

На правах рукописи

НАСРЕТДИНОВА РИММА НАИЛЕВНА

**Радикальная полимеризация метилметакрилата
в присутствии иницирующих систем
“пероксид бензоила - металлокомплексы
5,10,15,20-тетракис(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина”**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Уфа-2006

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН и в ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет»

Научный руководитель:

академик РАН
Монаков Юрий Борисович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
профессор
Колесов Сергей Викторович

кандидат химических наук
доцент
Савельева Ирина Генриховна

Ведущая организация:

Институт химии растворов
Российской академии наук,
г. Иваново

Защита состоится «1» декабря 2006 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г.Уфа, пр. Октября, 71, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат разослан «1» ноября 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., проф.



Ф.А. Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Управление процессом радикальной полимеризации путем целенаправленного влияния на активность мономеров и радикалов роста является важной задачей в исследованиях методов синтеза полимеров с определенной структурой и заданными свойствами. Один из методов регулирования основан на введении в реакционную массу различных соединений, реагирующих с радикалом-носителем цепи. В этой связи актуальной проблемой в изучении радикальных процессов является поиск добавок, позволяющих контролировать реакцию полимеризации на стадиях инициирования, роста и обрыва цепи.

В настоящее время для проведения радикальной полимеризации в регулируемом режиме предложено довольно много металлосодержащих органических веществ. Применение в этих целях координационных соединений порфиринов, содержащих атомы переходных металлов, представляет существенный интерес. Он вызван, прежде всего, природой порфириновых циклов, которые проявляют уникальные каталитические свойства в процессах обмена веществ в растительных и животных организмах (реакции переноса кислорода, окисления, переноса метильной группы, трансформация световой энергии в химическую), т.е. данные соединения являются эффективными катализаторами биохимических реакций с участием природных высокомолекулярных соединений. Поэтому детальное изучение влияния порфиринов на синтез полимерных материалов методом радикальной полимеризации и свойства образующихся полимеров представляется весьма актуальным.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИОХ УНЦ РАН по теме: «Синтез полифункциональных полимеров методами радикальной гомо- и сополимеризации, закономерности процессов и свойства полимеров» (№ 01.20.00.13601), в рамках ФНЦГП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» (госконтракт № 02.444.11.7067), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 05-03-32087а), фонда РФФИ поддержки научных школ (№ НШ-9342.2006.3).

Цель работы. Изучение кинетических закономерностей процесса радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии металлокомплексов порфиринов, а также исследование свойств полученных полимеров.

Научная новизна и практическая значимость. Найдены новые эффективные иницирующие системы, состоящие из пероксидного инициатора и 5,10,15,20-тетракис(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина и его металлокомплексов. Показано влияние изученных соединений на стадии инициирования, роста и обрыва цепи, что дает возможность осуществления радикальной полимеризации в регулируемом режиме и получения полимеров с заданными свойствами. Определены значения кинетических параметров полимеризации, молекулярно-массовых характеристик, микроструктуры и термостойкости синтезируемых полимеров. На основании экспериментальных данных по оценке молекулярно-массового распределения с помощью метода регуляризации А.Н.Тихонова показана и обоснована кинетическая неоднородность активных центров иницирующей системы, включающей в себя кобальтсодержащий порфирин.

Обнаружено стереорегулирующее действие порфиринов на процесс радикальной полимеризации, благодаря которому возможно получение полимеров определенной микроструктуры с улучшенными эксплуатационными характеристиками, что значительно расширяет область применения синтезируемых материалов.

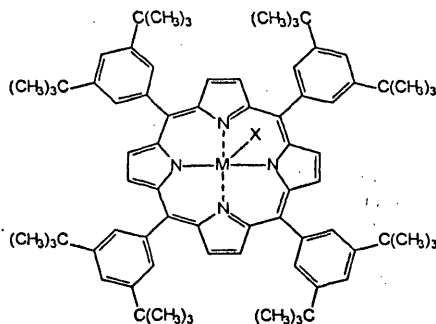
Апробация работы. Основные результаты работы доложены на IV Всероссийской научной Интернет-конференции “Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии” (Уфа, 2005г.), II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2006г.), Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2006” – Химия” (Москва, 2006г.), VII Российской конференции “Механизмы каталитических реакций” (с международным участием) (Санкт-Петербург, 2006г.), Международной конференции “Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности” (Санкт-Петербург, 2006г.), XXIV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Моск. обл., 2006г.).

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 8 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав и списка цитируемой литературы (160 наименований). Работа изложена на 120 страницах машинописного текста, включая 9 таблиц и 34 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Для исследований использовали 5,10,15,20-тетракис(3',5'-дитретбутилфенил)порфирин (I) и его металлокомплексы, содержащие металлы IV и VIII групп (II-V)¹:



- $M = 2H$; (без металла) (I)
 $M = (Ti=O)$ (II)
 $M = Zr$; $X = 2Acac^-$ (III)
 $M = Fe$; $X = Cl^-$ (IV)
 $M = Co$; $X = CH_3COO^-$ (V)

¹ Автор выражает глубокую признательность профессору Койфману Оскару Иосифовичу и его сотрудникам за предоставленные образцы порфиринов.

1. Кинетические характеристики процесса радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии порфирина и его металлокомплексов

При полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии пероксида бензоила (ПБ) добавление в систему порфиринов I-V концентрацией $0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л увеличивает скорость полимеризации в 1.5-4 раза в зависимости от комплексообразующего атома металла и экстралиганда в молекуле порфирина (рис. 1).

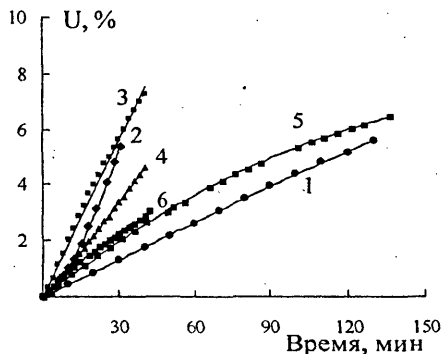


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА при 60°C в присутствии ПБ (1), ПБ - I (2), ПБ - II (3), ПБ - III (4), ПБ - IV (5), ПБ - V (6). Условия: $[ПБ] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[порфирин] = 0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Полученные экспериментальные зависимости показывают, что активность порфирина зависит от строения комплекса. Среди исследованных порфиринов наибольшее ускоряющее действие оказывают соединения I-III. Данные комплексы характеризуются отсутствием экстраординации — соединения I и II и наличием атомов переходных металлов IV группы (Ti, Zr) — комплексы II и III.

Для систем ПБ-IV, ПБ-V наибольшее ускорение наблюдается в области малых конверсий (примерно до 2-3%). В дальнейшем процесс протекает с несколько меньшей скоростью. Видимо, присутствие в составе комплекса атомов переходных металлов VIII группы и наличие полярных экстралигандов приводит к снижению активности этих соединений в реакции полимеризации при повышенных конверсиях.

Значительный рост начальной скорости, по всей вероятности, обусловлен увеличением концентрации первичных радикалов, инициирующих полимеризацию. В настоящее время установлена возможность образования комплекса донорно-акцепторного типа за счет взаимодействия пероксидов и металлоорганических соединений, к которым можно отнести и металлопорфирины. Такие комплексы могут распадаться с образованием радикалов, таким образом, увеличивая их концентрацию. Следовательно, повышение реакционной способности инициатора происходит за счет взаимодействия с донорной добавкой — порфирином, что и приводит к заметному росту начальной скорости полимеризации.

Следующим этапом работы явилось исследование зависимости скорости полимеризации от концентрации добавленных порфиринов. На рис. 2 представлена зависимость скорости полимеризации от концентрации I-V при температуре синтеза 60°C. Для всех исследованных соединений в области малых концентраций (до $0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л) наблюдается резкое повышение скорости процесса.

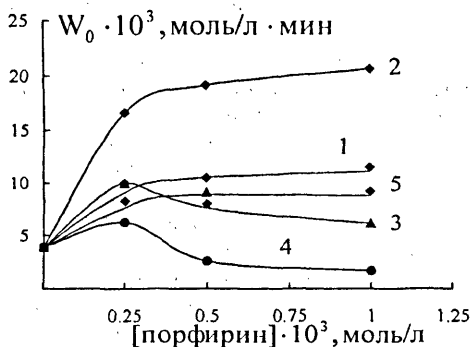
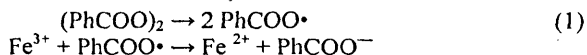


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA от концентрации порфиринов в исходной мономерной смеси при полимеризации MMA для соединений: I (1); II (2); III (3); IV (4); V (5). Условия: $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$, $[\text{ПБ}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При температуре синтеза 60°C для систем ПБ-I, ПБ-II, ПБ-V скорость процесса повышается во всем интервале исследованных концентраций, для систем ПБ-III, ПБ-IV растет до концентрации порфирина $0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а затем уменьшается.

Эти данные также свидетельствуют о значительном влиянии строения порфиринов на протекание реакции. В отсутствие экстраординации увеличение концентрации комплекса приводит к повышению скорости полимеризации (системы ПБ-I и ПБ-II). И наоборот, введение полярных экстралигандов, таких как анион Cl^- (порфирин IV) и ацетилацетонатная группа (система ПБ-III), сопровождается снижением скорости реакции с увеличением содержания добавки. Причем увеличение полярности связи экстралиганда с атомом металла снижает активность комплекса в несколько раз.

Более того, присутствие в системе железа в степени окисления +3 в сочетании с ПБ может приводить к протеканию побочных реакций по следующей схеме (1):



В ходе этих реакций происходит уменьшение концентрации инициирующих радикалов. Следовательно, введение железосодержащего порфирина IV, в количестве, соизмеримом с концентрацией инициатора, будет сильно снижать скорость реакции.

Обычно увеличение температуры полимеризации сопровождается увеличением скорости процесса, что и наблюдалось для изученных систем (табл. 1). Однако температура полимеризации в зависимости от использованного порфирина различным образом влияет на концентрационную зависимость скорости полимеризации.

Таблица 1. Начальная скорость W_0 реакции полимеризации MMA, инициированной ПБ в присутствии порфиринов. $[ПБ] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Порфирин	[Порфирин] $\cdot 10^3$, моль/л	$W_0 \cdot 10^3$, моль/л·мин		
		30°C	45°C	60°C
Без добавки	0	0.3	1.1	3.8
I	0.25	3.7	5.0	10.0
	0.5	3.3	6.0	10.5
	1.0	2.7	9.4	11.5
II	0.25	4.2	5.8	16.6
	0.5	4.1	6.6	19.1
	1.0	3.8	9.2	20.6
III	0.25	3.5	7.3	10.0
	0.5	2.8	4.8	9.1
	1.0	1.9	3.1	6.2
IV	0.25	0.9	1.1	6.3
	0.5	0.3	0.5	2.6
	1.0	0.11	0.3	1.7
V	0.25	0.63	1.9	8.3
	0.5	0.9	2.4	8.0
	1.0	0.64	3.1	9.2

Так, для систем ПБ-I и ПБ-II при 45, 60°C с увеличением концентрации порфирина скорость процесса растет. При 30°C наблюдается экстремальная зависимость: до концентрации $0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л скорость растет, а затем – падает. Таким образом, оптимальными температурами полимеризации MMA в присутствии соединений I и II во всем интервале исследованных концентраций являются 45 и 60°C.

Для систем, содержащих порфирины III, IV при всех температурах наблюдается рост скорости до концентрации $0.25 \cdot 10^{-3}$ и дальнейшее снижение скорости с увеличением концентрации. Наиболее резко скорость падает при повышении содержания хлоржелезного комплекса при низких температурах (например, при 60°C скорость снижается в 3 раза, а при 30°C в 9 раз). В данном случае увеличивается вероятность реакций по приведенной выше схеме (1), т.к. при низких температурах скорость распада ПБ и активность $PhCOO\cdot$ -радикала при полимеризации малы. Таким образом, присутствие соединений III и IV обеспечивает благоприятный режим процесса при малых концентрациях порфирина во всем интервале исследованных температур.

При повышении концентрации порфирина V наблюдается незначительное увеличение скорости при всех исследованных температурах.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что температурные зависимости являются строго индивидуальными для каждого комплекса и сильно зависят от его строения — комплексообразующего металла и экстралиганда.

Для иницирующих систем ПБ-I, ПБ-II, ПБ-III была проведена полимеризация при разных концентрациях инициатора и постоянном содержании порфиринов. Повышение концентрации пероксида бензоила приводит к закономерному увеличению начальной скорости процесса (рис. 3), т.к. при этом возрастает концентрация первичных радикалов роста полимерной цепи.

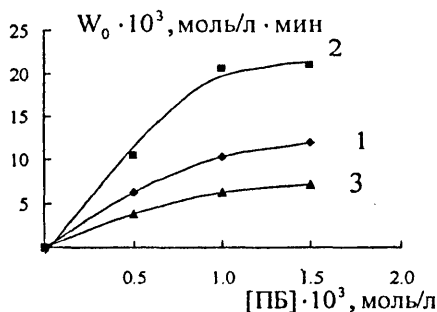


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА от концентрации пероксида бензоила в присутствии соединений: I (1); II (2); III (3). Условия: $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$, $[\text{порфирин}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таким образом, строение макроциклической молекулы порфирина оказывает заметное влияние на скорость полимеризации ММА. Изменяя температуру синтеза, концентрацию, комплексообразующий металл и экстралиганд порфирина, можно определить оптимальные условия для проведения процесса в необходимом направлении. Самую высокую скорость полимеризации обеспечивает титаниловый комплекс 5,10,15,20-тетракис(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина. Причем, повышение его концентрации приводит к ускорению процесса. Следовательно, отсутствие экстраординации и наличие атома переходного металла IV группы в молекуле порфирина в наибольшей степени увеличивает активность такого металлокомплекса в реакциях полимеризации.

По зависимости скорости полимеризации ММА от температуры определена эффективная энергия активации ($E_{\text{акт}}$) процесса в присутствии порфиринов (табл. 2). Эта величина значительно снижается по сравнению с полимеризацией, инициированной только ПБ, особенно для систем ПБ – I, ПБ – II, ПБ – III. Следовательно, скорость полимеризации при повышении температуры в случае применения порфиринов I, II, III будет расти медленнее, чем в случае использования только ПБ.

Эффективная энергия активации процесса, инициированного порфирином IV и V; больше, чем у I-III, но все же ее значение заметно ниже по сравнению с $E_{\text{акт}}$ полимеризации, инициированной только ПБ.

Таблица 2. Значения эффективной энергии активации и порядка реакции полимеризации ММА, инициированного ПБ в присутствии порфиринов

Порфирин $T_{\text{пмз}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{акт}},$ кДж/моль	Порядок по ПБ			Порядок по порфирину		
		30	45	60	30	45	60
Без добавки	81.0 ± 5.5	0.5					
I	16.4 ± 4.5	0.5	0.5	0.6	-0.2	0.5	0.1
II	38.1 ± 5.0	0.5	0.5	0.6	0.1	0.3	0.2
III	29.9 ± 5.0	0.4	0.5	0.6	-0.4	-0.6	-0.3
IV	50.0 ± 5.5	--	--	--	-1.5	-1.0	-1.0
V	53.0 ± 5.5	--	--	--	0.1	0.3	0.1

По приведенным выше концентрационным зависимостям скорости полимеризации были рассчитаны порядки реакции по инициатору и введенной добавке порфирина (табл. 2).

Порядок реакции полимеризации по инициатору близок к значению 0,5, что свидетельствует о преимущественно радикальном механизме процесса и квадратичном обрыве цепей.

Таким образом, порфирин и его металлокомплексы образуют достаточно эффективные инициирующие системы в сочетании с пероксидным инициатором, оказывают существенное влияние на скорость полимеризации и обеспечивают энергетически выгодный режим реакции.

2. Молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, полученного в присутствии порфиринов

Значения молекулярных масс (ММ) полимера, полученных на системах ПБ – I (II, III, IV и V), меньше по сравнению с полиметилметакрилатом (ПММА), синтезированным в присутствии только пероксида бензоила (табл.3.). Введение порфиринов в концентрации $0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к резкому снижению ММ (в 2-4 раза). При дальнейшем повышении концентрации порфиринов изменения молекулярных масс определяются, в первую очередь, строением макроциклической молекулы порфирина. Если для порфиринов I, III, IV и V значения молекулярных масс и дальше снижаются, то в присутствии титанилового комплекса 3,10,15,20-тетракис(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина с увеличением его концентрации ММ растут.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного в присутствии порфиринов.

Порфирин	[Порфирин]·10 ³ , моль/л	M _w ·10 ⁻³	M _n ·10 ⁻³	M _w /M _n	M _w ·10 ⁻³	M _n ·10 ⁻³	M _w /M _n	M _w ·10 ⁻³	M _n ·10 ⁻³	M _w /M _n
T _{пл} °С		30			45			60		
Без добавки	-	3300	1760	1.9	2500	1150	2.0	1600	830	2.0
I	0.25	1500	430	2.6	950	470	2.0	680	380	1.8
	0.5	1190	620	2.0	860	410	3.0	640	350	1.8
	1.0	1200	550	2.2	600	320	2.0	600	340	1.8
II	0.25	760	330	2.3	660	330	2.0	500	290	1.8
	0.5	820	390	2.1	780	370	2.1	480	280	1.7
	1.0	790	390	2.0	550	270	2.1	470	220	2.1
III	0.25	810	420	1.9	490	250	2.0	450	230	2.0
	0.5	800	280	3.0	530	250	2.1	500	250	2.0
	1.0	1030	490	2.1	800	420	2.0	950	470	2.0
IV	0.25	780	350	2.3	820	450	1.8	650	375	1.7
	0.5	540	250	2.2	510	310	1.7	460	270	1.7
	1.0	410	210	1.9	320	200	1.7	300	170	1.7
V	0.25	1800	820	2.2	1360	680	2.0	1200	500	2.3
	0.5	430	120	3.6	430	90	4.7	100	35	3.0
	1.0	Олигомерные продукты								

Следует отметить, что связь между скоростью полимеризации и молекулярной массой проявляется довольно четко. Так, для соединений I или II скорость процесса растет, а значения молекулярных масс падают. Такое сочетание роста скорости процесса и уменьшения молекулярной массы характерно для иницирующих систем, в составе которых находятся соединения, обладающие каталитическими функциями по отношению к соединению – инициатору. Такowymi являются системы металлоцены – пероксиды, некоторые азотсодержащие катализаторы. Видимо, изучаемые порфирины образуют системы, в которых они проявляют каталитическое действие по отношению к реакции распада пероксида бензоила.

Для системы ПБ-III со снижением скорости полимеризации наблюдается рост M_w и M_n . Это может свидетельствовать о том, что с увеличением концентрации порфирина образуются неактивные комплексы со свободными радикалами, которые таким образом выводятся из процесса полимеризации, что ведет к уменьшению количества активных центров роста цепи.

Для системы ПБ-IV наблюдается снижение молекулярной массы с падением скорости. Это можно связать с образованием неактивных комплексов с макрорадикалами роста, т.е. порфирина, вероятно, участвует в процессах ограничения цепи, ингибируя процесс полимеризации.

Увеличение концентрации порфирина V приводит к значительному снижению ММ, при этом скорость реакции практически не меняется. Концентрация $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л понижает молекулярную массу на порядок. Вероятно, кобальтсодержащий порфирин также участвует в процессах ограничения цепи, катализируя реакцию передачи цепи на мономер, что подтверждает литературные данные. В случае концентрации $[V] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л выделить полимер вообще не удалось.

Повышение концентрации инициатора – пероксида бензоила закономерно снижает значения средних молекулярных масс, т.к. в этом случае увеличивается вероятность реакции обрыва цепей из-за роста концентрации радикалов в полимеризующейся системе.

С целью экспериментального подтверждения участия ацетокобальтового комплекса порфирина в реакции передачи цепи были исследованы кинетические закономерности полимеризации ММА до глубоких степеней превращения в присутствии иницирующей системы ПБ – V. Установлено, что при добавлении $0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л порфирина V, хотя и имеет место некоторое уменьшение нежелательного автоускорения по сравнению с полимеризацией, инициированной только ПБ, полного исчезновения гель-эффекта не наблюдается. При увеличении содержания порфирина V до концентрации $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л процесс самоускорения полностью вырождается (рис. 4). Наблюдаемые изменения можно объяснить снижением молекулярных масс в присутствии катализаторов передачи цепи на мономер, что сопровождается уменьшением вязкости среды и, соответственно, вырождением гель-эффекта.

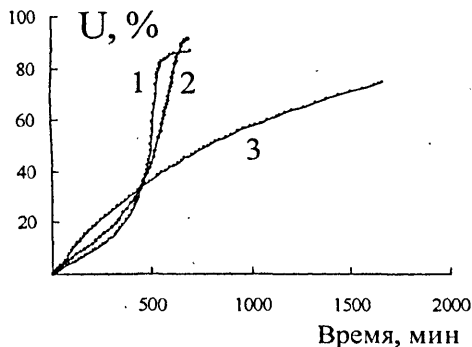


Рис. 4. Полимеризация ММА в массе в присутствии ПБ – V. Условия: $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$, $[\text{ПБ}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{V}] \cdot 10^3$, моль/л: 0 (1), 0.25 (2), 0.5 (3).

Таким образом, повышение концентрации кобальтсодержащего порфирина приводит к полному снятию нежелательного самоускорения при радикальной полимеризации метилметакрилата.

Полимеризация ММА в присутствии остальных металлопорфиринов протекает аналогично полимеризации, инициированной только пероксидом бензоила, с ярко выраженным гель-эффектом.

Кривые ММР образцов ПММА, полученных на системах ПБ-I (II, III, IV), смещаются в более низкомолекулярную область, но их вид практически совпадает с кривой ММР полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии только пероксида бензоила.

Этому соответствуют значения полидисперсности, которые практически не меняются для образцов, полученных в присутствии и в отсутствие добавки ($M_w/M_n = 1.8 \div 2.1$).

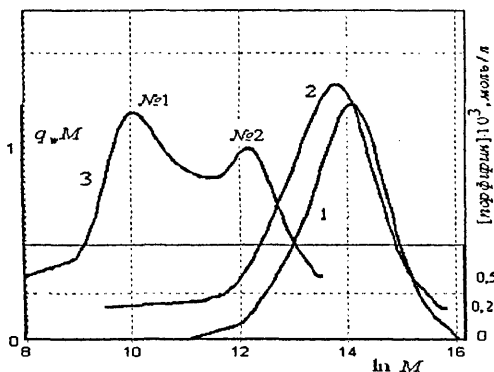


Рис. 5. Кривые молекулярно-массового распределения ПММА, полученного на системе ПБ-V. $[\text{порфирин}] \cdot 10^3$, моль/л: 0 (1), 0.25 (2), 0.5 (3). $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$.

Для полимеров, полученных на системе ПБ-V, полидисперсность по сравнению с исходным ПММА ($M_w/M_n = 2$) увеличивается, например, при $T_{\text{пл}} = 45^\circ\text{C}$ до значения 4.7 (табл.3). Соответственно, изменяется и вид кривых ММР, которые не только смещаются в более низкомолекулярную область, но и приобретают бимодальный вид (рис. 5).

Уширение ММР полиметилметакрилата характерно именно для концентрации $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при всех исследованных температурах.

Мы предполагаем, что возникновение бимодальности ММР полимера, полученного в присутствии кобальтсодержащего порфирина, обусловлено возможным участием в процессе как минимум двух типов центров роста цепи, различающихся по кинетическим параметрам протекающих на них реакций роста и обрыва цепи, т.е. кинетической неоднородностью. Применение разработанного для ионно-координационной полимеризации математического анализа кривых ММР с использованием метода регуляризации А.Н. Тихонова позволило рассчитать распределение центров роста цепи по кинетической неоднородности.

3. О кинетической неоднородности активных центров инициирующей системы пероксид бензоила – кобальтсодержащий порфирин

Минимум функционала Тихонова достигался при оптимальном параметре регуляризации $\alpha = 9.4 \cdot 10^{-5}$ и среднеквадратичной ошибке эксперимента $\delta^2 = 0.0001$; при этом невязка составила $1.07 \cdot 10^{-4}$. Решение получали в графическом виде в координатах $\psi \ln(\beta) - \ln M$. Построенные таким образом кривые распределения по кинетической неоднородности имеют бимодальный вид (рис.6), что свидетельствует о наличии, по крайней мере, двух типов центров роста цепи, ведущих радикальную полимеризацию.

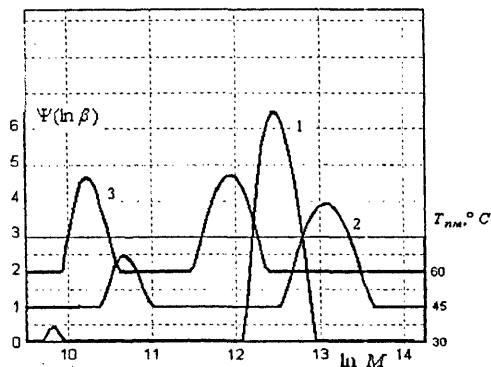


Рис. 6. Распределение по кинетической неоднородности активных центров инициирующей системы ПБ - V при 30 (1), 45 (2), 60°C (3). Условия: $[ПБ] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[V] = 0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Конверсионные кривые ММР образцов, синтезированных в присутствии $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л кобальтсодержащего порфирина, сохраняют бимодальность до

высоких степеней конверсии, причем в ходе полимеризации распределение сужаются, что сопровождается падением полидисперсности до значения равного двум, характерного для процессов радикальной полимеризации.

На основании полученных конверсионных кривых ММР методом регуляризации А.Н. Тихонова были рассчитаны распределения по кинетической неоднородности исследуемой иницирующей системы. Кривые имеют полимодальный вид примерно до 10-15%-ой конверсии мономера (рис.7).

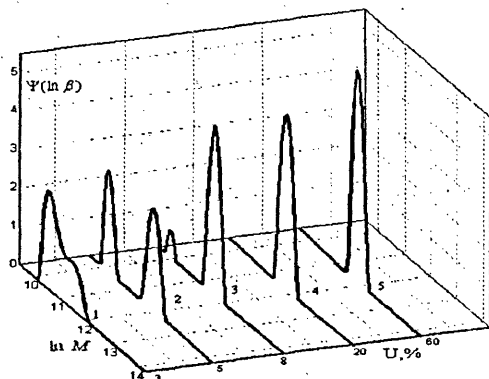


Рис. 7. Изменение кинетической неоднородности иницирующей системы ПБ – V при полимеризации метилметакрилата. Конверсия мономера, %: 3 (1), 5 (2), 8 (3), 20 (4), 60 (5). Условия: $T_{\text{пм}} = 60^{\circ}\text{C}$, $[\text{ПБ}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{V}] = 0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Поскольку каждая точка кривых распределения соответствует доле активных центров с вероятностью обрыва цепи β_i и производящих макромолекулы с определенной молекулярной массой, полимодальный вид кривых свидетельствует о кинетической неоднородности иницирующей системы и наличии в начале полимеризации, по крайней мере, двух типов центров роста цепи. Причем неоднородность иницирующей системы проявляется уже при небольших степенях конверсии мономера.

Полученные закономерности можно интерпретировать в рамках представлений о комплексно-радикальной полимеризации, т.е. участия в элементарных актах роста и обрыва цепей, как свободных, так и комплексно-связанных макрорадикалов роста с порфирином.

Об этом же свидетельствуют и полученные экспериментальные значения эффективной энергии активации реакции полимеризации в присутствии порфиринов. При иницировании процесса системой ПБ – кобальтсодержащий порфирин, величина $E_{\text{акт}} = 53 \pm 5.5$ кДж/моль близка к значению энергии активации (40 ± 4.0 кДж/моль) синтеза ПММА в присутствии систем ПБ - металлоорганическое соединение, в случае которых процесс полимеризации протекает по комплексно-радикальному механизму и значительно меньше аналогичного параметра для обычной радикальной полимеризации, инициированной только ПБ (81 ± 5.5 кДж/моль).

Таким образом, показана кинетическая неоднородность процесса радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии иницирующей сис-

темы пероксид бензоила – кобальтсодержащий порфирин, обусловленная участием в процессе свободных и комплексно-связанных радикалов роста.

4. Радикальная сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии кобальтсодержащего порфирина

Еще одним доказательством комплексно-радикальной природы процесса полимеризации, инициированной системой ПБ - кобальтсодержащий порфирин, могут служить результаты исследования зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси, полученные при сополимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии кобальтсодержащего порфирина. Процесс сополимеризации осуществлялся в тех же условиях, что и гомополимеризация ММА (60°C, инициатор - ПБ), останавливая его на конверсии 5-7%. Численные значения констант сополимеризации, рассчитанные по методу Файнмана-Росса, представлены в таблице 4.

Таблица 4. Значения эффективных констант сополимеризации Ст и ММА и величин Q_2 и e_2 ММА, рассчитанных в присутствии инициирующей системы ПБ - V. $[ПБ]=1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

[V]·10 ³ , моль/л	$r_{Ст}$	$r_{ММА}$	$r_{Ст} / r_{ММА}$	$r_{Ст} \cdot r_{ММА}$	Расчетные данные	
					e_2	Q_2
0	0.52*	0.46*	1.13	0.24	0.40*	0.74*
0.25	0.27	0.50	0.54	0.13	0.60	1.25

* - Хэм Дж. Соплимеризация. М.: Химия. 1971. 616 с.

При введении $0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л кобальтсодержащего порфирина видно, что относительная активность стирола становится в два раза меньше активности ММА, т.е. полученный сополимер обогащается в большей степени метилметакрилатными звеньями, в отличие от сополимера, полученного в отсутствие порфириновой добавки.

Для установления взаимосвязи между структурой и реакционной способностью мономера была использована схема Q-е, которая связывает активность сомономеров с резонансными, стерическими и полярными эффектами в мономере и радикале. Необходимо отметить, что присутствие порфирина приводит к увеличению значения Q_2 метилметакрилата и, соответственно, к повышению активности ММА, как сомономера, что хорошо согласуется с ниже приведенными кинетическими закономерностями.

Известно, что при сополимеризации пары мономеров, один из которых является электронодонором (стирол), а другой – электроноакцептором (ММА), инициированной только пероксидом бензоила, начальная скорость имеет минимум при эквимольном соотношении мономеров. В этом случае реакция между разнородными радикалами и мономерами предпочтительнее, чем между однородными, поэтому скорость больше при избытке одного из мономеров. Мы показали, что введение порфирина приводит к повышению начальной скорости для всех соотношений мономеров (табл. 5). Причем, с ростом содержания стирола в исходной смеси скорость сополимеризации уменьшается.

Таблица 5. Влияние иницирующей системы ПБ – V на скорость и молекулярные характеристики (со)полимеров стирола и метилметакрилата

$[V] \cdot 10^3$, моль/л	Содержание сти- рола (*-MMA) в исходной моно- мерной смеси	$W_0 \cdot 10^3$, моль/л·мин	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
0	1.0*	3.9	1600	825	1.9
	0.5	0.55 ¹	965	510	1.9
	1.0	0.91	530	280	1.9
0.25	1.0*	8.3	1200	500	2.4
	0.1	2.2	775	380	2.0
	0.3	1.5	520	280	1.8
	0.5	1.3	420	230	1.8
	0.7	1.0	245	125	1.9
	0.9	1.2	190	100	1.9
0.50	1.0	0.7	200	100	2.0
	1.0*	8.0	100	35	3.0
	0.1	2.9	Олигомерные продукты		
	0.3	2.8			
	0.5	1.7			
	0.7	1.8			
	0.9	1.2			
	1.0	0.4			

¹ - Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Радикальная сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов. //Ж. прикл. химии. 2005. Т. 78, № 2. С. 297.

Таким образом, ацетокобальтовый комплекс 5,10,15,20-тетраакс(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина, повышая скорость сополимеризации при меньшем содержании стирола, ингибирует процесс с ростом концентрации Ст. Полученные результаты подтверждаются изменениями кинетических зависимостей при гомополимеризации MMA и стирола в его присутствии. Значение начальной скорости в случае первого мономера растет, в случае полимеризации второго мономера снижается (табл. 5.).

Найденные закономерности можно объяснить, исходя из донорно-акцепторных свойств мономеров и порфирина. Т.к. дитретбутилфенильные заместители порфирина обуславливают проявление им электронодонорных свойств, то возможная координация порфирина на макрорадикале, несущем на конце электроноакцепторное звено MMA, приводит к увеличению плотности отрицательного заряда на концевом звене. Такой координированный растущий макрорадикал имеет большее сродство к своему мономеру (MMA), что в итоге способствует ускорению реакции присоединения и увеличению содержания MMA в образующейся макроцепи.

Определено, что порфирин V влияет не только на состав сополимера, но и на его молекулярно-массовые характеристики. В сочетании с инициатором пероксидом бензоила кобальтсодержащий порфирин выступает катализатором

реакции передачи цепи на мономер. Исследование молекулярных характеристик показало, что введение соединения V влияет на значения ММ получаемого сополимера в сторону их уменьшения (табл. 5).

Концентрация $0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л V приводит к падению ММ приблизительно в два раза, а концентрация $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л снижает значения ММ настолько, что выделить сополимер не удалось. Значение полидисперсности близко к двум, что характерно для радикального процесса.

Кривые молекулярно-массового распределения смещаются в низкомолекулярную область и несколько уширяются по сравнению с исходным сополимером.

Таким образом, наблюдаемое изменение констант сополимеризации, а также уширение кривых ММР сополимеров в изученных условиях означают возможность существования наряду с чисто радикальным процессом комплексно-радикального механизма сополимеризации, т.е. свидетельствует о наличии полицентровости инициирующей системы при сополимеризации этих сомономеров в случае использования кобальтсодержащего порфирина.

5. Термостойкость и микроструктура полиметилметакрилата, полученного в присутствии порфирина и его металлокомплексов

Установлено, что при добавлении порфиринов в полимеризующуюся систему увеличивается термостойкость ПММА, в отличие от полимеров, синтезированных в присутствии только пероксида бензоила² (табл. 6).

Таблица 6. Значения температуры начала разложения ПММА, полученного в присутствии инициирующих систем ПБ-порфирин. $T_{\text{пм}} = 30, 45, 60^\circ\text{C}$. $[\text{ПБ}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Порфирин	[Порфирин]·10 ³ , моль/л	30°C	45°C	60°C
		Температура начала разложения		
Без добавки	0	234	227	224
I	0.25	241	260	266
	0.5	244	255	272
	1.0	243	257	272
II	0.25	233	259	273
	0.5	240	248	264
	1.0	246	265	270
III	0.25	256	271	264
	0.5	252	272	261
	1.0	255	270	266
V	0.25	269	273	255
	0.5	262	263	257

² Автор выражает благодарность к.х.н. В.А. Крайкину за помощь в проведении дериватографического анализа полимеров.

Из концентрационных зависимостей температуры начала разложения от температуры проведения полимеризации установлено, что повышение температуры синтеза пропорционально увеличивает $T_{н.разл.}$ в случае использования иницирующих систем ПБ-I и ПБ-II (табл. 6.). При использовании порфирина V наибольшей $T_{н.разл.}$ обладают полимеры, полученные при 30°C и 45°C, а синтезированные при 60°C разрушаются при меньших температурах разложения.

При этом температура начала разложения выходит на плато и, начиная с концентрации порфирина в полимеризующейся смеси $0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л, практически перестает зависеть от содержания порфирина (рис. 8.).

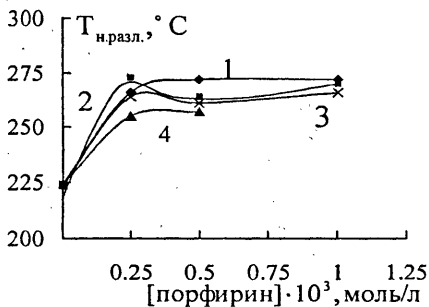


Рис. 8. Зависимость температуры начала разложения ПММА, полученного в присутствии иницирующих систем ПБ-I (1), ПБ-II (2), ПБ-III (3), ПБ-V (4).
 $[порфирин] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 $[ПБ] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T_{пм} = 60^\circ\text{C}$.

Известно, что распад ПММА, полученного радикальной полимеризацией, начинается с распада концевых ненасыщенных групп. Мы предполагаем, что введение порфирина приводит к уменьшению их количества в образующемся полимере. Это подтверждает и ход зависимостей ДТГ (рис. 9). Как видно из кривой ДТГ полиметилметакрилата, синтезированного в отсутствие добавки, регистрируются два пика в области 240 и 290°C, а при добавлении порфиринов низкотемпературный пик исчезает.

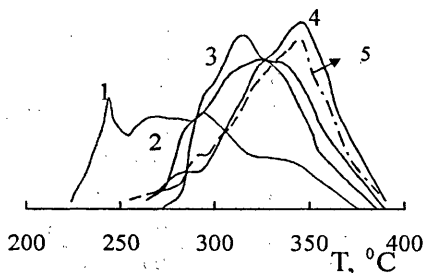


Рис. 9. Кривые ДТГ полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии ПБ (1), ПБ - I (2), ПБ - II (3), ПБ - III (4), ПБ - V (5).
 Условия: $T_{пм} = 60^\circ\text{C}$, $[ПБ] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[порфирин] = 0.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таким образом, влияние порфирина на деструкцию ПММА сказывается, прежде всего, на низкотемпературной стадии разложения, инициированной распадом ненасыщенных концевых групп, образующихся в результате обрыва цепей путем диспропорционирования макрорадикалов (олигомерный ПММА, содержащий двойные связи, распадается при 250°C, а полученный ионной полимеризацией и не содержащий ненасыщенных концевых групп, - в области 300-400°C).

Полимеры, полученные в присутствии инициирующих систем с участием порфиринов, имеют повышенное содержание синдиотактических звеньев (до ~70%) по сравнению с исходным ПММА³ (табл. 7).

Таблица 7. Микроструктура ПММА, полученного при 60°C в присутствии порфиринов. Инициатор $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л пероксида бензоила

Порфирин	Содержание триад, %		
	синдио-	гетеро-	изо-
Без добавки	56	42	2
I	64	33	3
II	64	33	3
III	62	33	5
IV	63	35	2
V	64	33	3

Это указывает на влияние порфиринов не только в стадии инициирования, но и в реакции присоединения мономера, что может происходить в результате координации молекулы порфирина на растущем макрорадикале.

Таким образом, полимеризация, инициированная изученными системами ПБ – порфирины, носит основные признаки координационно-радикального механизма. Вероятно, в процессе образования макроцепей участвуют как минимум два вида активных центров – свободные радикалы и координационно-связанные с молекулой порфирина. Именно присутствие последних и приводит к повышению синдиотактических структур, обеспечивая более энергетически выгодный режим присоединения молекул мономера к растущему макрорадикалу.

³ В работе использовались данные, полученные в лаборатории спектральных методов ИОХ УНЦ РАН, за что автор благодарит сотрудников этой лаборатории.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование радикальной полимеризации метилметакрилата, инициированной пероксидом бензоила, в присутствии 5,10,15,20-тетракис(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина и его металлокомплексов, включающих в себя атомы переходных металлов IV группы (Ti, Zr) и VIII группы (Co, Fe). Установлены общие и специфические закономерности радикальной полимеризации ММА в присутствии порфиринов. На основании экспериментальных данных были сделаны следующие выводы:

1. Показано, что порфирины образуют эффективные инициирующие системы в сочетании с пероксидным инициатором, катализируя его распад. Определено, что радикальная полимеризация в присутствии порфиринов характеризуется низкой энергией активации, что приводит к сохранению системой высокой эффективности инициирования и при пониженных температурах.
2. Установлена решающая роль строения молекулы порфирина на проявление им активности в реакции радикальной полимеризации. Из изученных металлокомплексов титана, циркония, железа и кобальта более активными являются комплексы переходных металлов IV группы: Ti и Zr. Показано, что наличие полярных экстралигандов в молекуле приводит к снижению активности порфирина. Наиболее эффективным из исследованных соединений является титаниловый комплекс порфирина, имеющий в своем составе атом переходного металла IV группы и характеризующийся отсутствием экстраординации.
3. Исследовано влияние порфиринов на молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата. Найдено, что введение исследуемых добавок приводит к уменьшению средних молекулярных масс, что особенно ярко проявляется при добавлении кобальтсодержащего порфирина, который может выступать в роли катализатора реакции передачи цепи на мономер. Выявлено, что введение кобальтсодержащего порфирина в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, приводит к полному снятию нежелательного самоускорения при радикальной полимеризации метилметакрилата.
4. Установлено, что бимодальный вид кривых молекулярно-массового распределения полиметилметакрилата, полученного в присутствии кобальтсодержащего порфирина, является отражением кинетической неоднородности активных центров роста цепи. Решением обратной кинетической задачи получены распределения по кинетической неоднородности активных центров при радикальной полимеризации метилметакрилата. Выявлено как минимум два типа активных центров, различающихся по кинетическим параметрам протекающих на них реакций роста и обрыва цепи.
5. Определено, что при сополимеризации метилметакрилата и стирола, инициированной системой ПБ - кобальтсодержащий порфирин, ММА в два раза более активен как сомономер, чем стирол, благодаря координации электронодонорного порфирина с макрорадикалом, несущем на конце электроноакцепторное метилметакрилатное звено, которое приобретает большее сродство к своему мономеру.
6. Обнаружено стереорегулирующее влияние исследованных порфиринов на микроструктуру образующегося полиметилметакрилата. Показано, что по-

лимеры, полученные на иницирующих системах ПБ-порфирины, имеют повышенную термостабильность за счет снижения содержания ненасыщенных концевых групп в макромолекулах.

7. Установлено, что исследованные порфирины, непосредственно участвуют на всех стадиях образования макромолекулы (в реакциях иницирования, роста и обрыва цепи) и представляют собой уникальные регуляторы процесса радикальной полимеризации.

Основное содержание работ изложено в публикациях:

1. Насретдинова Р.Н., Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Семейкин А.С., Койфман О.И., Монаков Ю.Б. *Влияние цирконийсодержащих соединений на радикальную полимеризацию метилметакрилата*. Известия ВУЗов. Химия и хим. технол. 2005. - № 12. - С. 54-56.
2. Исламова Р.М., Заикина А.В., Насретдинова Р.Н., Пузин Ю.И., Семейкин А.С., Койфман О.И., Монаков Ю.Б. *Комплексы порфиринов с переходными металлами в радикальной полимеризации метилметакрилата*. Известия ВУЗов. Химия и хим. технол. 2006. - № 5. - С. 53-55.
3. Гарифуллин Р.Н., Насретдинова (Гарифуллина) Р.Н., Спивак С.И., Сигаева Н.Н., Монаков Ю.Б. *Алгоритм расчета кинетической неоднородности активных центров ионно-координационных каталитических систем*. Вестник БГУ. 2004. - №4. - С. 7-12.
4. Насретдинова Р.Н., Исламова Р.М., Койфман О.И., Монаков Ю.Б. *Влияние ацетокобальтового комплекса 5,10,15,20-тетракис(3,5-дитретибутилфенил)порфирина на молекулярные характеристики полиметилметакрилата*. Известия ВУЗов. Химия и хим. технол. 2006. - № 8. - С. 24-29.
5. Насретдинова Р.Н., Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. *Влияние температуры на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии порфиринов*. Материалы IV Всероссийской научной Интернет-конференции "Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии". 15-25 декабря 2005г. - Уфа. - 2006г. - С. 84-85.
6. Насретдинова Р.Н., Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. *Кинетические закономерности радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии порфиринов*. Материалы IV Всероссийской научной Интернет-конференции "Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии". 15-25 декабря 2005г. - Уфа. - 2006г. - С. 85-86.
7. Насретдинова Р.Н., Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Койфман О.И., Монаков Ю.Б. *Влияние порфирина и его металлокомплексов на радикальную полимеризацию метилметакрилата*. В сб. тезисов докладов II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах". 31 января-2 февраля 2006г. - Санкт-Петербург. - 2006г. - С 10.
8. Насретдинова Р.Н., Исламова Р.М., Монаков Ю.Б. *Влияние температуры синтеза на скорость радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии металлопорфиринов*. В сб. тезисов докладов XXIV Всеросс. симпо-

зиума молодых ученых по химической кинетике. 14-17 марта 2006г. - Моск. обл. - 2006г. - С. 50.

9. Насретдинова Р.Н., Койфман О.И., Монаков Ю.Б. *Влияние порфирина и его металлокомплексов на молекулярные характеристики полиметилметакрилата*. В сб. тезисов докладов Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006" – Химия". 12-15 апреля 2006г. – Москва. - 2006г. - С. 36.

10. Насретдинова Р.Н., Монаков Ю.Б. *Молекулярные характеристики полиметилметакрилата, полученного в присутствии порфиринов*. В сб. тезисов докладов XVI Российской молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". 25-28 апреля 2006г. - Екатеринбург. - 2006г. - С. 265.

11. Насретдинова Р.Н., Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. *Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии порфирина и его металлокомплексов*. В сб. тезисов докладов VII Российской конференции "Механизмы каталитических реакций". Т. 2. 3-8 июля 2006г. - Санкт-Петербург. - 2006г. - С. 291-293.

12. Насретдинова Р.Н., Монаков Ю.Б. *Влияние порфиринов на процесс полимеризации метилметакрилата и молекулярные характеристики получаемого полимера*. В сб. тезисов докладов Международной конференции "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности". 26-29 июня 2006г. - Санкт-Петербург. - 2006г. - С. 769.

Насретдинова Римма Наилевна

**Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии
инициирующих систем «пероксид бензола – металлокомплексы
5, 10, 15, 20-тетракис (3', 5' – дитретбутилфенил) порфирина»**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

**Подписано в печать 18.10.2006 г. Бумага офсетная. Формат 60х84/16.
Гарнитура Times. Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 1,26.
Уч.-изд. л. 1,82. Тираж 100 экз. Заказ 761.**

*Редакционно-издательский центр
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г. Уфа, ул. Фрунзе, 32.*

*Отпечатано на множительном участке
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г. Уфа, ул. Фрунзе, 32.*

