



ВЛИЯНИЕ ФЕРРОЦЕНА НА РАСТВОРНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ю. И. Пузин*, П. Ю. Пузин

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Influence of ferrocene on the solution polymerization of methyl methacrylate

Yu. I. Puzin, P. Yu. Puzin

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

ABSTRACT

Kinetic study of the methyl methacrylate solution polymerization in the presence of ferrocene in solvents, differing in polarity (benzene, toluene, ethyl acetate) has been carried out. It is shown that the speed of the process is significantly increased and activation energy of polymerization falls largely in the presence of ferrocene. The influence of the polarity of the medium on the kinetic parameters of the process is traced. The largest increase in speed and drop in activation energy of polymerization observed in the most polar ethyl acetate.

KEYWORDS

Methyl methacrylate;
Ferrocene;
Solution polymerization;
Solvent polarity.

© 2022 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

Полимеризация в растворах является распространенным промышленным методом синтеза полимеров. Подбирая растворитель, можно регулировать не только скорость и температуру процесса вплоть до глубоких конверсий мономера, но и молекулярную массу продукта в широких пределах [1].

Другим важнейшим способом инициирования растворной полимеризации и регулирования её протекания в водных и водно-эмульсионных средах является применение окислительно-восстановительных иницирующих систем (ОВИС) [2]. Их использование имеет ряд преимуществ перед такими инициаторами, как пероксиды и азо-соединения. Во-первых, энергия активации иницирования ОВИС ниже, чем, например, у пероксидов (40-60 вместо 120-170 кДж/моль). Это позволяет проводить полимеризацию при невысоких температурах, что, к тому же, снижает вероятность протекания побочных реакций.

Во-вторых, подбирая концентрации (соотношение) компонентов ОВИС, можно менять скорость полимеризации, воздействовать на молекулярные массы и полидисперсность полимера, его важные эксплуатационные свойства.

Состав ОВИС разнообразен [2], но их применение ограничено, как правило, водными растворами и эмульсиями. Это связано с тем, что компоненты ОВИС

плохо растворимы в органических жидкостях. Известно несколько иницирующих систем, которые эффективны в неводных средах. Это системы, включающие органические пероксиды и амины [3] или геминальные бисульфиды [4]. Но механизм ред-окс-взаимодействия при этом существенно меняется. Наиболее эффективными в неводных средах становятся ОВИС, для которых характерно образование промежуточных соединений или стабилизированных частиц, способных к иницированию полимеризации.

Более широкие возможности регулирования полимеризации дают ОВИС с участием металлоорганических соединений, которые не только значительно ускоряют процессы гомо- и сополимеризации большого круга мономеров, но и воздействуют на состав, структуру и свойства получаемого полимера [5]. В последнее время среди соединений металлов наибольшее внимание уделяется металлоценовым соединениям, которые достаточно стабильны в условиях иницирования полимеризации: ферроцену, титано-, цирконо- и гафноцендихлоридам и их производным [6, 7]. В их присутствии скорость полимеризации в массе мономера растет многократно, макромолекула приобретает регулярное строение, полидисперсность заметно снижается [7, 8].

Поведение металлоценов в растворной полимеризации виниловых мономеров малоизучено. Считается [9], что радикальной полимеризации в растворах присущи закономерности, характерные для процесса в массе (блочная полимеризация). Но если при полимеризации в массе присутствуют металлоцены, то, наряду с

*E-mail: ppuziny@mail.ru

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP2022SI200653>

классическим, реализуется и комплексно-радикальный механизм полимеризации, в основе которого лежит взаимодействие металлоцена с инициатором и радикалом роста [10]. Это взаимодействие, помимо химических доказательств [6,8,10], подтверждается и квантово-химическими расчётами [11].

При переходе от блочной к растворной полимеризации также необходимо учитывать и возможное влияние среды на взаимодействие металлоцена как с мономером, так и с инициатором. Показано [12], что ферроцен вступает в комплексообразование с метилметакрилатом и стиролом, причём оно более ярко выражено в полярных средах. Поэтому изучение закономерностей растворной полимеризации виниловых мономеров, инициированной металлоценовыми иницирующими системами, является важным и актуальным. Нами проведено исследование кинетических зависимостей полимеризации метилметакрилата в растворителях разной полярности (бензол, толуол и этилацетат) в присутствии пероксида бензоила и ферроцена.

Экспериментальная часть

Метилметакрилат (ММА) очищали многократным промыванием 10% раствором NaOH, затем – дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Промытый мономер сушили безводным сульфатом магния, и дважды перегоняли в вакууме при остаточном давлении 70 мм рт.ст. Отбирали фракцию, кипящую при 69 °С; плотность 0.945 г/см³ при 20 °С.

Растворители после очистки общепринятыми методами [13] по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

В качестве инициатора использовали пероксид бензоила (ПБ), который дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре.

Ферроцен (ФЦ) использовали химически чистый, реактивный, перед применением очищали возгонкой.

Полимеризацию проводили по известной методике [14] в интервале температур от 30 до 60°, которые поддерживали с точностью $\pm 0.05^\circ$. Начальные концентрации веществ в растворе составляли: 5 моль/л ММА, 1×10^{-2} моль/л ПБ и ФЦ. За изменением концентрации мономера следили методом отбора проб, содержание ММА в которых определяли бромид-броматным методом по описанной методике [15].

Результаты и их обсуждение

Оказалось, что в присутствии ферроцена скорость растворной полимеризации ММА существенно повышается (рис., табл.). При этом наиболее значительный рост скорости наблюдается на начальной стадии процесса, затем скорость стабилизируется и достигает значения, близкого к скорости процесса, протекающего без ферроцена.

Также можно видеть, что относительный рост скорости полимеризации в присутствии ФЦ сохраняется при понижении температуры процесса, что связано с меньшей энергией активации последнего в присутствии ферроцена (табл.). В целом, полученные закономерности полимеризации ММА в бензоле сходны с полученными ранее для его полимеризации в массе [6]. При проведении процесса в более полярных растворителях отмеченные

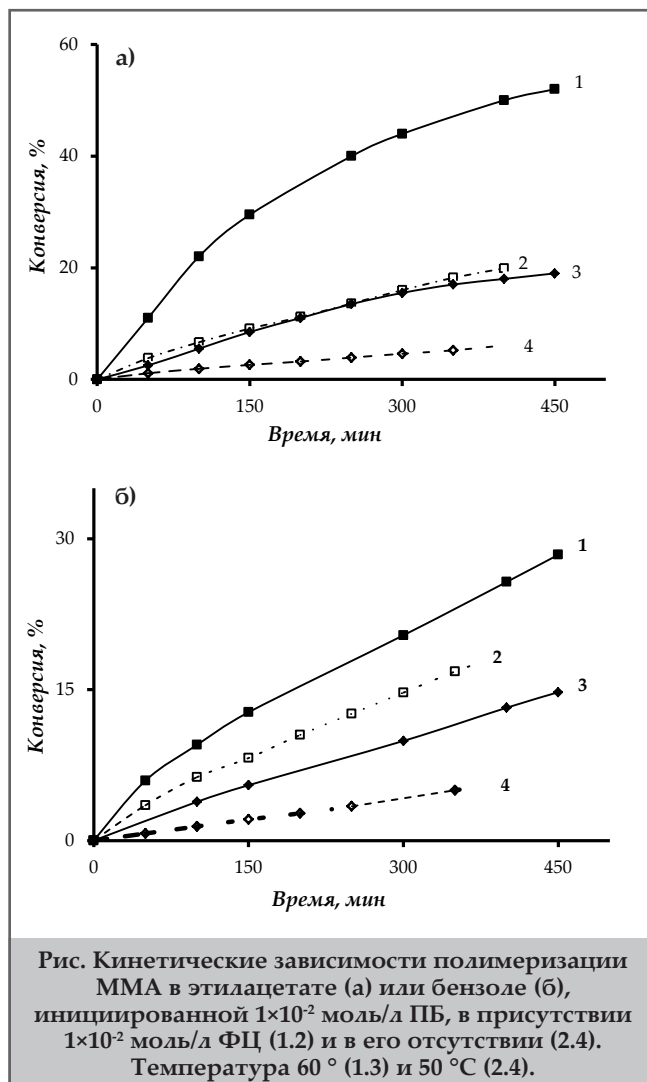


Рис. Кинетические зависимости полимеризации ММА в этилацетате (а) или бензоле (б), инициированной 1×10^{-2} моль/л ПБ, в присутствии 1×10^{-2} моль/л ФЦ (1.2) и в его отсутствии (2.4). Температура 60 °С (1.3) и 50 °С (2.4).

зависимости сохраняются.

При полимеризации в этилацетате, наиболее полярном из исследованных растворителей, ФЦ вызывает наиболее сильный рост скорости процесса (табл.). Таким образом, введение ферроцена существенно ускоряет процесс растворной полимеризации метилметакрилата, при этом эффективная энергия активации процесса падает.

Влияние ферроцена на процессы полимеризации винильных мономеров в массе изучалось довольно подробно. Установлено [6, 7], что ускорение полимеризации в присутствии ФЦ связано, прежде всего, с тем, что формируется промежуточный комплекс ПБ-ФЦ, при распаде которого образуется больше иницирующих радикалов, причем эффективность иницирования также растет.

Однако этим влияние не ограничивается. Ферроцен взаимодействует и с радикалами роста [11], что приводит к тому, что полимеризация начинает приобретать некоторые черты координационно-ионного процесса. Проведение квантово-химических расчетов позволило предложить наиболее вероятные структуры для формирующихся промежуточных частиц [11] (схема).

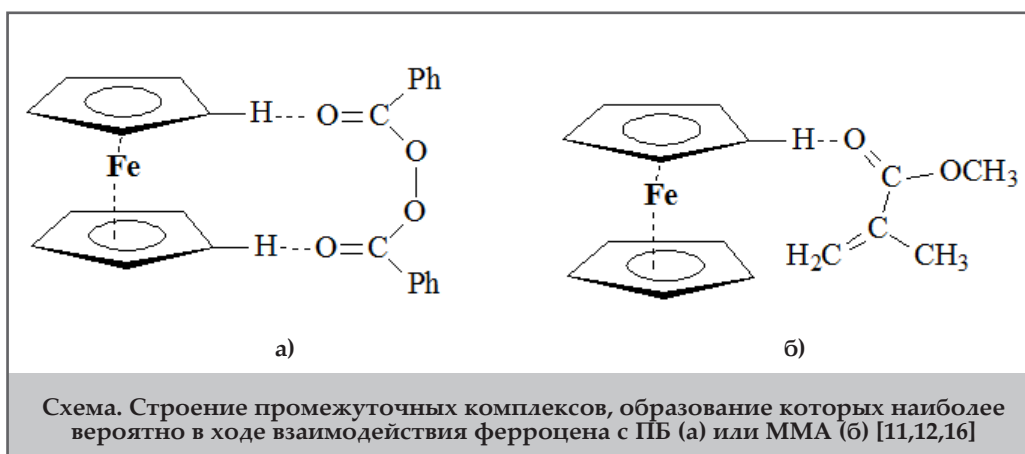
Эти структуры подтверждают установленные ранее факты об участии сложноэфирных групп ММА в формировании промежуточного комплекса с ФЦ [12], а также о вовлечении атомов водорода циклопентадиенильного кольца во взаимодействие как с пероксидом бензоила, так и с ММА [16].

Важно отметить, что комплексы а и б (схема) характе-

Таблица

Кинетические параметры растворной полимеризации метилметакрилата в бензоле, толуоле и этилацетате при различных температурах в присутствии ферроцена. Инициатор – пероксид бензоила, 1×10^{-2} моль/л; концентрация мономера 5 моль/л; ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя

Температура, °С	Скорость полимеризации, $\times 10^3$, моль / (л·мин)		Энергия активации, ± 0.5 кДж/моль	
	Без ФЦ	с ФЦ	Без ФЦ	с ФЦ
<i>Растворитель – бензол ($\epsilon = 2.284$)</i>				
40	0.72	3.10	81.4	39.1
50	1.90	5.68		
60	4.71	7.62		
<i>Растворитель – толуол ($\epsilon = 2.379$)</i>				
40	0.71	4.12	77.8	33.6
50	1.75	6.71		
60	4.33	8.94		
<i>Растворитель – этилацетат ($\epsilon = 6.02$)</i>				
40	0.90	7.56	66.8	24.4
50	1.71	9.61		
60	4.22	13.28		



ризуются небольшими и близкими значениями теплоты образования и энергии активации, близкой по величине к энергии активации свободно-радикального роста цепей [11]. Следовательно, условия проведения полимеризации в присутствии ФЦ будут существенно влиять как на кинетические характеристики процесса, так и на свойства синтезируемого полимера.

Понятно также, что природа растворителя будет сказываться на протекании полимеризации. Учитывая, что самым полярным из исследованных растворителей

является этилацетат, можно ожидать, что именно в нём будет наблюдаться максимальное (среди исследованных растворителей) ускорение процесса, что и наблюдается в действительности (табл.). При этом, добавляя ФЦ, можно повысить скорости полимеризации в растворе до величин, характерных для процесса в массе: так, скорость блочной полимеризации ММА при 60°C достигает значения 9.23×10^{-3} моль/(л·мин) [6], что сопоставимо со скоростью полимеризации в этилацетате при 50°C или в толуоле при 60°C в присутствии ФЦ (табл.).

Выводы

Растворная полимеризация, один из промышленных методов синтеза важных полимеров – полистирола, полиакрилатов, политетрафторэтилена и их сополимеров, - протекает медленнее, чем полимеризация в массе, и приводит к получению продуктов с меньшей молекулярной массой. В результате проведенных исследований:

1. Показано, что введение ферроцена позволяет значительно ускорить процесс растворной полимеризации метилметакрилата вследствие взаимодействия ферроцена как с инициатором, так и с радикалами роста.
2. Установлено, что энергия активации существенно падает при добавлении ферроцена, что позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах.
3. Прослежено влияние полярности среды на кинетические параметры процесса: наибольший рост скорости и падение энергии активации полимеризации наблюдается в наиболее полярном растворителе (из исследованных).
4. Применение ферроцена не потребует изменений в производственной технологической схеме проведения растворной (со)полимеризации.

Литература

1. Николаев, А. Ф., Крыжановский, В. К., Бурлов, В. В. и др. (2008). Технология полимерных материалов. Санкт-Петербург: Профессия.
2. Долгопосок, Б. А., Тинякова, Е. И. (1982). Генерирование радикалов и их реакции. Москва: Наука.
3. Заикина, А. В., Ярмухамедова, Э. И., Пузин, Ю. И., Монаков, Ю. Б. (2010). Исследование полимеризации метилметакрилата, инициированной системой N,N-диметил-N-бензиламин – пероксид бензоила. *Известия ВУЗ. Серия: химия и химическая технология*, 53(3), 86-89.
4. Puzin, Yu. I., Lepyanin, G. V. (1990). Sulfur organic initiators applied to radical polymerization. *Sulfur Reports*, 10(1), 1-22.
5. Shchepalov, A. A., Grishin, D. F. (2008). Dicyclopentadienyltitanium chlorides as regulators of free-radical polymerization of vinyl monomers. *Polymer Science. Series A*, 50(4), 382-387.
6. Puzin, Yu. I., Yumagulova, R. Kh., Kraikin, V. A. (2001). Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene. *European Polymer Journal*, 37(9), 1801.
7. Kraikin, V. A., Ionova, I. A., Puzin, Yu. I., et al. (2000). The effect of ferrocene addition on the molecular mass and thermal stability of PMMA. *Polymer Science. Series A*, 42(9), 1042-1045.
8. Киреев, В. В. (2015). Высокомолекулярные соединения. Москва: Юрайт.
9. Исламова, Р. М., Садыкова, Г. Р., Пузин, Ю. И. и др. (2008). Влияние трехкомпонентной инициирующей системы ферроцен-цирконоцендихлорид-пероксид бензоила на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 50(5), 938-944.
10. Фризен, А. К. (2016). Металлокомплексные соединения в радикально инициируемой полимеризации. Квантово-химическое обоснование концепции радикально-координационной полимеризации. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Уфа: Уфимский институт химии РАН.
11. Пузин, Ю. И., Кузнецов, С. И., Голованов, А. А. (2017). Взаимодействие ферроцена со стиролом и метилметакрилатом в средах разной полярности. *Журнал общей химии*, 87(5), 838-843.
12. Органикум. Т.2. (2008). Москва: Мир.
13. Торощева, А. М., Белгородская, К. В., Бондаренко, В. М. (1972). Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград: Химия.
14. Сиггиа, С., Ханна Дж. Г. (1983). Количественный органический анализ по функциональным группам. Москва: Химия.
15. Исламова, Р. М., Пузин, Ю. И., Крайкин, В. А. и др. (2006). Регулирование процесса полимеризации метилметакрилата тройными инициирующими системами. *Журнал прикладной химии*, 79(9), 1525-1528.
16. Пузин, Ю. И., Гафуров, М. А. (2015). Взаимодействие металлоценов с малеиновым ангидридом. *Журнал общей химии*, 85(10), 1704-1707.

References

1. Nikolaev, A. F., Kryzhanovsky, V. K., V. V. Burlov, et al. (2008). Technology of polymer materials. St. Petersburg: Publishing House Profession.
2. Dolgoplosk, B. A., Tinyakova, E. I. (1982). Generation of free radicals and their reactions. Moscow: Nauka.
3. Zaikina, A. V., Yarmuhamedova, E. I., Puzin, YU. I., Monakov, YU. B. (2010). Issledovanie polimerizacii metilmetakrilata, inicirovannoj sistemoy N,N-dimetil-N-benzilamin – peroksid benzoila. *Izvestiya VUZ. Seriya: himiya i him.tekhnologiya*, 53(3), 86-89.
4. Puzin, Yu. I., Lepyanin, G. V. (1990). Sulfur organic initiators applied to radical polymerization. *Sulfur Reports*, 10(1), 1-22.
5. Shchepalov, A. A., Grishin, D. F. (2008). Dicyclopentadienyltitanium chlorides as regulators of free-radical polymerization of vinyl monomers. *Polymer Science. Series A*, 50(4), 382-387.
6. Puzin, Yu. I., Yumagulova, R. Kh., Kraikin, V. A. (2001). Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene. *European Polymer Journal*, 37(9), 1801.
7. Kraikin, V. A., Ionova, I. A., Puzin, Yu. I., et al. (2000). The effect of ferrocene addition on the molecular mass and thermal stability of PMMA. *Polymer Science. Series A*, 42(9), 1042-1045.
8. Kireev, V. V. (2015). High-molecular compounds. Moscow: Yurayt.
9. Islamova, R. M., Sadykova, G. R., Puzin, Yu. I., et al. (2008). Effect of a three-component initiation system ferrocene-zirconocene dichloride-benzoyl peroxide on the free-radical polymerization. *Polymer Science, Series B*, 50(5), 938-944.
10. Frizen, A. K. (2016). Metallokompleksnye soedineniya v radikal'no-koordinacionnoj polimerizacii. Kvantovo-himicheskoe obosnovanie koncepcii radikal'no-koordinacionnoj polimerizacii. Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni doktora himicheskikh nauk. Ufa: Ufimskij institut himii RAN.
11. Puzin, Yu. I., Kuznecov, S. I., Golovanov, A. A. (2017). Vzaimodejstvie ferrocena so stirolo i metilmetakrilatom v sredah raznoj polyarnosti. *Zhurnal Obshchej Himii*, 87(5), 838-843.
12. Organicum. Vol.2. (2008). Moscow: Mir.
13. Toroptseva, A.M., Belogorodskaya, K. V., Bondarenko, V. M. (1972). Laboratory workshop on chemistry and technology of high-molecular compounds. Leningrad: Chemistry.
14. Siggia, S., Hanna, J. G. (1983). Quantitative organic analysis via functional groups. Moscow: Chemistry.
15. Islamova, R. M., Puzin, YU. I., Kraikin, V. A. i dr. (2006). Regulirovanie processa polimerizacii metilmetakrilata trojnymi iniciiruyushchimi sistemami. *Zhurnal Prikladnoj Himii*, 79(9), 1525-1528.
16. Puzin, YU. I., Gafurov, M. A. (2015). Vzaimodejstvie metallocenov s maleinovyim angidridom. *Zhurnal Obshchej Himii*, 85(10), 1704-1707.

Влияние ферроцена на растворную полимеризацию метилметакрилата

Ю.И. Пузин, П.Ю. Пузин

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Реферат

Проведено кинетическое исследование процесса растворной полимеризации метилметакрилата в присутствии ферроцена в растворителях, отличающихся полярностью: бензоле, толуоле, этилацетате. Показано, что скорость процесса значительно увеличивается, а энергия активации полимеризации существенно падает в присутствии ферроцена. Прослежено влияние полярности среды на кинетические параметры процесса: наибольший рост скорости и падение энергии активации полимеризации наблюдается в наиболее полярном этилацетате.

Ключевые слова: метилметакрилат; ферроцен; растворная полимеризация; полярность среды.

Metil metakrilatın məhlul polimerləşməsinə ferrosenin təsiri

Yu. İ. Puzin, P. Yu. Puzin

Ufa Dövlət Neft Texniki Universiteti, Ufa, Rusiya

Xülasə

Polarlığı ilə seçilən benzol, toluol, etilasetat həlledicilərində ferrosenin iştirakı ilə metilmetakrilatın məhlul polimerləşməsi prosesinin kinetik tədqiqi aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, ferrosenin iştirakı ilə prosesin sürəti əhəmiyyətli dərəcədə artır, polimerləşmənin aktivləşmə enerjisi isə aşağı düşür. Prosesin kinetik parametrlərinə mühitin polyarlığının təsiri izlənilmişdir: prosesin sürətinin ən böyük artımı və polimerləşmənin aktivləşmə enerjisinin düşməsi nisbətən daha polyar etilasetatda müşahidə olunmuşdur.

Açar sözlər: metilmetakrilat; ferrosen; məhlulun polimerləşməsi; mühitin polarlığı.