

Пивалатный комплекс Fe^{III} в радикальной полимеризации метилметакрилата

Исламова Р.М.,^a Головачева О.И.,*^a Кискин М.А.^b

^a Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа. Факс: 347 235 6166; тел: 347 235 6166; E-mail: puzin@anrb.ru

^b Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр., 31, Москва. E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

В данной работе исследована радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная пероксидом бензоила, в присутствии трехъядерного пивалатного комплекса Fe^{III} - [Fe₃O(Piv)₆(H₂O)₃]⁺(Piv)⁻·3EtOH (**1**, Piv⁻ - анион пивалиновой кислоты). Показано, что введение в полимеризацию метилметакрилата комплекса **1** позволяет увеличивать скорость процесса, а также влиять на молекулярные характеристики получаемого полиметилметакрилата.

Введение

Радикальная полимеризация является одним из наиболее востребованных методов получения полимерных материалов. На сегодняшний день интенсивно разрабатываются два наиболее важных и крупных направления контролируемого синтеза – это псевдоживая и комплексно-радикальная полимеризация. Использование в этих процессах металлосодержащих соединений открывает большие перспективы на пути создания ряда полимеров с улучшенным комплексом свойств. Особое внимание привлекают соединения с переходными металлами, различающиеся как электронным строением координирующих ионов металлов, так и их лигандным окружением, которые позволяют влиять на все стадии процесса – инициирование, рост и обрыв цепи^{1,2}.

В данной работе исследована радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА), инициированная пероксидом бензоила (ПБ), где в качестве модифицирующей добавки предложено использовать комплекс железа^{III} [Fe₃O(Piv)₆(H₂O)₃]⁺(Piv)⁻·3EtOH (**1**, Piv⁻ - анион пивалиновой кислоты) (рис. 1).

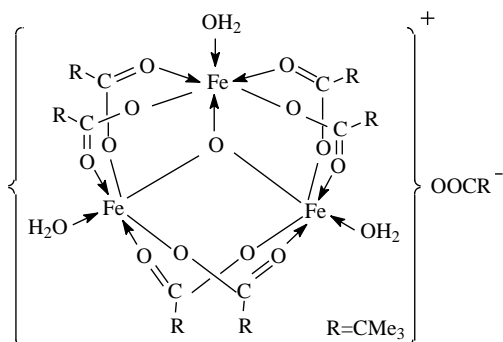


Рис. 1. Схематическое строение комплекса **1**

Результаты и обсуждение

При введении в полимеризацию ММА, инициированную ПБ комплекса **1** наблюдается рост

начальной скорости реакции полимеризации во всем исследованном интервале температур 30–70 °С, по сравнению с процессом, протекающим только в присутствии инициатора (табл. 1). С увеличением концентрации **1** в полимеризационной системе от 0.1 до 5.0 ммоль/л (при фиксированном содержании ПБ – 1.0 ммоль/л) начальная скорость процесса возрастает.

Найденные значения величин порядков реакции полимеризации по инициатору – ПБ и добавке – **1** в изученном диапазоне температур составляют 0.5 и 0.2, соответственно. Использование в процессе полимеризации ММА комплекса Fe^{III} позволяет снизить эффективную энергию активации процесса, которая составляет 60±4 кДж/моль, тогда как при инициировании только ПБ эта величина равна 80±5 кДж/моль.

Исследование полимеризации ММА инициированной ПБ при 30 и 60 °С до глубоких степеней превращения показало, что введение комплекса **1** приводит к уменьшению времени достижения предельной конверсии (рис. 2 и 3). С

Таблица 1. Начальные скорости процесса полимеризации ММА в присутствии ПБ и **1** при различной температуре. Степень конверсии мономера – 5-7%

<i>t</i> , °С	[1], ммоль/л	[ПБ], ммоль/л	W ₀ , ммоль/(л×мин)
30	0	1.0	0.3
	0.1	1.0	0.6
	1.0	1.0	1.0
	5.0	1.0	1.4
50	0	1.0	2.5
	0.1	1.0	2.6
	1.0	1.0	4.3
	5.0	1.0	4.8
	1.0	0.5	3.3
	1.0	2.0	6.1
70	0	1.0	9.6
	0.1	1.0	10.1
	1.0	1.0	15.7
	5.0	1.0	19.0

увеличением содержания **1** в составе иницирующей системы общая скорость процесса при 60 °С возрастает (рис. 2).

Молекулярные характеристики полиметилметакрилата (ПММА) синтезированного на основе ПБ и комплекса **1** представлены в таблице 2. Из данных таблицы видно, что с увеличением конверсии молекулярная масса образцов возрастает,

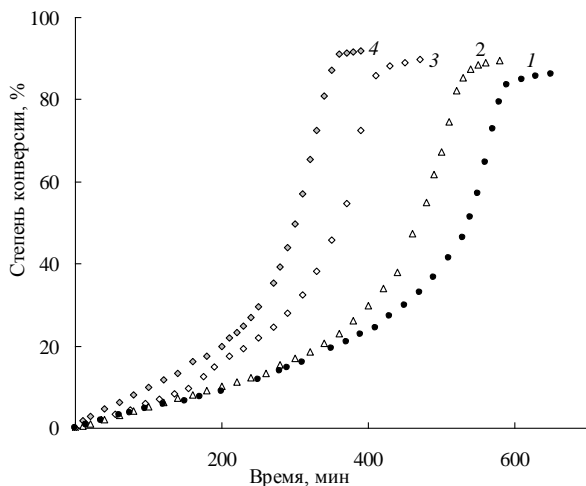


Рис. 2. Зависимость степени конверсии ММА от времени полимеризации при 60 °С в присутствии ПБ (1) и систем ПБ – **1**. [ПБ] = 1.0 ммоль/л, [1] = 0.1 (2), 1.0 (3), 10.0 (4) ммоль/л

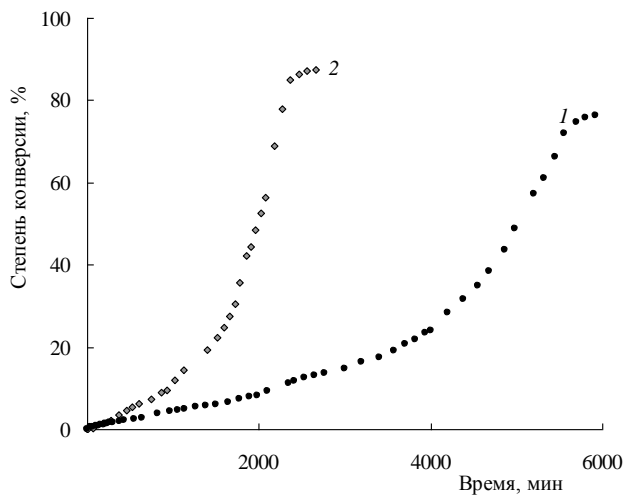


Рис. 3. Зависимость степени конверсии ММА от времени полимеризации при 30 °С в присутствии ПБ (1), и системы ПБ – **1** (2). [ПБ] = [1] = 1.0 ммоль/л коэффициенты полидисперсности составляют 2.4–3.5 и мало меняются на глубоких стадиях превращения.

В микроструктуре ПММА, полученного в присутствии **1** и пероксидного инициатора увеличивается содержание синдиотактических фрагментов в полимерной цепи в среднем на 6–9%, по сравнению с контрольным образцом ПММА. Изменение стереохимического состава макроцепи свидетельствует о влиянии комплекса **1** на стадию роста цепи.

Таблица 2. Зависимость молекулярно-массовых характеристик ПММА, полученного в присутствии ПБ и **1** от степени конверсии мономера. [ПБ] = [1] = 1.0 ммоль/л. $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Степень конверсии, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
10	2280	950	2.4
20	2530	980	2.6
40	4600	1320	3.5
60	5290	1560	3.4
80	5450	1690	3.2

Таким образом, введение в полимеризацию ММА комплекса **1** позволяет увеличивать скорость процесса, а также влиять на молекулярные характеристики ПММА (снижать молекулярную массу, повышать стереорегулярность).

Экспериментальная часть

ММА (фирма «Fluka», Германия) перед использованием дважды перегоняли при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 48\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 140\text{ мм рт. ст.}$). ПБ трехкратно перекристаллизовывали из этанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Комплекс $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+(\text{Piv}) \cdot 3\text{EtOH}$ (**1**) получали и очищали по ранее описанной методике³. Чистоту использованных реагентов контролировали методом $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии.

Для полимеризации в массу реакционную смесь заливали в ампулу, дегазировали раствор трехкратным повторением циклов замораживание – размораживание до остаточного давления 1.3 Па и запаивали ампулу, помещали ее в термостат с температурой $(60 \pm 0.1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали до достижения соответствующей степени конверсии. Затем ампулу охлаждали и вскрывали. Образовавшийся полимерный продукт растворяли в ацетоне и осаждали 10–15-кратным избытком метанола. От остатков инициатора и модифицирующей добавки образцы очищали путем трехкратного переосаждения. Кинетику процесса на глубоких стадиях превращения (затворная жидкость: глицерин) изучали дилатометрически⁴.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров (среднемассовая M_w и среднечисленная M_n молекулярные массы) определяли с использованием гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Waters GPC 2000 System» (элюент - тетрагидрофуран, скорость потока - $0.5\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$). Систему колонки калибровали по полистирольным стандартам с $M_w/M_n \leq 1.2$.

Спектры ^1H ЯМР растворов полимеров в CDCl_3 записывали при 25 °С на приборе AM-300 (фирма «Bruker», Германия) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта и использовали для определения содержания синдиотактических последовательностей в макромолекулах⁵.

Физико-химические характеристики очищенных перегнанных растворителей (метанол, ацетон,

МАТЕРИАЛЫ XIV МОЛОДЕЖНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

тетрагидрофуран, дейтерохлороформ), а также глицерина, используемого в качестве затворной жидкости, соответствовали литературным данным⁶.

Библиографический список

- 1 Гришин Д.Ф. Семенычева Л.Л. // *Успехи химии*. **2001**. Т. 70. С. 486.
- 2 Якиманский А.В. // *Высокомолекулярные соединения С*. **2005**. Т. 47. С. 1241.
- 3 Кискин М.А., Фомина И.Г., Сидоров А.А., Александров Г.Г., Прошенкина О.Ю., Икорский В.Н., Шведенков Ю.Г., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., Моисеев И.И. // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. **2004**. С. 2403.
- 4 Гладышев Г.П. *Полимеризация виниловых мономеров*. Алма-Ата: Наука, **1964**. 322 с.
- 5 Ferguson R.C. // *Journal of American Chemical Society, Polymer Preparation*. **1985**. V. 6. P. 182.
- 6 Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. Москва: Мир, **1976**. 542 с.