

УДК 541.64.057; 678.6/7; 66.095.264.3

О ДВУХ НАПРАВЛЕНИЯХ РОСТА ЦЕПЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

Колесов С.В., Сигаева Н.Н., Глухов Е.А., Насибуллин И.И., Фризен А.К.

ФГБУН «Уфимский институт химии» РАН, Уфа, e-mail: gip@anrb.ru

Исследован процесс радикально-координационной полимеризации метилметакрилата и стирола, инициированной пероксидом бензоила, либо динитрилом азозомасляной кислоты в присутствии металлоценов Cp_2Fe , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 , $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_2$ и $(\text{AcC}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$. Показано, что радикально инициируемая полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов (МЦ) характеризуется ростом цепи с участием двух типов активных центров – свободнорадикальных и координационных. Соотношение вклада каждого из этих типов активных центров в общий вид кинетических зависимостей реакции полимеризации зависит от природы металлоцена и условий проведения полимеризации (температуры, соотношения компонентов). Продукты такой полимеризации способны возбуждать полимеризацию мономеров в отсутствие инициатора. Каталитическая активность «металлоценовых» полимеров определяется предысторией их получения.

Ключевые слова: метилметакрилат, стирол, полимеризация, металлоцены, постэффект полимеризации

TWO DIRECTIONS OF CHAIN PROPAGATION IN METHYL METHACRYLATE AND STYRENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF METALLOCENES

Kolesov S.V., Sigaeva N.N., Glukhov E.A., Nasibullin I.I., Fritzen A.K.

Federal State Institute of Science Institute of Chemistry, Ufa, e-mail: gip@anrb.ru

The process of radical-coordination polymerization of methyl methacrylate and styrene, initiated by benzoyl peroxide or azobisisobutyronitrile in the presence of metallocenes Cp_2Fe , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 , $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_2$ and $(\text{AcC}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$ was investigated. It was shown, that radically initiated polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of metallocenes is characterized by chain growth with participation of two kinds of active centers – free radical and coordination. Contribution correlation of each kind active centers in general view of kinetic dependences of polymerization reaction is dependent of metallocene nature and polymerization conditions (temperature, component ratio). Products of that polymerization are able to excite polymerization of monomers in the presence if initiator. Catalytic activity of «metallocene» polymers is determined by prehistory of their production.

Keywords: methyl methacrylate, styrene, polymerization, metallocenes, post-effect of polymerization

Радикально инициируемая полимеризация виниловых мономеров – метилметакрилата и стирола – в присутствии ряда металлоценов (МЦ) наряду с эффектом увеличения скорости процесса характеризуется рядом кинетических особенностей. Основные из них: конверсионное изменение ММ и ММР полимеров [2, 3, 8]; способность полимеров, полученных в присутствии МЦ, возбуждать безобрывную полимеризацию новых порций мономеров; длительный, вплоть до полного исчерпания мономера постэффект полимеризации после кратковременного УФ облучения полимеризационной системы [5]. Кроме того, отмечен повышенный выход стереорегулярного полиметилметакрилата (ПММА) по сравнению со свободнорадикальной полимеризацией мономера [4]. Обсуждение этих особенностей привело к заключению о том, что в процессе полимеризации проявляется сосуществование как минимум двух типов активных центров (АЦ) роста макромолекул. Наличие двух типов активных центров при полимеризации стирола в присутствии

ферроцена, титаноцендихлорида и цирконоцендихлорида было показано результатами решения обратной задачи ММР [6].

Материалы и методы исследования

ММА и стирол очищали от стабилизатора, сушили над CaCl_2 и дважды перегоняли в вакууме. ПБ многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы; $T_{\text{пл}} = 381 \text{ K}$. Металлоцены Cp_2Fe , Cp_2ZrCl_2 и Cp_2TiCl_2 фирмы «Aldrich» и соединения $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_2$ и $(\text{AcC}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$, синтезированные в Институте прикладной физики РАН (г. Нижний Новгород), использовали без дополнительной очистки.

Кинетику полимеризации ММА в массе изучали dilatометрическим методом в диапазоне температур 313–353 K при концентрации ПБ и металлоцена $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Реакционную смесь в dilatометре вакуумировали до остаточного давления ниже 1,33 Па [1].

Для полимеризации мономеров в присутствии макроинициаторов навеску ПММА или ПС растворяли в мономере (ММА, стирол) в количестве 3% от массы мономера. Полученные полимеры тщательно очищали от остатков непрореагировавших инициаторов и металлоценов путем трехкратного пересаживания из растворов в ацетоне 10–15-кратным избытком этанола. Очищенные полимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 40°C. Характеристики полученных макроинициаторов приведены в таблице.

Характеристики макроинициаторов ПММА и ПС и условия их синтеза

Образец	Мономер	МЦ	Инициатор	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ПММА	ММА	Cp_2Fe	ПБ	60	400	3,5
ПММА	ММА	Cp_2Fe	ДАК	80	550	2,2
ПС	Стирол	Cp_2Fe	ПБ	60	500	2,8

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе «Waters GPC 2000 System» (элюент – ТГФ, скорость потока 0,5 мл/мин), наполнитель – стиргель. Систему колонок калибровали по узкодисперсным ПС-стандартам.

Квантово-химические расчёты проводили с помощью программы «Природа-06» [7, 9]. Использован функционал плотности РВЕ [9] и трехэкспонентный базисный набор, состоящий из сжатых орбитальных наборов функций гауссова типа. Оптимизация геометрических параметров исследуемых структур выполнялась без ограничения на симметрию. Тип стационарной точки на поверхности потенциальной энергии определяли на основании расчета матрицы Гессе. Абсолютные энтальпии ($H_{абс}^{298}$) триплетных и возбужденных синглетных состояний комплексов металлоцен – ПБ рассчитывали для $T = 298$ К. Тепловые эффекты реакций оценивали по разности полных

энергий продуктов реакции и исходных компонентов при $T = 0$ К.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ результатов квантово-химического моделирования возможных взаимодействий в системах мономер – металлоцен – радикальный инициатор – свободный радикал привел к выводу о том, что в обычном режиме радикальной полимеризации виниловых мономеров наряду со свободными радикалами могут формироваться АЦ координационной полимеризации, различающиеся по строению для случаев полимеризации неполярных (стирол) и полярных (метилметакрилат) мономеров (схемы).

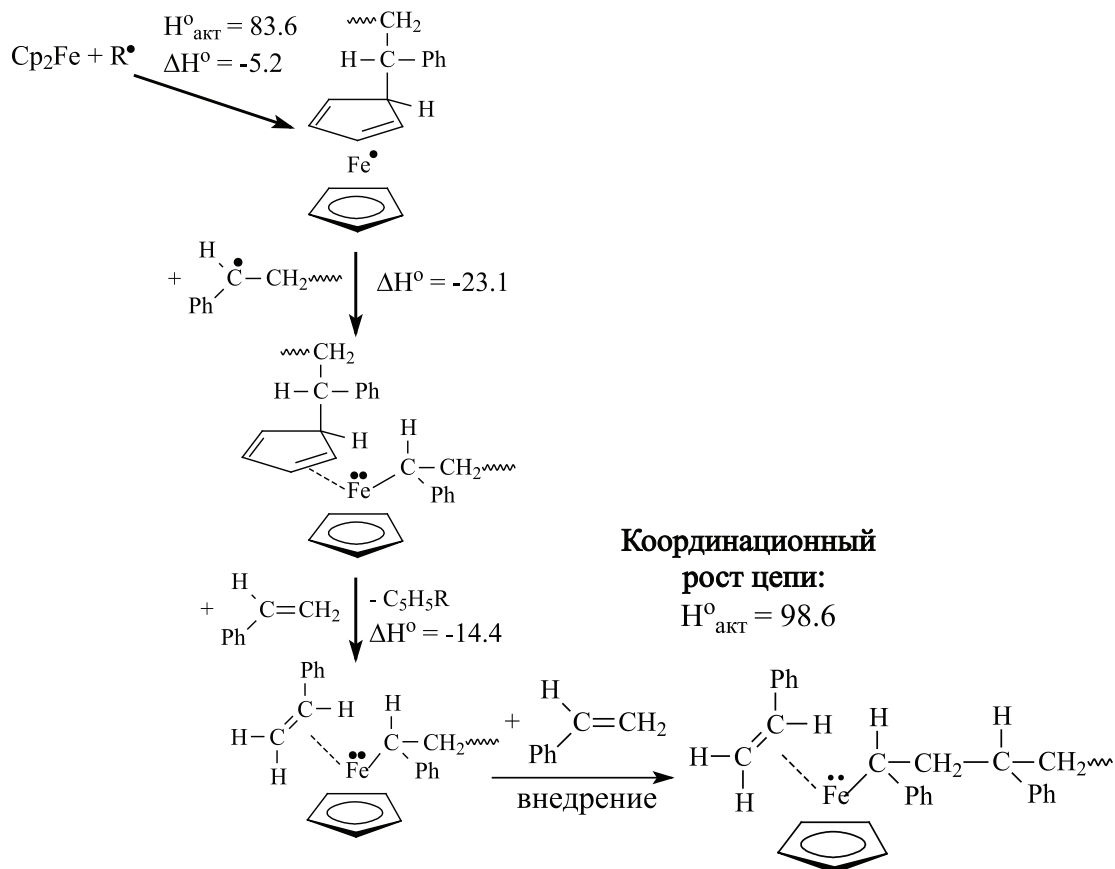


Схема формирования и функционирования координационного АЦ при полимеризации стирола в присутствии ферроцена

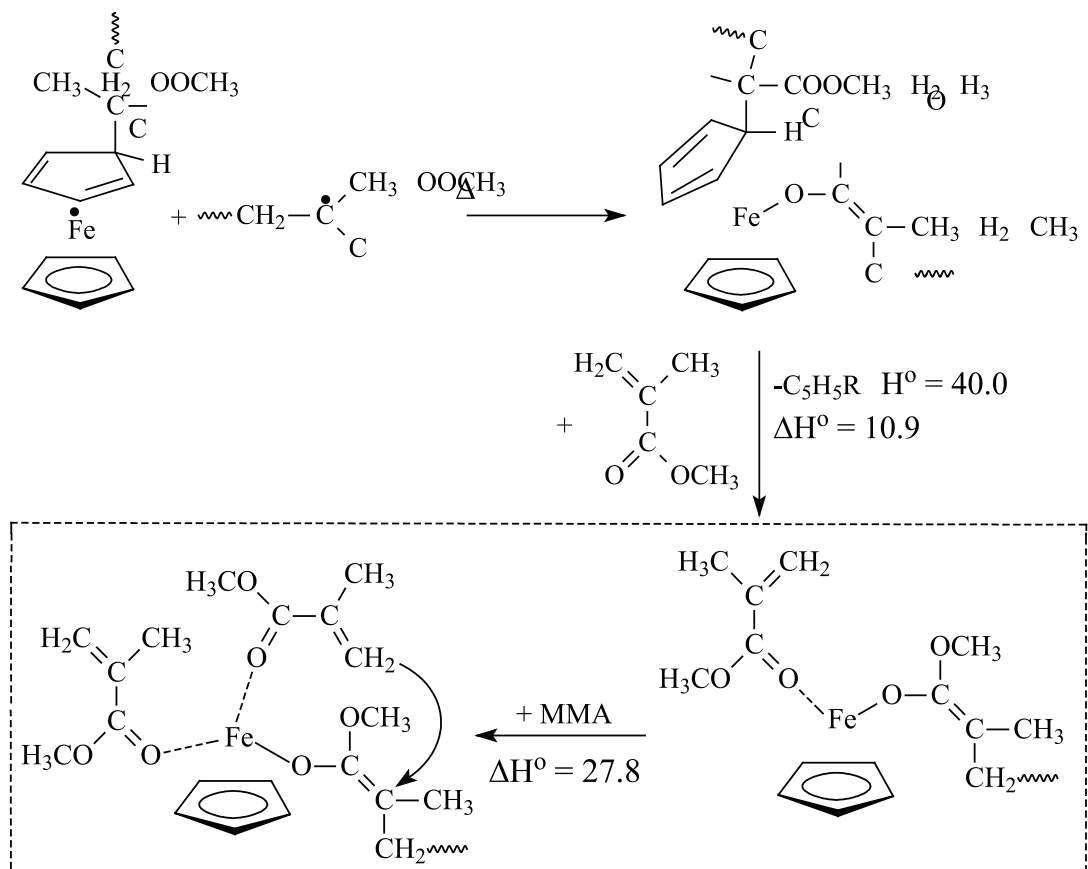


Схема образования и функционирования координационного АЦ полимеризации MMA в присутствии ферроцена

Именно существование координационных АЦ и рост цепи по координационному механизму обуславливает кинетическую безобрывность процесса и, соответственно, длительный пост-эффект полимеризации, конверсионное изменение средних молекулярных масс и ММР полимеров, а также эффект стереорегулирования роста цепей..

О наличии свободнорадикальной составляющей в общем процессе полимеризации свидетельствует характер кинетических кривых, на которых обнаруживается гель-эффект как следствие диффузионного торможения реакции квадратичной гибели участвующих в процессе свободных макрорадикалов. По степени выраженности гель-эффекта на кинетических кривых полимеризации мономеров в системах с МЦ и веществом-инициатором в зависимости от условий эксперимента можно судить о вкладе свободнорадикального канала процесса. Анализ кинетических данных показал, что в случае иницирования полимеризации пероксидом бензоила (ПБ) в интервале температур (40–80)°С на диф-

ференциальных кинетических кривых расходования мономеров в присутствии МЦ имеет место некоторое уменьшение степени выраженности гель-эффекта и смещение начала его проявления в область меньших времен, независимо от температуры. Для системы ФЦ–ПБ при температурах 40–50°С гель-эффект сглаживается, а при 55–60°С полностью вырождается (рис. 1). Однако при последующем повышении температуры он проявляется вновь.

Вырождение гель-эффекта в системах с ТЦ отмечалось и в работе [2]. В случае использования ДМеЦЦ и ТЦ вырождение гель-эффекта имеет место при температуре полимеризации 40°С (рис. 2). При дальнейшем повышении температуры гель-эффект вновь появляется и с ростом температуры его проявление усиливается.

Доля участвующих в процессе макро-радикалов определяется скоростью их образования в реакции иницирования и скоростями расходования за счет квадратичной гибели и перехода в координационные центры роста.

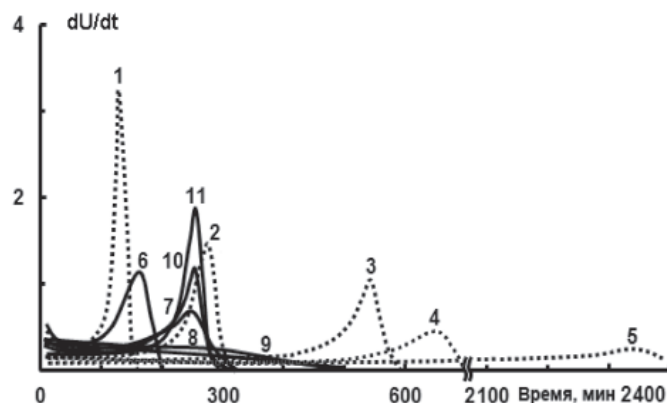


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии иницирующей системы ПБ (1–5) и ПБ – ФЦ (6–11). $[ПБ] = [ФЦ] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ (моль/л); температура полимеризации, °С: 80 (1, 6), 70 (2, 7), 60 (3, 8), 55 (4, 9), 50 (10), 40 (5, 11)

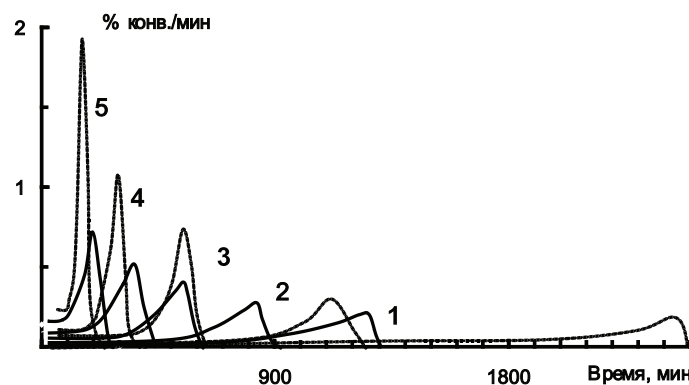


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии ДМеФЦ. $[ПБ] = [МЦ] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ (моль/л); температура полимеризации, °С: 40 (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4), 80 (5); пунктирные кривые – полимеризация, инициированная только ПБ

Полное вырождение гель-эффекта, очевидно, отражает столь значительное уменьшение доли макрорадикалов, участвующих в процессе, что на общих кинетических кривых их накопление за счет торможения квадратичного обрыва уже не обеспечивает видимого самоускорения процесса.

Изменение относительного вклада свободнорадикальной составляющей полимеризации зависит от мольного соотношения МЦ/ПБ. В случае ФЦ полное вырождение гель-эффекта наблюдается при эквимольном составе иницирующей системы. Увеличение мольного соотношения ФЦ/ПБ усиливает его проявление, вероятно вследствие каталитического влияния МЦ на распад инициатора. В случае ДМеФЦ проявление гель-эффекта смещается в сторону больших времен реакции при увеличении мольного отношения МЦ/ПБ до 2. Присутствие уже небольших количеств ацетилферроцена в составе иницирующей системы приводит к значительному ускорению процесса

полимеризации ММА, но при увеличении его концентрации до $(10-20) \cdot 10^{-3}$ моль/л проявление гель-эффекта уменьшается.

Полимеры, полученные в условиях радикального инициирования в присутствии металлоценов и тщательно очищенные от следов инициатора, способны возбуждать полимеризацию новой порции мономера, то есть выступать в роли «полимерных металлоценовых катализаторов». Сопоставление конверсионных зависимостей полимеризации ММА на таких ПММА-катализаторах показывает, что активность полимерного образца зависит от температуры, при которой он был получен. Так, образцы, синтезированные при температурах 50–70 °С (рис. 3), менее активно «катализируют» процесс, чем образцы, полученные при 60 °С. Эти результаты хорошо коррелируют с данными рис. 1, на котором видно, что именно при 60 °С и эквимольном соотношении ФЦ и ПБ на кинетической кривой полимеризации полностью вырождается

гель-эффект, т.е. имеет место преимущественное формирование координационных АЦ.

Для систем ММА – АИБН – МЦ также проявляется влияние вида металлоценов и условий процесса полимеризации на формирование активных центров. Когда полимеризация проводилась при температуре 40 °С, гель-эффект практически отсутствовал в случае использования

ДМеФЦ, ФЦ и ЦЦ (рис. 4). Незначительное проявление гель-эффекта имело место при температуре полимеризации 50 °С практически для всех исследованных в работе металлоценов. Кинетические кривые полимеризации, полученные при 60–70 °С, свидетельствуют о преимущественном вкладе в процесс свободнорадикальных активных центров.

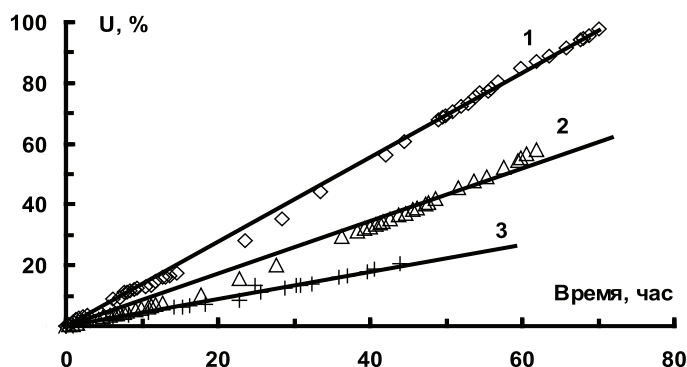


Рис. 3. Полимеризация ММА в присутствии ПММА-катализатора (3% от массы мономера), полученного на иницирующей системе Cr_2Fe – ПБ, при температурах, °С: 1 – 60; 2 – 70; 3 – 50. $T_{\text{нм}} = 60^\circ\text{C}$

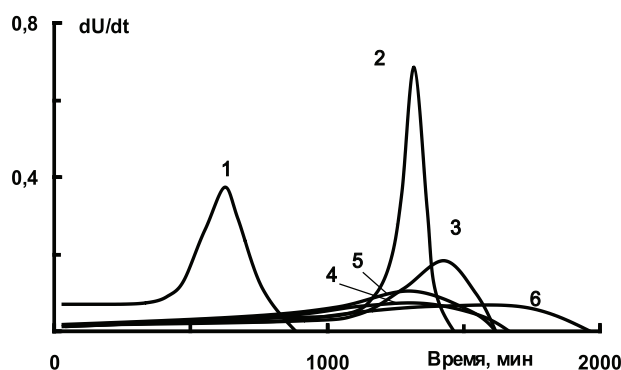


Рис. 4. Дифференциальные кривые полимеризации ММА при температуре 40 °С в присутствии $[\text{АИБН}] = [\text{МЦ}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ (моль/л). МЦ: ТЦ (1); АцФЦ (2); ДМеФЦ (4); ФЦ (5); ЦЦ (6); АИБН (3)

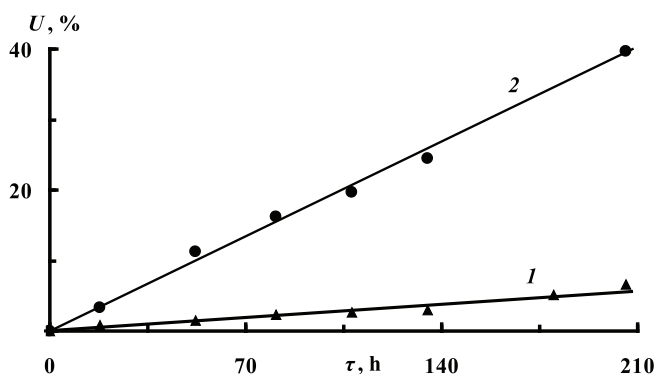


Рис. 5. Полимеризация ММА в присутствии ПММА-катализатора (3% от массы мономера), полученного при температуре 60 °С на иницирующей системе МЦ – АИБН. МЦ: ФЦ (1), АцФЦ (2). $T_{\text{нм}} = 20^\circ\text{C}$

Для систем МЦ – АИБН при температуре 60 °С гель-эффект начинает проявляться раньше, чем при 50 °С, и степень его выраженности значительно увеличивается. Тем не менее в этих условиях также происходит формирование координационных АЦ, о чем свидетельствует способность полученных полимеров выступать в качестве полимерных катализаторов (рис. 5).

Заключение

Обобщая, можно сказать, что при определенном соотношении условий радикально инициированной полимеризации ММА и стирола в присутствии МЦ канал координационного роста цепей развивается настолько, что полностью маскирует проявление признаков свободнорадикального роста.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что в радикально инициируемых системах полимеризации ММА и стирола металлоцены активно участвуют в формировании двух типов активных центров роста цепей – свободных радикалов и живущих координационных активных центров, и полимеризация, соответственно, протекает как радикально-координационная. Относительный вклад каждого типа центров в наблюдаемые кинетические закономерности полимеризации существенно зависит от вида металлоцена и условий процесса. В определенных условиях канал безобрывного (координационного) роста цепей развивается настолько, что

полностью маскирует проявление признаков свободнорадикального роста.

Список литературы

1. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. – Алма-Ата: Наука, 1968. – 142 с.
2. Гришин Д.Ф., Семеньева Л.Л., Телегина Е.В., Смирнов А.С., Неводчиков В.И. Дициклопентадиенильные комплексы титана, ниобия и вольфрама в контролируемом синтезе полиметилметакрилата // Изв. АН. Серия химическая. – 2003. – № 2. – С. 482.
3. Прокудина Е.М. Координационно-радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов: дис. канд. хим. наук. – Уфа. 2004. – 114 с.
4. Пузин Ю.И., Прокудина Е.М., Юмагулова Р.Х., Муслухов Р.Р., Колесов С.В. О стереоспецифической радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии титаноцендихлорида // Доклады РАН. – 2002. – Т. 386. – № 1. – С. 69–71.
5. Сигаева Н.Н., Захарова Е.М., Гарифуллин Р.Н., Утяшева Г.В., Колесов С.В. Влияние металлоценов на фотоиницированную постполимеризацию виниловых мономеров // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 2010. – Т. 52. – № 4. – С. 684.
6. Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Абдулгалимова А.У., Гарифуллина Р.Н., Прокудина Е.М., Спивак С.И., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Кинетическая неоднородность в комплексо-радикальной полимеризации стирола в присутствии металлоценовых инициирующих систем // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2004. – Т. 40. – № 8. – С. 1305.
7. Фризен А.К., Хурсан С.Л., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Квантово-химическое исследование механизма образования центров полимеризации стирола при инициировании системой «ферроцен – пероксид бензоила» // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – № 8. – С. 87.
8. Grognes E.L., Claverie J., Poli R. Radical Polymerization of styrene controlled by half-sandwich Mo(III)/Mo(IV) couples: all basic mechanisms are possible. // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123. – P. 9513.
9. Monakov Yu.B., Frisen F.K., Kolesov S.V. A Quantum Chemical Study of Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Zirconocene Dichloride // J. Characterisation Develop. Novel Mater. – 2011. – Vol. 2. – № 3–4. – P. 375.