, составы сополимеров и исходных смесей мономеров практически совпадают, т.е. образуется сополимер азеотропного состава. Значения констант сополимеризации близки единице. Присутствие металлоценов оказывает влияние на микроструктуру сополимеров и их молекулярно-массовые характеристики. Эти изменения объясняются образованием макромолекул как с участием свободных радикалов, так и формирующихся в присутствии металлокомплексов координационных активных центров.

Ключевые слова: металлоцены, микроструктура, механизм реакции, сополимеризация

DOI: 10.1134/S0453881119030146

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивные исследования, проводящиеся во всем мире в течение последних десятилетий, показали, что многие задачи контролируемого синтеза полимеров могут быть решены с помощью нетрадиционных радикальных процессов. К ним относятся реакции полимеризации и сополимеризации, протекающие в присутствии новых регуляторов роста цепи, включающих радикальный инициатор и металлоорганические комплексные соединения, способные влиять на кинетические закономерности, а, следовательно, и на свойства синтезируемых материалов.

В ряду металлокомплексов как каталитических добавок в полимеризационных системах особое внимание привлекают металлоцены (МЦ) в связи со значительными успехами их применения в каталитических системах ионно-координационной полимеризации. Интерес к МЦ в радикальной полимеризации также велик [1–7]. Экспериментальные и теоретические исследования влияния МЦ на кинетические закономерности и молекулярные характеристики получаемых полимеров в процессах гомополимеризации виниловых мономеров выявили целый ряд особенностей, объяснение которых хорошо укладывается в рамки представлений о механизме радикально-координационной полимеризации [7]. Ключевой

момент этого механизма – образование в присутствии металлоценов, наряду с радикальными, координационно-ненасыщенных активных центров полимеризации, на которых реализуется не радикальный, а координационный рост цепи [7].

В ряду этих исследований неизменно высоко внимание к реакциям сополимеризации, которые являются одним из эффективных способов модификации полимеров, позволяющими посредством изменения структуры образующихся полимеров расширить сферу их применения. Однако работы по радикальной сополимеризации виниловых мономеров в присутствии МЦ весьма немногочисленны и противоречивы. Поэтому изучение сополимеризационных процессов на металлоценовых каталитических системах остается актуальным.

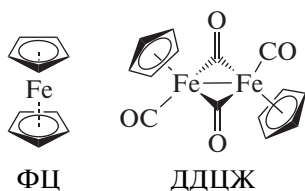
В связи с этим цель настоящей работы заключалась в установлении влияния и выявления роли металлокомплексов железа в процессе радикально инициированной гомо- и сополимеризации метилметакрилата и бутилметакрилата. Выбор мономеров основан на том, что их обычная радикальная гомо- и сополимеризация хорошо исследованы, полимеризации этих мономеров посвящено значительное количество публикаций. Вместе с тем, полученные к настоящему времени результаты гомо- и сополимеризации вышеука-

занных мономеров в присутствии металлоценов отвечают далеко не на все вопросы о механизме процесса. Поэтому представляет интерес изучение сополимеризации мономеров, близких по реакционной способности, и выявление влияния на их активность регуляторов роста цепи на основе комплексных соединений железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были использованы следующие мономеры: метилметакрилат (ММА) (ООО “ММА”, г. Дзержинск, Россия) и бутилметакрилат (БМА) (“РЕАХИМ”, Ереванский завод химреактивов, г. Ереван, Армения). Перед полимеризацией их очищали от стабилизатора – гидрохинона – отмывкой 10% раствором КОН, промывали водой до нейтрального значения рН промывных вод, сушили над CaCl_2 и дважды перегоняли в вакууме. Чистоту мономеров контролировали рефрактометрически и методом ЯМР ^1H -спектроскопии. Инициатор – пероксид бензоила (ПБ), $T_{\text{пл}} = 108^\circ\text{C}$ – дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы.

В качестве каталитической добавки применяли дикарбонил димера циклопентадиенил железа (ДЦЖ) и ферроцен (ФЦ) (“Aldrich”, США) со структурой:



Гомополимеризацию проводили до глубоких степеней превращения, кинетику реакции изучали dilatометрически, затворная жидкость – глицерин [8]. Для подготовки системы мономер–инициатор к полимеризации в массе исходную смесь помещали в ампулу и дегазировали раствор трехкратным повторением циклов замораживание–вакуумирование–размораживание. После этого ампулу запаивали. Полимеризацию проводили при температуре 50 и 60°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) до достижения необходимой степени превращения мономера, расчет производили по соотношению:

$$x = \frac{\Delta V}{V_0 k} \times 100\%,$$

где x – конверсия (%), V_0 – первоначальный объем мономера (мл), ΔV – его изменение (мл), k – коэффициент контракции, равный:

$$k = \frac{V_{\text{м}} - V_{\text{п}}}{V_{\text{м}}},$$

где $V_{\text{м}}$ и $V_{\text{п}}$ – удельные объемы мономера и полимера, значения k взяты из [8].

Сополимеризацию проводили в массе при различных концентрациях МЦ и пероксида бензоила (ПБ) и температурах полимеризации 50 и 60°C . Кинетику процесса изучали на начальных степенях превращения гравиметрическим методом. Стеклообразные ампулы заполняли полимеризационной смесью, замораживали в жидком азоте и откачивали до остаточного давления 0.01 мм рт.ст. Операции замораживания и откачивания проводили трижды, после чего ампулу запаивали и помещали в термостат, температура в котором поддерживали с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. После выдержки определенное время в термостате и достижения нужной степени конверсии (не более 8%) ампулу быстро охлаждали и вскрывали.

Реакционную смесь выливали в пятикратный избыток метанола при перемешивании. Сополимер очищали 3-х кратным переосаждением из толуола в метанол. Очищенные сополимеры сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

ЯМР-спектроскопические исследования сополимеров проводили на приборе AV 500 (“Brucker”, Германия). Для анализа готовили растворы сополимеров в CDCl_3 , в качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан. Измерения осуществляли при температуре 25°C , записывали спектры ЯМР ^1H . Для определения констант сополимеризации по результатам элементного анализа и анали ЯМР-спектров ^1H полученных образцов находили состав сополимеров. В расчетах использовали площади пиков групп $-\text{OCH}_2-$ ($\delta = 3.9-4.0$ м. д.) и $-\text{OCH}_3$ ($\delta = 3.5-3.7$ м. д.):

$$m_1 = \frac{H_1}{n_1}; \quad m_2 = \frac{H_2}{n_2},$$

где m_1 и m_2 – содержание ММА и БМА в сополимере соответственно; H_1 и H_2 – значения площадей пиков групп $-\text{OCH}_3$ и $-\text{OCH}_2-$ соответственно; n_1 и n_2 – количество протонов групп $-\text{OCH}_3$ и $-\text{OCH}_2$ [9–11].

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 для начальных степеней превращения рассчитывали методом Майо–Льюиса и Келена–Тьюдоша [12].

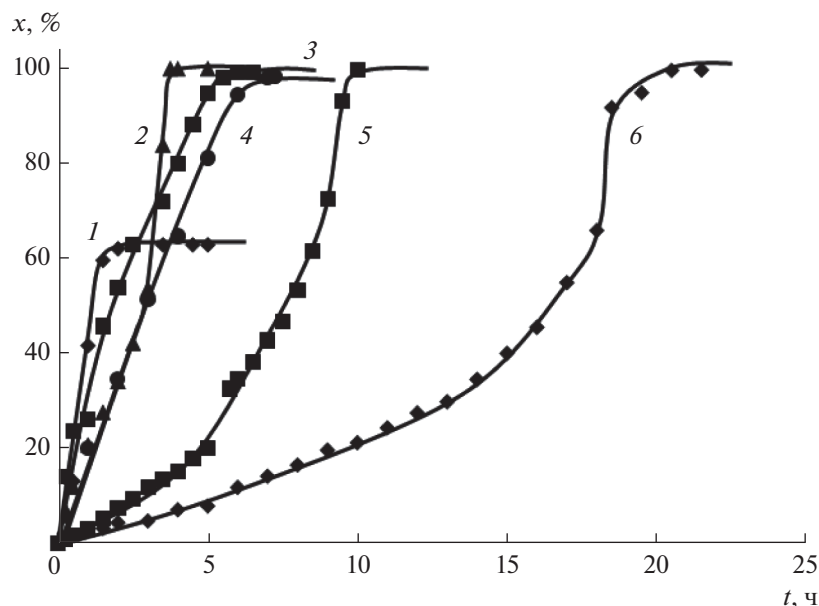


Рис. 1. Кинетика гомополимеризации ММА (4) [5] и БМА (1–3, 5, 6) в присутствии иницирующих систем ПБ–ФЦ (1–4) и ПБ (5, 6). [ПБ] = [ФЦ], моль л⁻¹ × 10³: 1.0 (1, 2, 4–6), 2.0 (3). $T_{\text{пол}}$, °С: 60 (1, 3–5), 50 (2, 6).

Молекулярные характеристики (M_w , M_n и M_w/M_n) полученных сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе LC-20AD System (“Shimadzu”, Япония), элюент — тетрагидрофуран, скорость потока — 0.5 мл/мин. Использовали детектор RID-10A (“Shimadzu”, Япония), вискозиметр (детектор) PSS ETA-2010 (“Polymer Standards Service”, Германия). Систему колонок — три колонки SDV (стирол дивинильный сополимер) — в диапазоне молекулярных масс (ММ) 1000А–100000А–1000000А калибровали по полистирольным стандартам с $M_w/M_n \leq 1.2$.

Микроструктуру сополимера определяли с помощью метода ЯМР-спектроскопии ¹Н. Содержание триад рассчитывали по интегральной высоте сигнала α-метильной группы (гетеро-, изо- и синдио- при 1.17, 0.98 и 0.79 м. д. соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку в литературе имеются лишь сведения о полимеризации ММА на иницирующей системе ПБ–ФЦ [5], мы исследовали кинетику гомополимеризации ММА и БМА в присутствии иницирующих систем ДЦЖ–ПБ и ПБ–ФЦ. Полученные кинетические кривые гомополимеризации бутилметакрилата представлены на рис. 1.

Видно, что введение ФЦ дополнительно к ПБ вызывает увеличение начальной скорости поли-

меризации настолько, что при 60°С процесс заканчивается, не достигая 100% конверсии. При снижении температуры полимеризации до 50°С конверсия мономера доходит практически до 100%. Как было показано в работе [6], возрастание скорости полимеризации в присутствии металлоценов связано с формированием комплекса ПБ–МЦ–мономер, распад которого протекает при значительно меньших величинах энергии активации. Исследование различных направлений взаимодействия ФЦ с ПБ с помощью квантово-химических расчетов, проведенных в работе [6], позволило локализовать структуры комплексов с переносом заряда (КПЗ), образующихся за счет одновременного взаимодействия обеих карбонильных групп ПБ с атомами водорода циклопентадиенильных колец.

Очевидно, что в нашем случае из-за еще более быстрого разложения комплекса ПБ–ФЦ–БМА пероксид бензоила расходуется полностью, что и вызывает прекращение реакции полимеризации.

Так же, как снижение температуры полимеризации, увеличение концентрации иницирующей группы в полимеризационной системе позволяет достичь 100% конверсии мономера, в том числе и при $T_{\text{пол}} = 60^\circ\text{C}$ (рис. 2). На рис. 2 представлены и результаты гомополимеризации ММА [5]. Из полученных результатов следует, что при одинаковой концентрации ФЦ (1.0×10^{-3} моль/л) поли-

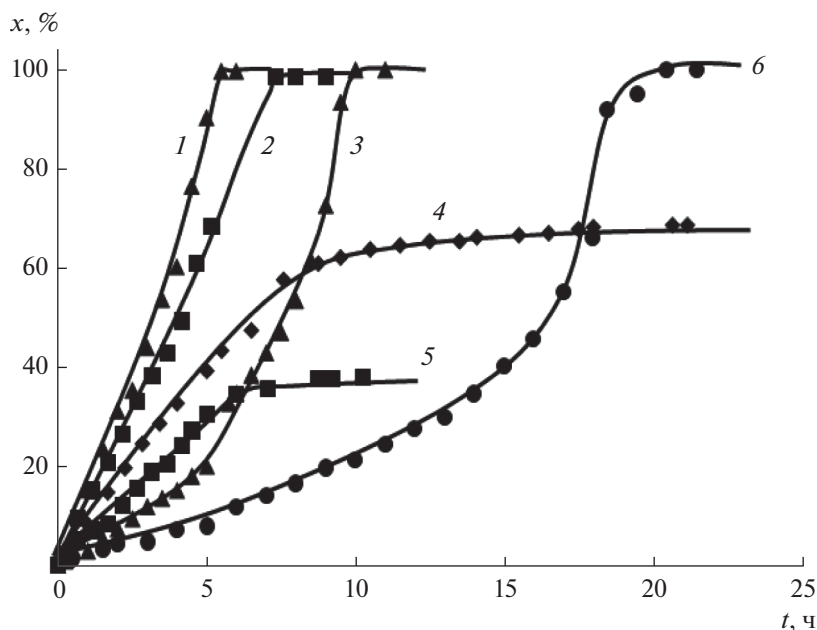


Рис. 2. Кинетика гомополимеризации БМА в присутствии иницирующих систем ДДЦЖ–ПБ (1, 2, 4, 5) и ПБ (3, 6). [ДДЦЖ] = [ПБ], моль л⁻¹ × 10³: 4.0 (1), 2.0 (2, 5), 1.0 (3, 4, 6). T_{пол.}, °С: 60 (2–4), 50 (1, 5, 6).

меризация БМА протекает с большей скоростью, чем полимеризация ММА.

Аналогичная картина имеет место и при полимеризации БМА в присутствии иницирующей

Таблица 1. Начальные скорости гомополимеризации ММА и БМА в присутствии МЦ–ПБ в различных концентрациях

МЦ–ПБ	T _{пол.} , °С	[МЦ] = [ПБ], моль л ⁻¹ × 10 ³	w ₀ × 10 ⁴ , моль л ⁻¹ мин ⁻¹	
			ММА	БМА
ФЦ–ПБ	60	1	41.8 [5]*	33.0
		2	–	58.0
ДДЦЖ–ПБ	60	1	4.7	6.9
		2	–	14.7
		3	18.0	–
		4	21.9	–
		5	25.6	–
	50	1	3.0	3.2
		2	–	4.7
ПБ	60	1	5.6 [5]*	3.4
		1	1.8 [5]*	3.3

* Данные работы [5].

Прочерки означают, что данные отсутствуют.

системы ПБ–ДДЦЖ (рис. 2). При T_{пол.} = 60°С процесс также прекращается при конверсии мономера ~70%, а увеличение концентрации иницирующей системы до 2.0 моль/л приводит к тому, что достигается 100% конверсия мономера. Действие концентрации иницирующей системы на скорость и предельно достигаемую конверсию мономера прослеживается и при T_{пол.} = 50°С (рис. 2 и табл. 1).

Роль металлоцена не ограничивается его влиянием на рост начальной скорости полимеризации. Как следует из кинетических зависимостей, практически полностью исчезает проявление гель-эффекта (рис. 3, кривые 1–4), который имеет место в присутствии ПБ (рис. 3, кривые 5 и 6). Таким образом, металлоцены принимают участие в процессе полимеризации не только на стадии иницирования, но и на стадии роста цепи. Объяснить это можно, как и в случае гомополимеризации ММА, с точки зрения концепции радикально-координационной полимеризации [7], а именно – ростом цепи как на радикальных, так и на координационных активных центрах.

Как уже упоминалось выше, работы по радикальной сополимеризации виниловых мономеров в присутствии МЦ весьма немногочисленны, а представленные в них данные противоречивы. В связи с этим нами было исследовано влияние ФЦ и ДДЦЖ на сополимеризацию двух активных мономеров: ММА и БМА. На рис. 4 приведены

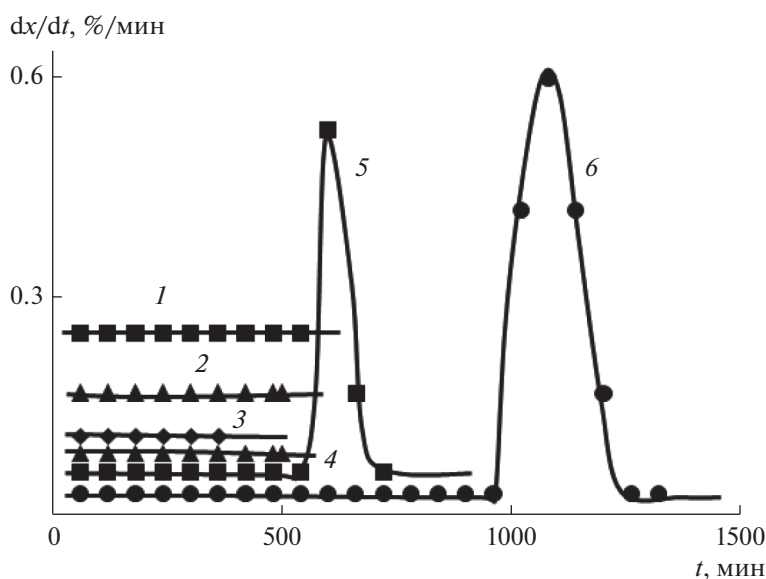


Рис. 3. Дифференциальные кривые гомополимеризации БМА в присутствии инициирующих систем ПБ–ДЦЖ (1–4) и ПБ (5, 6). [ДЦЖ] = [ПБ], моль л⁻¹ × 10³: 4.0 (2), 2.0 (1, 4), 1.0 (3, 5, 6); $T_{\text{пол}}$, °С: 60 (1, 3, 5), 50 (2, 4, 6).

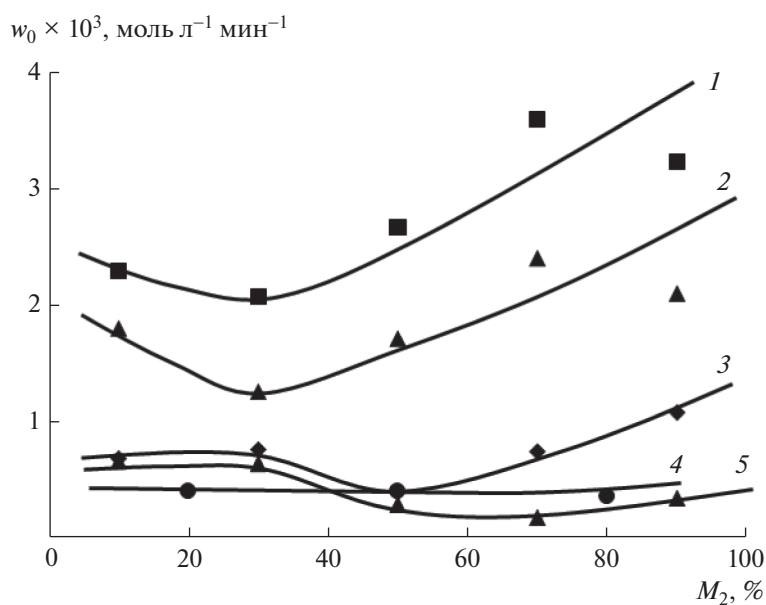


Рис. 4. Зависимость начальной скорости сополимеризации ММА и БМА от состава исходной смеси мономеров M_2 . M_2 – мольная доля БМА в исходной смеси, %. Условия сополимеризации: [ПБ] = [МЦ] = 1×10^{-3} моль/л; МЦ: ФЦ (1, 2); ДЦЖ (3, 5); ПБ (4); $T_{\text{пол}}$, °С: 60 (1, 3, 4), 50 (2, 5).

зависимости начальной скорости процесса от процентного содержания БМА (M_2) в исходной смеси.

Видно, что в присутствии металлоценов значения начальных скоростей изменяются и проходят

через минимум при содержании БМА в исходной смеси от 30 до 70%, тогда как в случае инициирования только ПБ начальная скорость остается постоянной. Поскольку оба мономера активны, при избытке одного из них имеют место высокие значения начальной скорости.

Таблица 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров [ПБ] = [МЦ] = 1×10^{-3} моль/л

МЦ–ПБ	$T_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}$	Состав исходной смеси, %		Состав сополимеров, %		x, %
		M_1 (ММА)	M_2 (БМА)	m_1	m_2	
ФЦ–ПБ	60	10.0	90.0	10.2	89.8	8.9
		30.0	70.0	28.6	71.4	9.3
		50.0	50.0	49.1	50.9	6.5
		70.0	30.0	68.0	32.0	7.0
		90.0	10.0	89.0	11.0	7.1
	50	10.0	90.0	11.2	88.8	5.8
		30.0	70.0	29.0	71.0	6.2
		50.0	50.0	48.5	51.5	5.5
		70.0	30.0	70.3	29.7	4.3
		90.0	10.0	89.5	10.5	6.0
ДЦЖ–ПБ	60	10.0	90.0	10.7	89.3	5.9
		30.0	70.0	28.6	71.4	3.8
		50.0	50.0	48.5	51.5	0.9
		70.0	30.0	68.7	31.3	2.9
		90.0	10.0	88.5	11.5	2.8
	50	10.0	90.0	9.0	91.0	4.5
		30.0	70.0	28.2	71.8	5.0
		50.0	50.0	49.9	50.1	2.5
		70.0	30.0	68.3	31.7	1.8
		90.0	10.0	89.4	10.6	3.9
ПБ	60	20.0	80.0	18.8	81.2	2.2
		50.0	50.0	48.2	51.8	2.9
		80.0	20.0	78.9	21.1	2.6

Таблица 3. Относительные активности ММА (r_1) и БМА (r_2) при сополимеризации в присутствии иницирующей системы [ПБ] = [МЦ] = 1×10^{-3} моль/л

МЦ–ПБ	$T_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
ФЦ–ПБ	60	0.89	1.00	0.89
	50	0.88	0.89	0.78
ДЦЖ–ПБ	60	0.83	0.92	0.76
	50	0.95	1.09	1.03
ПБ [13]*	70	0.96	1.03	0.99
ПБ	60	0.94	1.08	1.02

* Использованы данные работы [13].

Таблица 4. Микроструктура сополимеров ММА : БМА = = 90 : 10, полученных в присутствии систем МЦ–ПБ

МЦ–ПБ	$T_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}$	Содержание звеньев, %		
		синдио-	гетеро-	изо-
ФЦ–ПБ	60	65.2	31.6	3.2
	50	66.0	31.4	2.6
ДЦЖ–ПБ	60	62.8	33.4	3.8
	50	64.1	30.6	5.3
ПБ	60	56.0	42.0	2.0

Таблица 5. Молекулярные характеристики сополимеров ММА и БМА, полученных в присутствии иницирующей системы [ПБ] = [МЦ] = 1×10^{-3} моль/л

МЦ	$T_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}$	Соотношение ММА/БМА	$M_n \times 10^5$	$M_w \times 10^5$	M_w/M_n
ФЦ	60	10 : 90	1.48	2.91	1.97
		50 : 50	1.67	3.00	1.80
		90 : 10	1.34	2.90	2.16
	50	10 : 90	1.20	2.55	2.13
		50 : 50	1.32	2.68	2.03
		90 : 10	1.36	2.94	2.16
ДЦЖ	60	10 : 90	1.94	4.26	2.20
		50 : 50	1.79	3.84	2.15
		90 : 10	1.20	2.60	2.17
	50	10 : 90	0.64	1.18	1.84
		50 : 50	0.75	1.26	1.68
		90 : 10	1.76	3.71	2.11
ПБ	60	20 : 80	5.03	8.95	1.78
		50 : 50	4.83	8.28	1.71
		80 : 20	4.50	7.69	1.71

Зависимости состава сополимера от содержания мономеров в исходной смеси при сополимеризации в присутствии МЦ представлены в табл. 2. При $T_{\text{пол}}$ как 60°C , так и 50°C практически совпадают составы сополимеров и исходных смесей мономеров. То есть в этом случае образуется сополимер азеотропного состава, как и при сополимеризации, инициированной только ПБ [13].

В табл. 3 приведены рассчитанные значения эффективных констант сополимеризации для исследуемых систем. Из представленных данных следует, что как в случае инициирования только ПБ, так и в присутствии МЦ значения r_1 и r_2 близки к единице. Это и обуславливает азеотропный состав сополимеров.

Присутствие металлоценов в полимеризационной системе оказывает значительное влияние на микроструктуру получаемых сополимеров (табл. 4): увеличивается содержание синдио-тактических структур по сравнению с сополимеризацией под действием только ПБ. Этот факт нельзя объяснить ничем иным, кроме как участием в полимеризации, помимо радикальных, еще и координационных активных центров.

Молекулярные массы (ММ) сополимеров приблизительно в два-три раза меньше, чем в случае полимеризации, инициированной ПБ (табл. 5). Это связано с большей начальной скоростью полимеризации в присутствии металлокомплексов. Но надо учитывать, что значения ММ получены при небольших конверсиях мономера, а с ее увеличением будет происходить постепенный рост ММ за счет участия координационных центров в полимеризации [14].

Таким образом, МЦ, не оказывая сколь либо существенного воздействия на состав сополимеров, влияют на их микроструктуру. Это свидетельствует о том, что как на радикальных, так и на координационных активных центрах сополимеризация протекает с практически равной вероятностью вхождения в цепь сомономеров, несмотря на различие в их кинетической активности в процессе гомополимеризации. Возможность формирования координационных центров при гомополимеризации ММА и их строение были показаны ранее в работе [7] на основании квантовохимических расчетов.

При изучении реакций комплексообразования макро-радикалов полиметилметакрилата (ПММА) с ферроценом было найдено, что присоединение R^* к атому железа энергетически невыгодно. Полагали, что взаимодействие R^* с атомом Fe с большей вероятностью происходит не через атом углерода, имеющего неспаренный

электрон, а через атом кислорода карбонильной группы [7].

Расчеты показали, что ферроцен может присоединять по Cr-кольцу R^{*} (где Cr – это циклопентадиенильная группа), в результате чего образует-

ся аддукт CpFe^{*}(C₅H₅R). Далее при взаимодействии с MMA- и ПММА-радикалами этот аддукт приводит к образованию координационных центров полимеризации. Последовательность превращений, ведущая к активному центру CpFe(MMA)₂(ПММА), показана на схеме 1:

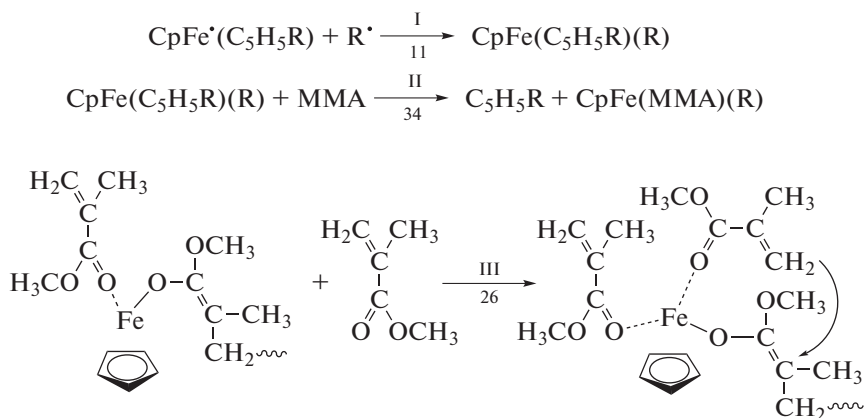


Схема 1. Реакции, приводящие к образованию координационного центра полимеризации из ферроцена. Под стрелками – тепловые эффекты (кДж/моль) [7].

Энергия активации ($E_{\text{акт}}$) реакции присоединения MMA к полимерной цепи в таком активном центре составляет 15 кДж/моль. В случае титаноци- и цирконоцидихлоридов (схема 2) координацион-

ными центрами полимеризации являются структуры $\text{Cr}_2\text{Ti}^*(\text{MMA})(\text{ПММА})$ ($E_{\text{акт}} = 21$ кДж/моль) и $\text{CrZrCl}_2(\text{MMA})(\text{ПММА})$ ($E_{\text{акт}} = 28$ кДж/моль):

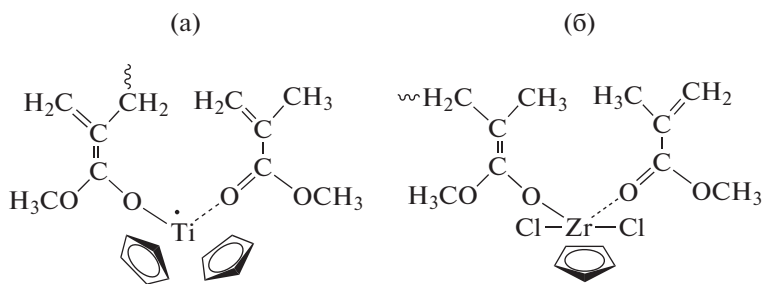


Схема 2. Структура координационного центра MMA, полученного в присутствии титаноцидихлорида (а) и цирконоцидихлорида (б) [7].

При взаимодействии ферроцена с полистирольным радикалом (R^*) формируется структура (1), представляющая собой металлоцентрированный радикал (схема 3). Дальнейшая рекомбинация (1) с R^* приводит к появлению структуры (2),

которая, координационно взаимодействуя с мономером, дает продукт (3). Этот продукт может координировать очередную молекулу мономера, образуя комплекс (4) – активный центр координационного роста цепи:

8. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* Радикальная полимеризация при глубоких степенях полимеризации. М.: Наука, 1974. С. 244.
9. *Vovey F.A.* // J. Polym. Sci. 1962. V. 62. № 173. P. 197.
10. *Бови Ф.А.* ЯМР высокого разрешения макромолекул. М: Химия, 1977. С. 456.
11. *Слоним И.Я., Любимов А.Н.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966. С. 340.
12. *Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С.* Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. С. 320.
13. *Brar A.S., Kapur G.S.* // Polymer J. 1988. V. 20. P. 811.
14. *Sigaeva N.N., Friesen A.K., Nasibullin I.I., Ermolaev N.L., Kolesov S.V.* // J. Polym. Sci. B. 2012. V. 54. № 4. P. 197.
15. *Фризен А.К.* Дис... докт. хим. наук. Уфа: УФИХ РАН, 2016.