



МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННОГО РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНА

Ю. И. Пузин¹, П. Ю. Пузин^{*2}

¹Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия
²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Molecular mass characteristics of poly(methyl methacrylate) obtained by solution polymerization in the presence of ferrocene

Yu. I. Puzin¹, P. Yu. Puzin^{*2}

Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia
 Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

ABSTRACT

The study of the effect of ferrocene on the molecular weight and polydispersity of poly(methyl methacrylate) obtained by polymerization in solvents differing in polarity (benzene, toluene, ethyl acetate) was carried out. It is shown that both the mass and the number average molecular weights of poly(methyl methacrylate) decrease, and the polydispersity is preserved. It has been found that during the process in the most polar ethyl acetate, the effect of ferrocene on the molecular weight is most significant.

Keywords: methyl methacrylate; ferrocene; solution polymerization; solvent polarity.

© 2023 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Полимеризация в растворах используется в промышленности для получения целого ряда полимеров: полиэтилена, полипропилена, поливиниловых эфиров, их модификации и т.д. [1, 2]. Меняя растворитель, можно регулировать в широких пределах не только скорость и температуру процесса вплоть до глубоких конверсий мономера, но и молекулярную массу продукта.

С другой стороны, процесс растворной полимеризации протекает с меньшей скоростью, и молекулярная масса макромолекул также меньше, чем при блочной полимеризации [3]. Последнее связано с тем, что процессы передачи цепи на растворитель сказываются на величине степени полимеризации.

Повысить скорость растворной полимеризации можно, например, используя окислительно-восстановительные иницирующие системы (ОВС): их применение, помимо кратного увеличения скорости, дает возможность проводить полимеризацию при невысоких температурах и снижает вероятность протекания побочных реакций. К тому же, подбирая концентрации (соотношение) компонентов ОВИС, можно воздействовать на молекулярные массы и полидисперсность полимера, его важные эксплуатационные свойства [3-5]. Так, при синтезе полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола с использованием ОВС «пероксиды – геминальные бисульфиды» степень полимеризации обычно растет [6], а систем «пероксиды – амины» – падает [7].

В последнее время активно исследуются ОВС с участием различных металлорганических соединений. В их присутствии значительно ускоряются процессы гомо- и сополимеризации большого числа мономеров [8]. Отмечено, что они комплексно влияют на состав, структуру и свойства получаемого полимера [8, 9]. Наибольшее внимание привлекают системы на основе металлоценовых соединений, которые достаточно стабильны в условиях иницирования полимеризации: ферроцену, титано-, цирконо- и гафноцендихлоридам и их производным [8-10]. В их присутствии скорость полимеризации в массе мономера растет многократно, макромолекула приобретает регулярное строение, полидисперсность заметно снижается. Чаще всего используют ферроцен (ФЦ), так как он наиболее стабилен, а методики его получения хорошо известны.

Полимеризация виниловых мономеров в массе (блоке) в присутствии ферроцена изучена достаточно подробно [8]. В случае растворной полимеризации показано [11], что вопрос снижения скорости также успешно разрешается при использовании ферроцена. Но необходимо выяснить, как при этом меняются молекулярная масса, полидисперсность и микроструктура получаемого в их присутствии полимера. Поэтому, для оценки возможностей промышленного использования таких систем при синтезе полимеров методом растворной полимеризации нами проведено исследование влияния ФЦ на молекулярные массы и полидисперсность полиметилметакрилата, полученного в различных растворителях: бензоле, толуоле и этилацетате.

E-mail: ppuziny@mail.ru

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20230100818>

Экспериментальная часть

Метилметакрилат 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 [12] 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 [13] в интервале температур от 30 до 60 °С, 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 [14]. По достижении конверсии мономера $\approx 5-8\%$ полимеризации прекращали, полимер осаждали в гексан, промывали, фильтровали и сушили в вакууме при 40 °С до постоянной массы. Затем полимер подвергали очистке переосаждением из бензольного раствора в гексан.

Для определения среднемассовой и среднечисленной молекулярных масс и молекулярно-массового распределения полимеров использовали метод гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Анализы проводили на жидкостном хроматографе фирмы «Waters Alliance GPC/V 2000», оснащенный четырьмя колонками, заполненными стирогелем фирмы «Waters» с размерами пор $10^3 \div 10^6$ Å, температура разделения 30 °С, элюент – тетрагидрофуран, скорость элюирования 0.5 мл/мин.

Результаты и их обсуждение

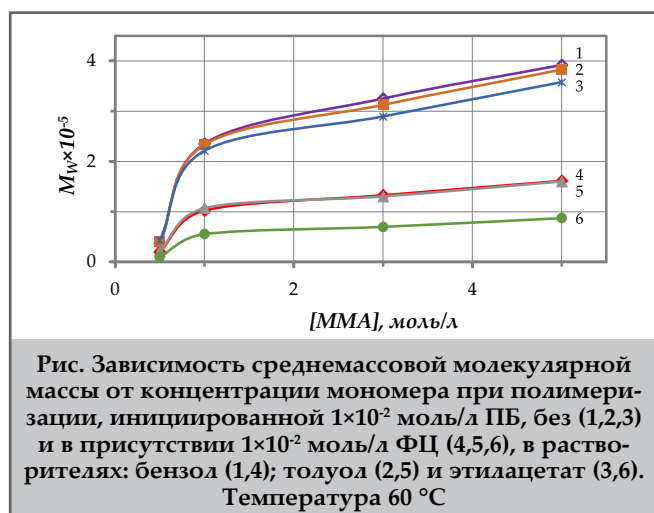
Оказалось, что в присутствии ферроцена молекулярная масса полимера снижается (табл. 1). Падение наблюдается как в случае среднемассовой (M_w), так и среднечисленной (M_n) молекулярных масс. Также можно видеть, что полидисперсность (M_w/M_n) синтезируемого полимера практически не меняется, если процесс проводить в бензоле или толуоле. Некоторая тенденция к снижению полидисперсности наблюдается при полимеризации в этилацетате. При понижении температуры молекулярная масса также закономерно растет.

Снижение молекулярных масс может быть вызвано, прежде всего, значительным ростом скорости растворной полимеризации [11]. Причиной такого повышения является, прежде всего, взаимодействие ферроцена с пероксидом бензоила, приводящее к формированию окислительно-восстановительной иницирующей системы (ОВС) [9, 11]. Важно отметить, что для этой ОВС характерно менее значительное падение молекулярных масс, чем в случае иницирования только пероксидом бензоила.

На рисунке представлена зависимость молекулярной массы M_w синтезируемого полимера от концентрации

Таблица 1					
Молекулярно-массовые характеристики					
полиметилметакрилата, полученного раствор-					
ной полимеризацией в присутствии ферроцена.					
Инициатор – 1×10^{-2} моль/л ПБ, $[\text{ФЦ}]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.					
(Часть данных)					
T, °C	[M], моль/л	[ФЦ], моль/л	M_w	M_n	M_w/M_n
Растворитель – бензол					
60	0.5	---	36470	17370	2.1
		0.01	20000	9090	2.2
	1.0	---	235290	117650	2.0
		0.01	102350	51180	2.0
50	0.5	---	63530	31760	2.0
		0.01	22350	11180	2.0
	1.0	---	128240	61070	2.1
		0.01	84710	38500	2.2
	5.0	---	640010	304760	2.1
		0.01	224710	102140	2.2
Растворитель – толуол					
60	0.5	---	40030	19060	2.1
		0.01	21020	10510	2.0
	5.0	---	382650	173930	2.2
		0.01	160070	80040	2.0
40	0.5	---	112380	53510	2.1
		0.01	27320	13010	2.1
	1.0	---	183700	83500	2.2
		0.01	88610	44310	2.0
	5.0	---	512660	222890	2.3
		0.01	245370	129140	1.9
Растворитель – этилацетат					
60	0.5	---	43530	19790	2.2
		0.01	9410	4280	2.2
	1.0	---	221180	105320	2.1
		0.01	55300	27650	2.0
	5.0	---	357670	162580	2.2
		0.01	87060	43530	2.0
50	0.5	---	56470	24550	2.3
		0.01	10590	5300	2.0
	5.0	---	663530	301600	2.2
		0.01	130590	68730	1.9
40	0.5	---	115300	50130	2.3
		0.01	14120	6730	2.1
	1.0	---	216470	94120	2.3
		0.01	80010	38100	2.1
	5.0	---	864710	393050	2.2
		0.01	145880	76780	1.9

мономера в растворе. Видно, что введение ферроцена приводит к снижению величины M_w , причем её рост при повышении содержания мономера в полимеризующейся смеси в присутствии ФЦ меньше. Также видно, что при повышении концентрации мономера рост молекулярной массы полимера наблюдается во всех случаях. Аналогичные зависимости характерны и для среднечисловой молекулярной массы.



Существенное падение M_w в присутствии ферроцена может быть связано, прежде всего, со значительным его влиянием на скорость полимеризации. Показано [8, 9], что ускорение процесса в присутствии ФЦ связано с формированием промежуточного комплекса ПБ-ФЦ, при распаде которого образуется больше иницирующих радикалов, причем эффективность иницирования также растет. Квантово-химические расчеты позволили предложить наиболее вероятные структуры для формирующихся промежуточных частиц [15] (схема).

Важно отметить, что ферроцен способен также к образованию переходного комплекса с мономером – метилметакрилатом, наиболее вероятная структура В которого представлена на схеме. При повышении концентрации MMA в полимеризующейся системе этого



комплекса становится больше, что приводит к тому, что рост молекулярной массы полимера в присутствии ФЦ происходит в меньшей степени, что и наблюдается в действительности (рис.).

В ходе растворной полимеризации нужно учитывать и то, что в присутствии растворителей протекает передача цепи на них, что также может привести к снижению молекулярной массы полимера. Константы передачи цепи на исследованные растворители в ходе полимеризации метилметакрилата приведены в таблице 2 [18]. Видно, что их величина одного порядка, и бензол в наименьшей степени вовлекается в процесс. Тoluол более активен как передатчик цепи, поэтому наблюдается некоторое снижение M_w в его присутствии (рис.).

При проведении полимеризации в этилацетате, однако, наблюдается дополнительное снижение величины M_w , что не коррелирует со значениями констант передачи цепи на растворители (табл. 2). Ещё более значительное падение M_w происходит в присутствии ферроцена. Значит, на процесс растворной полимеризации влияет ещё и полярность среды.

Действительно, из исследованных растворителей этилацетат является наиболее полярным (табл. 2). Известно [16], что именно в полярных средах формируется промежуточный комплекс «ферроцен – метилметакрилат» строения В (схема) [15-17]. Следовательно, дополнительная часть MMA вовлекается в комплексообразование, что и приводит к дополнительному снижению молекулярной массы полимера. Диэлектрические проницаемости бензола и толуола отличаются незначительно, поэтому молекулярные массы полимеров, полученных в этих растворителях, близки по величине.

Параметр	Растворитель		
	Бензол	Толуол	Этилацетат
$k_p \times 10^3, \text{ л/моль} \times \text{с}$	2.3	9.8	7.4
ϵ	2.284	2.379	6.02

Выводы

Растворная полимеризация, один из промышленных методов синтеза важных полимеров – полистирола, полиакрилатов, политетрафторэтилена и их сополимеров, – может протекать с высокими скоростями в присутствии ферроцена. В результате проведенных исследований:

- Впервые показано, что введение ферроцена приводит к снижению как среднемассовой, так и среднечисленной молекулярных масс полиметилметакрилата в ходе растворной полимеризации, причём полидисперсность полимера в целом сохраняется.
- Установлено, что процессы передачи цепи при полимеризации в присутствии ферроцена практически не влияют на молекулярно-массовые характеристики полимера, что имеет исключительное значение для его физико-химических и эксплуатационных свойств.
- Прослежено влияние полярности среды на молекулярные массы полиметилметакрилата: в более полярном растворителе они ниже, чем в неполярных (из исследованных).
- Применение ферроцена не потребует изменений в производственной технологической схеме как проведения растворной (со)полимеризации, так и выделения полученного полимера.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-33-50102-мол_нр).

Литература

1. Николаев, А. Ф., Крыжановский, В. К., Бурлов, В. В. и др. (2008). Технология полимерных материалов. Санкт-Петербург: Профессия.
2. Литвиненко, В. С., Николаев, Н. И. (2012). Разработка утяжеленных биополимерных растворов для капитально-го ремонта скважин. *Записки Горного института*, 199, 375-378.
3. Киреев, В. В. (2015). Высокомолекулярные соединения. Москва: Юрайт.
4. Исламова, Р. М., Садыкова, Г. Р., Пузин, Ю. И. и др. (2008). Влияние трехкомпонентной иницирующей системы ферроцен-цирконоцендихлорид-пероксид бензоила на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата. *Высокомолекулярные соединения (серия Б)*, 50(5), 938-944.
5. 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.
6. Puzin, Yu. I., Leplyanin, G. V. (1990). Sulfur organic initiators applied to radical polymerization. *Sulfur Reports*, 10(1), 1-22.
7. 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.
8. 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), 1801-1812.
9. Исламова, Р. М., Пузин, Ю. И., Крайкин, В. А. и др. (2006). Регулирование процесса полимеризации метилметакрилата тройными иницирующими системами. *Журнал прикладной химии*, 79(9), 1525-1528.
10. 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.
11. Пузин, Ю. И., Пузин, П. Ю. (2022). Влияние ферроцена на растворную полимеризацию метилметакрилата. *SOCAR Proceedings*, SI1, 1-5.
12. Беккер, Х., Беккерт, Р., Бергер, В. и др. (2008). Органикум. Т. 2. Москва: Мир.
13. Торопцева, А. М., Белгородская, К. В., Бондаренко, В. М. (1972). Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград: Химия.
14. Сигтия, С., Ханна, Дж. Г. (1983). Количественный органический анализ по функциональным группам. Москва: Химия.
15. 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.
16. 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.
17. Пузин, Ю. И., Гафуров, М. А. (2015). Взаимодействие металлоценов с малеиновым ангидридом. *Журнал общей химии*, 85(10), 1704-1707.
18. Шур, А. М. (1981). Высокомолекулярные соединения. Москва: Высшая школа.

References

1. Nikolaev, A. F., Kryzhanovsky, V. K., Burlov, V. V., et al. (2008). Technology of polymer materials. St. Petersburg: Publishing House Profession.
2. Litvinenko, V. S., Nikolaev, N. I. (2012). Development of the weighted biopolymer drilling mud for workover. *Journal of Mining Institute*, 199, 375-378.
3. Kireev, V. V. (2015). High molecular weight compounds. Moscow: Yurayt.
4. Islamova, R. M., Sadykova, G. R., Puzin, YU. I. i dr. (2008). Vliyaniye trekhkomponentnoy initsiiruyushchey sistemy ferrotsen-tsirkonotsendikhlorid-peroksid benzoila na protsess radikal'noy polimerizatsii metilmetakrilata. *Vysokomolekulyarnyye Soyedineniya (Seriya B)*, 50(5), 938-944.
5. 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.
6. Puzin, Yu. I., Leplyanin, G. V. (1990). Sulfur organic initiators applied to radical polymerization. *Sulfur Reports*, 10(1), 1-22.
7. Zaikina, A. V., Yarmukhamedova, E. I., Puzin, YU. I., Monakov, YU. B. (2010). Issledovaniye polimerizatsii metilmetakrilata, initsiiovanoy sistemoy N,N-dimetil-N-benzilamin – peroksid benzoila. *Izvestiya VUZ. Seriya: Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 53(3), 86-89.
8. 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), 1801-1812.
9. Islamova, R. M., Puzin, Yu. I., Kraikin, V. A., et al. (2006). Controlling the polymerization of methyl methacrylate with ternary initiating systems. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79(9), 1509-1513.
10. 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.
11. Puzin, Yu. I., Puzin, P. Yu. (2022). Influence of ferrocene on the solution polymerization of methyl methacrylate. *SOCAR Proceedings*, SI1, 1-5.
12. Becker, X., Beckert, R., Berger, V., et al. (2008). Organicum. V. 2. Moscow: Mir.
13. Toroptseva, A. M., Belogorodskaya, K. V., Bondarenko, V. M. (1972). Laboratornyy praktikum po khimii i tekhnologii vysokomolekulyarnykh soyedineniy. Leningrad: Khimiya.

14. Siggia, S., Hanna, J. G. (1979). Quantitative organic analysis via functional groups. *New York: Wiley*.
15. Frizen, A. K. (2016). Metallokompleksnyye soyedineniya v radikal'no initsiiruyemoy polimerizatsii. Kvantovokhimicheskoye obosnovaniye kontseptsii radikal'no-koordinatsionnoy polimerizatsii. Avtoreferat dissertatsii na soiskaniye uchenoy stepeni doktora khimicheskikh nauk. *Ufa: Ufimskiy Institut Khimii RAN*.
16. Puzin, Y. I., Kuznetsov, S. I., Golovanov, A. A. (2017). Interaction of ferrocene with styrene and methyl methacrylates in the media of different polarity. *Russian Journal of General Chemistry*, 87(5), 1026-1030.
17. Puzin, Y. I., Gafurov, M. A. (2015). Reaction of metallocenes with maleic anhydride. *Russian Journal of General Chemistry*, 85(10), 2334-2337.
18. Shur, A. M. (1981). High molecular weight compounds. *Moscow: Higher School*.

Молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, полученного растворной полимеризацией в присутствии ферроцена

Ю. И. Пузин¹, П. Ю. Пузин²

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Реферат

Проведено исследование влияния ферроцена на молекулярную массу и полидисперсность полиметилметакрилата, полученного полимеризацией в растворителях, отличающихся полярностью: бензоле, толуоле, этилацетате. Показано, что как среднемассовая, так и среднечисловая молекулярные массы полиметилметакрилата уменьшаются, а полидисперсность при этом сохраняется. Выяснено, что при проведении процесса в наиболее полярном этилацетате влияние ферроцена на молекулярную массу наиболее значительно.

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

Ferrosenin iştirakı ilə məhlulda polimerləşən polimetil metakrilatın molekulyar kütlə xüsusiyyətləri

Y. İ. Puzin¹, P. Y. Puzin²

Sankt-Peterburq Dağ-mədən Universiteti, Sankt-Peterburq, Rusiya
Ufa Dövlət Neft Texniki Universiteti, Ufa, Rusiya

Xülasə

Polyarlığı ilə fərqlənən benzol, toluol, etil asetat həlledicilərində polimerləşmə yolu ilə əldə edilən polimetil metakrilatın molekulyar çəkisinə və polidispersliyinə ferrosenin təsiri üzərində tədqiqat aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, polimetil metakrilatın həm orta çəkili, həm də orta saylı molekulyar kütlələri azalır, polidisperslik isə olduğu kimi qalır. Məlum olmuşdur ki, proses ən qütblü etil asetatda aparıldıqda ferrosenin molekulyar kütləyə təsiri daha çox olur.

Açar sözlər: metilmetakrilat; ferrosen; məhlullu polimerləşmə; mühitin qütblüyü.