

На правах рукописи

Заикина Анна Викторовна

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В
ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО
ФЕРРОЦЕНИЛЬНУЮ И АМИННУЮ ГРУППЫ**

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 Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Пузин Ю.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Сангалов Ю.А.

кандидат химических наук,
доцент
Воробьева А.И.

Ведущая организация: Научно – исследовательский институт
химии Нижегородского государственного
университета имени Н.И. Лобачевского

Защита диссертации состоится “__” _____ 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, проспект Октября, 71, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан “__” _____ 2006 года.

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

Ф.А. Валеев

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Поиск новых иницирующих систем, способных влиять на кинетические параметры радикальной полимеризации и свойства получаемых полимеров, является актуальной задачей. Введение в иницирующую систему модифицирующих добавок позволяет менять реакционную способность как исходных мономеров, так и растущих макрорадикалов. Это создает возможности для регулирования процесса радикальной полимеризации и получения полимеров с заданным комплексом свойств. В настоящее время особое внимание уделяется изучению иницирующих систем, в состав которых наряду с традиционными вещественными инициаторами входят металлоцены или азотсодержащие соединения. Такие системы способны не только активно генерировать радикалы в энергетически выгодном режиме, но и могут непосредственно влиять на формирование макромолекул. В этом плане большой интерес представляет изучение функционализированных иницирующих систем, восстановительной компонентой которых является соединение, содержащее и металлоценовую, и азотсодержащую группы.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института органической химии УНЦ РАН по Программе “Фундаментальные проблемы общей и технической химии” на 2000-2005 г.г. по теме “Синтез полифункциональных полимеров методами радикальной гомо- и сополимеризации, закономерности процессов и свойства полимеров”(ГР № 01.20.00.13601); при поддержке РФФИ “Кинетические закономерности и полицентровость при комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии иницирующих систем на основе различающихся по строению металлоценов”(№ 05-03-32087а), а также Фонда поддержки научных школ (№ НШ-728.2003.3, № НШ-9342.2006.3).

Цель работы. Изучение радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии новой иницирующей системы N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин – пероксид бензоила. В соответствии с поставленной целью представлялось целесообразным решить следующие задачи:

- определение кинетических параметров полимеризации с участием N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин;
- изучение взаимодействия компонентов иницирующей системы;
- исследование ряда свойств получаемых полимеров;
- сравнение влияния N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин, ферроцена и N,N-диметил-N-бензиламина на кинетические параметры полимеризации и свойства получаемых полимеров.

Научная новизна и практическая значимость. Показано, что N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин и N,N-диметил-N-бензиламин взаимодействуют с пероксидным инициатором, образуя эффективные иницирующие системы для радикальной полимеризации метилметакрилата. Использование этих систем позволяет регулировать скорость полимеризации и молекулярную массу полимера, проводить процесс при пониженных температурах.

Изучены особенности протекания процесса в присутствии иницирующей системы N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин – пероксид бензоила. Показано взаимное влияние групп N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин (аминной и ферроценильной) на кинетические параметры процесса радикальной полимеризации и свойства получаемого полиметилметакрилата.

Обнаружено стереорегулирующее влияние N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин на радикальную полимеризацию метилметакрилата. Установлено, что наличие в иницирующей системе N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин приводит к увеличению количества изотактических триад в получаемом полимере, причем ферроценовая составляющая N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин способствует обогащению полимера последовательностями синдиостроения, а аминная - формированию последовательностей изостроения.

Применение N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин в составе иницирующей системы с пероксидом бензоила приводит к повышению термостабильности полиметилметакрилата, что расширяет температурные области его использования.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на XXII Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., 2004); V Всероссийской студенческой научно-практической конференции “Химия и Хим. технология в XXI веке” (Томск, 2004); 7th International ISTS Sac Seminar “Scientific Advances in Chemistry Heterocycles, Catalysis and Polymers as Driving Forces” (Ekaterinburg, Russia, 2004); XVII Международной научно-технической конференции “Реактив-2004” (Уфа, 2004); Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2005); XV Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2005); XXIII Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2005); Международной научно-технической конференции (Уфа, 2005); Малом полимерном конгрессе (Москва, 2005); Второй Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2006); XXIV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2006); Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов - 2006” (Москва, 2006).

Публикации. По материалам работы опубликовано три статьи и тезисы 12 докладов.

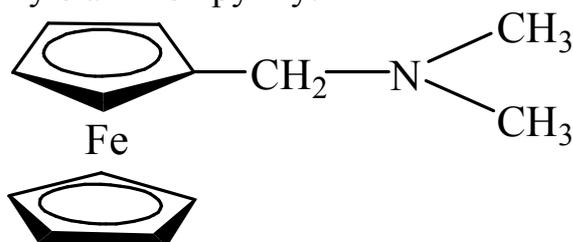
Объем работы. Диссертационная работа изложена на 126 страницах, содержит 10 таблиц, 33 рисунка. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы (125 ссылок).

Автор выражает глубокую признательность и благодарит академика Монакова Ю.Б. за научные консультации и помощь при выполнении работы.

Основное содержание работы

1. Полимеризация метилметакрилата в присутствии N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин

В качестве объекта исследования был выбран N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин (ФЦАМ). ФЦАМ одновременно содержит ферроценильную и третичную амино-группу:



N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин (ФЦАМ)

Иницирующая система на основе пероксида бензоила (ПБ) с участием ФЦАМ может проявить себя, с одной стороны, как система с ферроценом, а с другой – как система с третичным амином. Можно ожидать, что сочетание в составе иницирующей системы металлоценовой и азотсодержащей групп скажется на кинетических параметрах полимеризации метилметакрилата и свойствах получаемых полимеров.

1.1. Влияние N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин на кинетические параметры полимеризации

а) Иницирующая система N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин – пероксид бензоила

Введение ФЦАМ в иницирующую систему приводит к повышению начальной скорости полимеризации ММА по сравнению со скоростью полимеризации, иницируемой ПБ без ФЦАМ (табл. 1). Подобное увеличение скорости отмечалось в литературе для системы ферроцен (ФЦ) - ПБ. По концентрационным зависимостям скорости полимеризации были рассчитаны порядки по компонентам иницирующей системы - ПБ и ФЦАМ. Значения этих величин приведены в таблице 1. Суммарный порядок близок к 0,5, что свидетельствует об образовании иницирующей системы радикального типа. Влияние изменения концентрации ПБ на начальную скорость полимеризации при 0 °С в отличие от других температур незначительно (табл. 1). В этих условиях скорость полимеризации определяется, главным образом, содержанием ФЦАМ в иницирующей системе. Это связано, видимо, с тем, что при низких температурах ПБ является устойчивым соединением и не распадается на иницирующие полимеризацию радикалы в отсутствие комплексообразователя, в качестве которого выступает ФЦАМ.

По температурным зависимостям рассчитано значение общей энергии активации полимеризации, инициируемой системой ПБ – ФЦАМ (рис. 1). Оно составляет $45,7 \pm 2,5$ кДж/моль. Эта величина значительно ниже энергии активации полимеризации, инициированной только пероксидами (>80 кДж/моль) и близко к энергии активации для системы ПБ – ФЦ ($48,3 \pm 1,5$ кДж/моль).

Таблица 1. Данные о полимеризации ММА в присутствии ФЦАМ (инициатор - пероксид бензоила 1×10^{-3} моль/л)

Температура, °С	[ПБ] $\times 10^3$, моль/л	[ФЦАМ] $\times 10^3$, моль/л	$W_0 \times 10^3$, моль/л \times мин	$R_{\eta} \times 10^{-3}$	Порядок по ФЦАМ	Порядок по ПБ
60	1,0	-	3,8	17,1	0,22	0,21
		0,25	24,1	3,4		
		1,0	32,7	2,5		
		2,0	38,1	3,5		
		4,0	37,2	4,0		
45	1,0	-	1,1	22,8	0,30	0,33
		0,25	11,3	3,6		
		1,0	17,0	2,4		
		2,0	18,5	2,4		
30	1,0	-	0,3	25,4	0,34	0,29
		0,25	3,4	-		
		1,0	6,0	3,2		
		2,0	7,4	3,7		
0	1,0	-	0,0008*	28,2	0,41	0,04
		0,25	0,7	6,7		
		0,5	0,6	6,3		
		1,0	1,3	4,5		
		2,0	0,7	5,4		

*Юмагулова Р.Х. Автореф. дисс... канд. хим. наук. Уфа: ИОХ УНЦ РАН. - 2000. – 24 с.

$\ln K_{\text{эфф}} + 4$

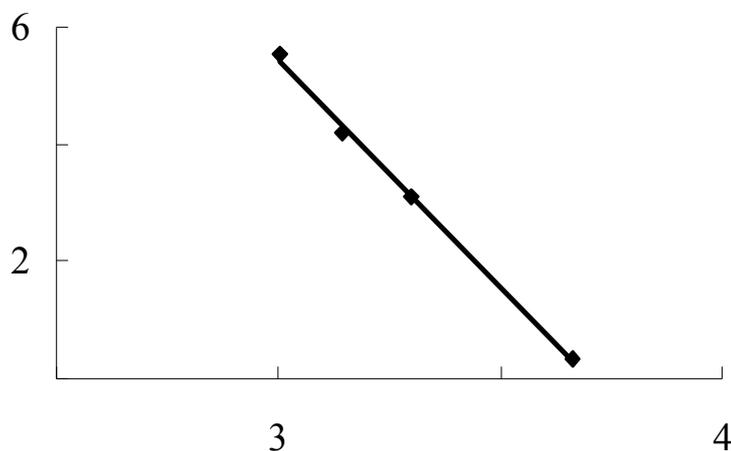


Рис. 1. Определение энергии активации полимеризации в присутствии ФЦАМ.

$T^{-1} \times 10^3, K^{-1}$

Можно заключить, что определяющую роль при полимеризации в присутствии системы ПБ – ФЦАМ играет ферроценильная функциональная группа.

При введении ФЦАМ начальная скорость полимеризации резко увеличивается, однако затем постепенно снижается, достигая постоянного значения (рис. 2). Данная особенность проявляется больше всего, когда концентрация ФЦАМ превышает концентрацию пероксида бензоила. В этом случае замедление процесса происходит при сравнительно более низких конверсиях мономера (рис. 2, кривые 3 и 4). Такой характер полимеризации типичен для систем пероксиды – третичные амины.

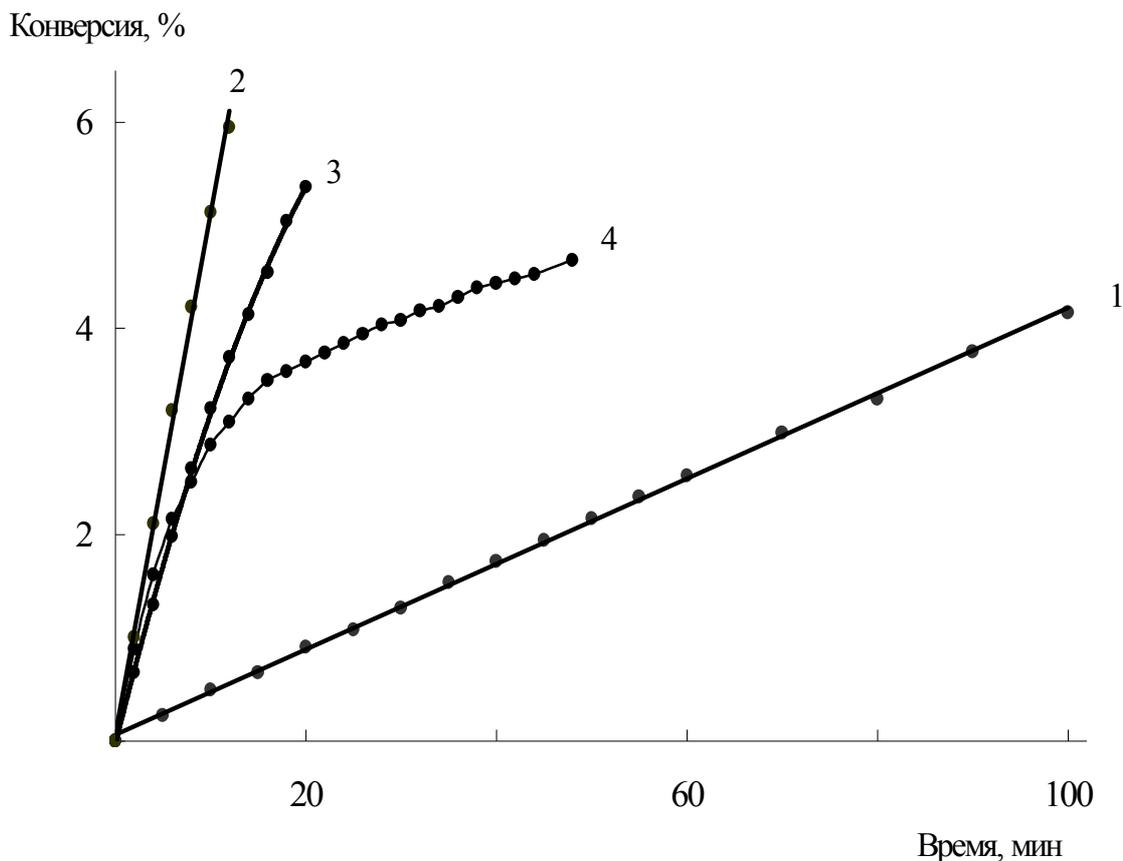


Рис. 2. Зависимость конверсии MMA от времени полимеризации, инициированной 1×10^{-3} моль/л ПБ при 60°C . ПБ, без добавок (1); $[\text{ФЦ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л (2); $[\text{ФЦАМ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л (3); $[\text{ФЦАМ}] = 4 \times 10^{-3}$ моль/л (4).

Несмотря на уменьшение скорости, полимеризация MMA в присутствии ФЦАМ не завершается на низких степенях превращения и характеризуется наличием гель-эффекта. Увеличение концентрации добавки приводит к возрастанию времени завершения полимеризации (рис. 3).

Таким образом, использование ФЦАМ позволяет повысить активность пероксидного инициатора при радикальной полимеризации MMA. Взаимодействие ФЦАМ с пероксидом бензоила сказывается на кинетических параметрах процесса и обеспечивает его протекание при низких температурах. Причем обе функциональные группы ФЦАМ оказывают влияние на

полимеризацию ММА. Влияние аминогруппы ФЦАМ при глубоких степенях превращения приводит к снижению автоускорения процесса, что важно с точки зрения снижения негативных последствий гель-эффекта при производстве полимерных изделий.

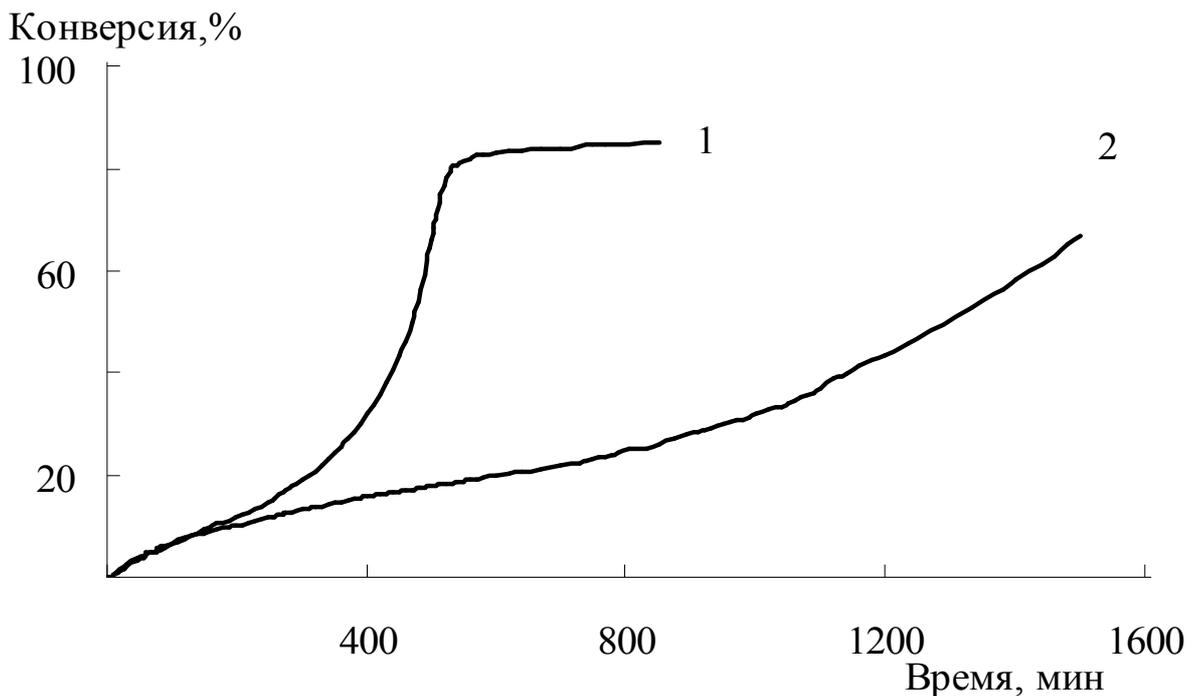


Рис. 3. Кинетические зависимости полимеризации ММА, инициированной 1×10^{-3} моль/л ПБ, в присутствии ФЦАМ при 45°C до глубоких степеней превращения мономера в полимер. $[\text{ФЦАМ}] \times 10^3 = 0,5$ (1) и $1,0$ (2) моль/л.

б) Иницирующая система N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин – азодиизобутиронитрил

ФЦАМ, как и ферроцен, не влияет на начальную скорость полимеризации ММА, инициированной АИБН при 60°C , в отличие от полимеризации в присутствии пероксидного инициатора (рис. 4). Порядок по АИБН равен 0,5, что указывает на иницирование по радикальному механизму с квадратичным обрывом цепи. Средняя степень полимеризации образующегося полимера несколько понижается при увеличении количества ФЦАМ в иницирующей системе. Относительная константа передачи цепи на соединение ФЦАМ равна 2×10^{-3} . Поскольку ферроцен в аналогичных условиях не оказывает влияния на молекулярную массу полиметилметакрилата, то передача цепи происходит на аминную составляющую ФЦАМ. При этом могут образоваться менее активные радикалы, что вызывает замедление полимеризации на низких степенях превращения мономера и снижение автоускорения процесса.

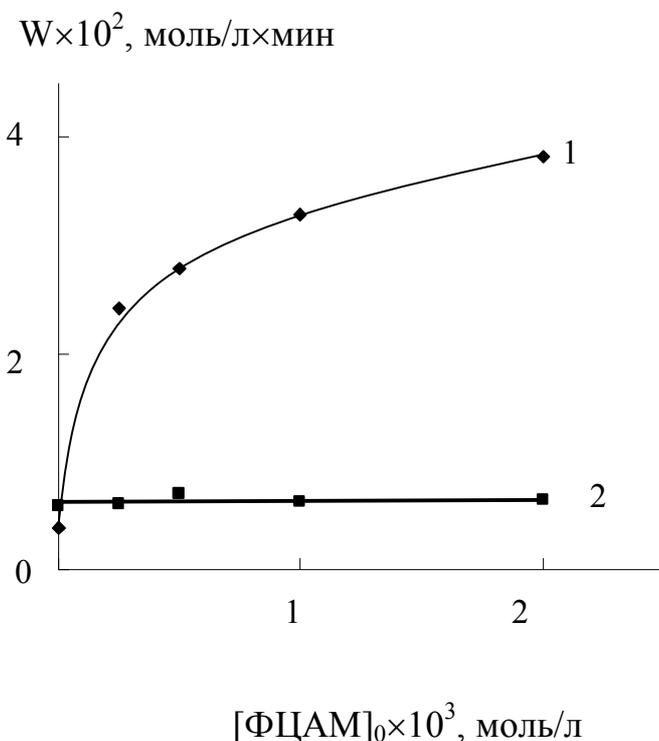


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации ФЦАМ при полимеризации ММА, инициированной 1×10^{-3} моль/л ПБ (1) и 1×10^{-3} моль/л АИБН (2) при 60°C .

2. Комплексообразование N,N-диметил-N-(метилферроценил) амина с пероксидом бензоила

Поскольку ФЦАМ содержит как ферроценильную, так и аминогруппу, комплексообразование с ПБ может протекать по обеим функциональным группам. Это может сказываться на процессе формирования, строения и стабильности комплекса. Взаимодействие ПБ и ФЦАМ исследовали методом УФ-спектрометрии в полярном (этанол), неполярном (гептан) растворителях и в растворе мономера (метилметакрилата), а также методами ИК- и ЯМР ^1H -спектрометрии.

Было обнаружено, что после смешивания растворов реагентов в этаноле в УФ-спектре появляется новая полоса поглощения с максимумом при 626 нм (рис. 5) и наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения с максимумом 438 нм, характерной для раствора ФЦАМ, на 6 нм. Цвет раствора в момент смешивания реагентов становится зеленым, но окраска постепенно в течение 5-10 минут переходит в желто-коричневую, характерную для раствора ФЦАМ, и максимум при 626 нм исчезает. Появление новых полос связано с дополнительным переносом заряда от донора к акцептору и свидетельствует об образовании комплекса с переносом заряда (КПЗ).

Взаимодействие ферроцена с ПБ в этаноле также характеризуется появлением в УФ-спектре полосы переноса заряда с максимумом 617 нм, но зеленая окраска раствора сохраняется более длительное время, чем для ФЦАМ в аналогичных условиях. Т.о., основная роль в комплексообразовании с ПБ принадлежит металлоценовой группе, но прослеживается влияние аминогруппы, снижающей устойчивость комплекса.

Вероятно, взаимодействие ФЦАМ с ПБ в растворе этанола, как и ФЦ с ПБ, протекает через образование комплекса, в состав которого входит ферроцений-катион.

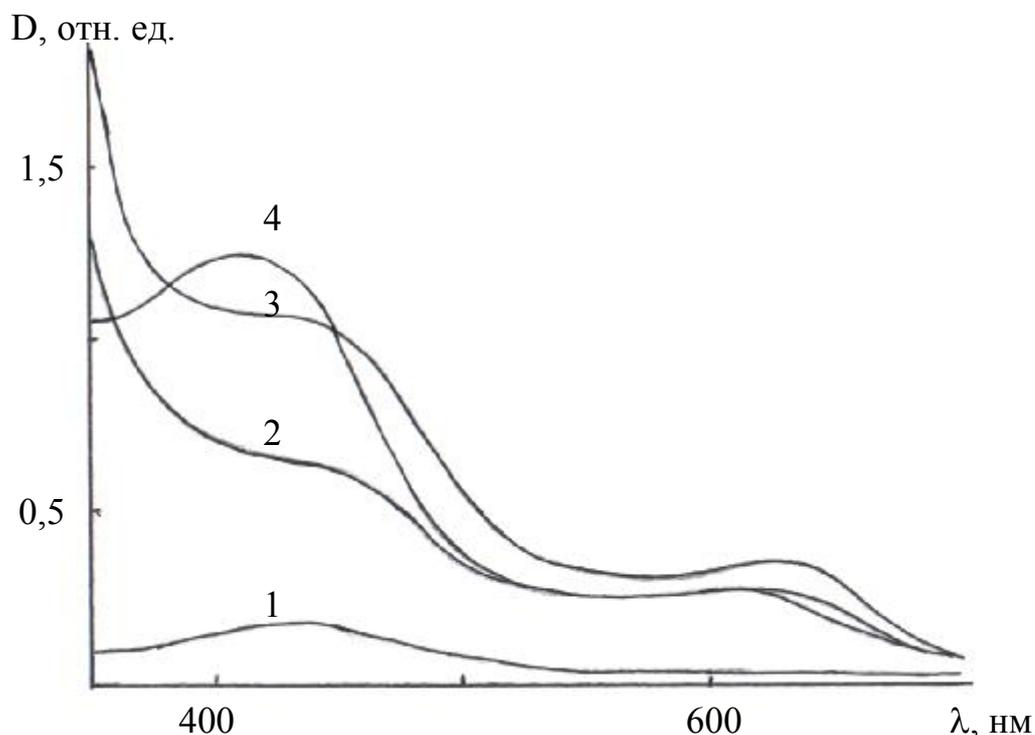


Рис. 5. Электронные спектры поглощения растворов ФЦАМ-ПБ в этаноле. $[\text{ФЦАМ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ПБ}] = 0$ (1); $[\text{ФЦАМ}] = 4 \times 10^{-3}$, $[\text{ПБ}] = 6 \times 10^{-3}$ моль/л (2); $[\text{ФЦАМ}] = 6 \times 10^{-3}$, $[\text{ПБ}] = 4 \times 10^{-3}$ моль/л (3); $[\text{ФЦАМ}] = 9 \times 10^{-3}$, $[\text{ПБ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л (4).

Для того чтобы максимально приблизить спектральные исследования к условиям полимеризации, изучали взаимодействие компонентов системы в среде мономера – метилметакрилата. Комплексообразование ФЦАМ с ПБ исследовали по методу изомолярных серий. Было обнаружено, что изомолярная диаграмма имеет экстремум при соотношении $[\text{ФЦАМ}]:[\text{ПБ}] = 1:1$ (рис. 6).

Особенностью взаимодействия ФЦАМ с ПБ в неполярном растворителе гептане является помутнение раствора через 5-10 минут после смешения реагентов и выпадение осадка. При взаимодействии ферроцена с ПБ в гептане также наблюдается формирование осадка. Однако в отличие от системы с ФЦАМ, в случае ферроцена осадок выпадает через час. Это также указывает на то, что амино-группа влияет на образование комплекса ФЦАМ-ПБ и при взаимодействии ФЦАМ с ПБ существенную роль играет полярность среды.

В ИК-спектре (рис. 7) полученного осадка обнаружены большинство полос, свойственных металлоценам. Элементный анализ показал, что в нем содержится: 58% С, 3,2% Н, 2,1% N, 11,7 % Fe, 25% О. Скорее всего, из раствора ФЦАМ и ПБ в гептане выпадает ферроценсодержащее соединение. Известно образование солей ферроцена при действии различных окислителей на ферроцен, протекающее через образование катиона ферроцена. Возможно, взаимодействие ФЦАМ и ПБ в неполярном растворителе приводит к образованию осадка соли ферроцений-катиона с бензоатным анионом.

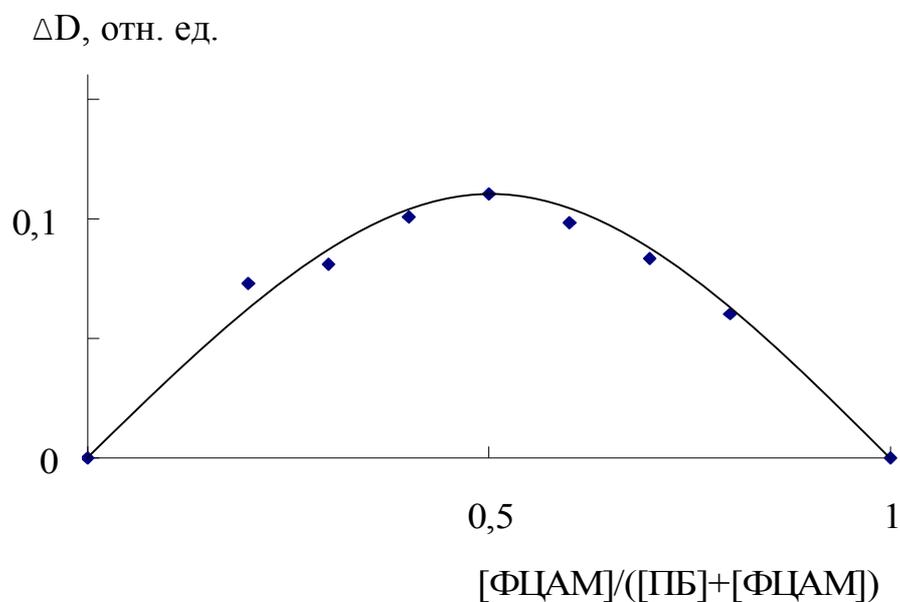


Рис. 6. Зависимость изменения оптической плотности от состава раствора ФЦАМ-ПБ в ММА, $\lambda = 438$ нм, $l=1$ см.

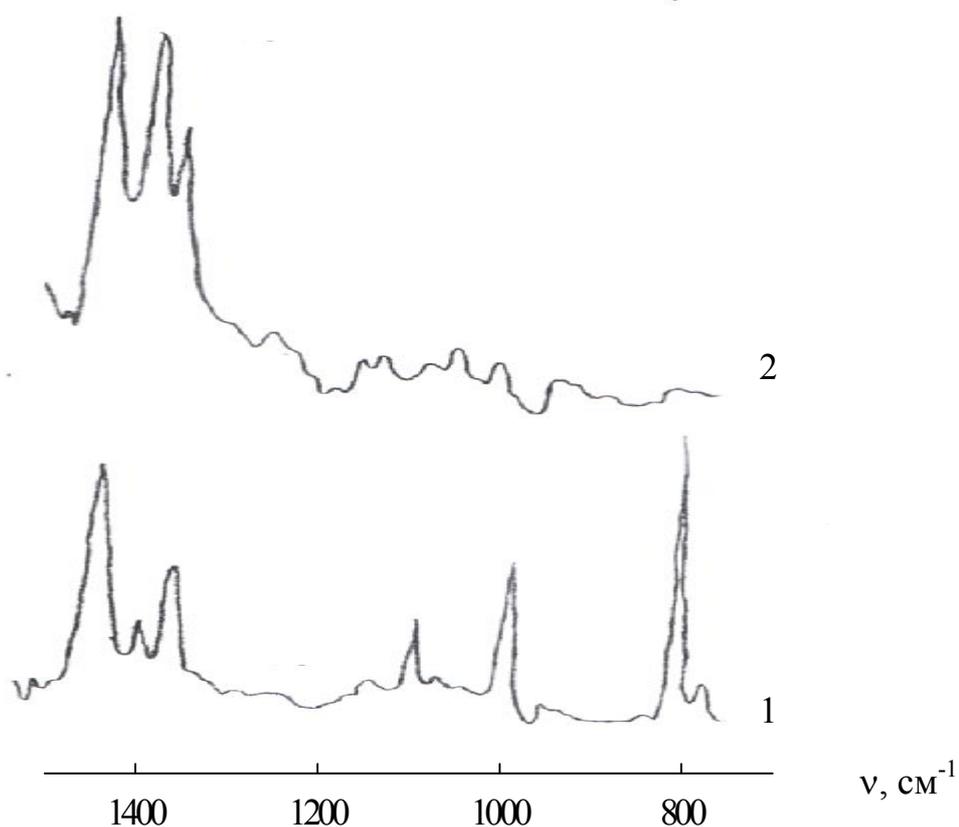
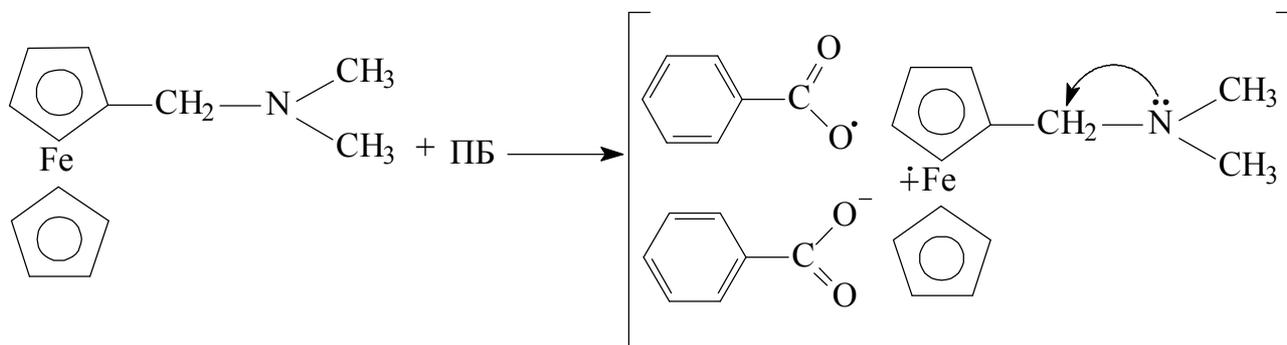


Рис. 7. ИК-спектр ферроцена (1) и продукта реакции ФЦАМ с ПБ в гептане (2).

Для исследования структуры промежуточного комплекса ФЦАМ-ПБ также использован метод ЯМР ^1H -спектроскопии. ЯМР ^1H спектр чистого

ФЦАМ состоит сигналов, характерных для колебаний протонов $-\text{CH}_3$ -группы (синглетный сигнал 2,1 м.д.), протонов $-\text{CH}_2$ -группы (синглетный сигнал 3,2 м.д.) и протонов циклопентадиенильных групп (синглетные сигналы 3,9 и 4,1 м.д.). Спектр чистого ПБ состоит из сигналов (триплетный сигнал 6,3, триплетный сигнал 6,4, дублетный сигнал 7,4 м.д.), которые относятся к протонам бензольного кольца. В спектрах ЯМР ^1H , зарегистрированных в момент смешения ПБ с ФЦАМ (соотношение исходных компонентов 1:1) сохраняются полосы обоих соединений. При этом наблюдается сильное уширение этих сигналов (~ 2 м.д.). Это может свидетельствовать об образовании парамагнитных групп радикальных фрагментов ПБ в растворе смеси и парамагнитного катиона ферроцена, входящих в состав комплекса.

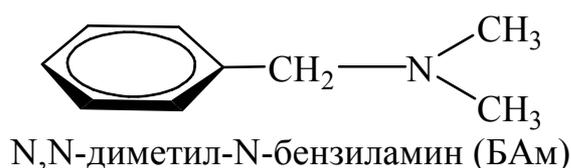
В спектре ЯМР ^1H исследуемого комплекса сигналы протонов замещенного циклопентадиенильного фрагмента смещены в слабополюсную область на 1,5-2 м.д. Смещения сигналов, по-видимому, связаны с участием аминного фрагмента ФЦАМ в реакции. Эти данные позволяют предположить следующую схему взаимодействия ФЦАМ с ПБ:



Т.о., между компонентами исследуемой нами иницирующей системы – ПБ и ФЦАМ – наблюдается взаимодействие, протекающее через образование комплекса с переносом заряда. Полученные экспериментальные данные свидетельствует о том, что в состав комплекса входит катион ферроцена. Аминогруппа ФЦАМ влияет на устойчивость комплекса. Разрушение последнего происходит быстрее по сравнению с системой ФЦ-ПБ.

3. Влияние N,N-диметил-N-бензиламина на полимеризацию ММА

N,N-диметил-N-бензиламин был выбран в качестве объекта исследования для сравнения его влияния на кинетические параметры полимеризации с воздействием аминогруппы ФЦАМ. N,N-диметил-N-бензиламин представляет собой третичный амин и по химическому строению сходен с аминной функциональной группой ФЦАМ:



а) Влияние *N,N*-диметил-*N*-бензиламина на кинетические параметры полимеризации метилметакрилата

В присутствии иницирующей системы *N,N*-диметил-*N*-бензиламин – ПБ при полимеризации ММА наблюдаются особенности, характерные для полимеризации в присутствии третичных аминов (рис. 8). Это, прежде всего, ускорение полимеризации на начальных степенях превращения и замедление процесса с увеличением конверсии мономера, которое зависит от соотношения концентраций компонентов иницирующей системы. Тем не менее, значительного ускорения начальной скорости полимеризации, свойственного системам с третичными аминами, не наблюдалось, что связано с образованием устойчивых комплексов *N,N*-диметил-*N*-бензиламина с ПБ. В иницирующей системе ФЦ - *N,N*-диметил-*N*-бензиламин - ПБ влияние аминной составляющей проявляется только при содержании ее в системе, превышающем концентрацию ПБ.

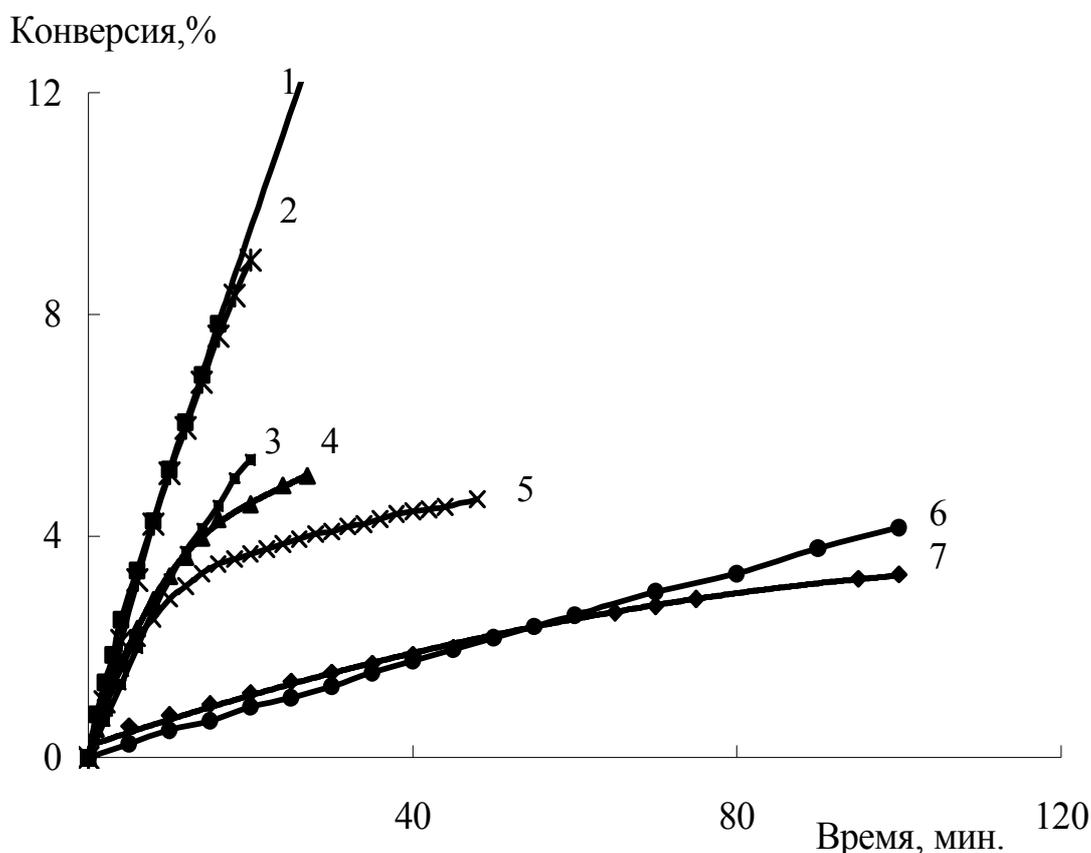


Рис. 8. Зависимость конверсии от времени для полимеризации ММА при 60 °С. $[ПБ]=1 \times 10^{-3}$ моль/л. ФЦ:БАм:ПБ=1:1:1 (1); ФЦ:ПБ=1:1 (2); [ФЦАМ]:ПБ=1:1 (3); ФЦ:БАм:ПБ=4:4:1 (4); [ФЦАМ]:ПБ=4:1 (4); без добавок (6); [БАм]:ПБ=1:1 (7).

Т.о., сравнение полученных экспериментальных данных влияния ФЦАМ, ФЦ и *N,N*-диметил-*N*-бензиламина на кинетические параметры полимеризации

ММА (табл. 2) позволяет сделать вывод о взаимном воздействии функциональных групп ФЦАМ, причем определяющую роль играет ферроценовая составляющая, а наличие аминогруппы в молекуле ФЦАМ приводит к снижению скорости полимеризации ММА на низких степенях превращения мономера в полимер.

Таблица 2. Сравнение влияния ФЦ, ФЦАМ и N,N-диметил-N-бензиламина на кинетические параметры полимеризации ММА

Параметр	Иницирующая система ПБ-добавка		
	ПБ-ФЦ	ПБ-ФЦАМ	ПБ- N,N-диметил-N-бензиламин
Начальная скорость полимеризации	Резко возрастает	Резко возрастает, наступает замедление на низких степенях превращения мономера при $[ФЦАМ] > [ПБ]$	Незначительно увеличивается, замедление на низких степенях превращения мономера
Порядок полимеризации по ПБ (60 °С)	0,5	0,21	0,4
Порядок полимеризации по добавке (60 °С)	0,34	0,22	0,1
Энергия активации, кДж/моль	48,3±1,5	45,7±2,5	130,0±6,0
Полимеризация при глубоких степенях превращения	Гель-эффект	Гель-эффект. Увеличение концентрации ФЦАМ приводит к снижению автоускорения	Гель-эффект

б) Влияние N,N-диметил-N-бензиламина на молекулярную массу полиметилметакрилата

Участие N,N-диметил-N-бензиламина в иницировании полимеризации оказывает влияние на молекулярно-массовые характеристики полимеров. Средняя степень полимеризации ПММА, полученного в присутствии иницирующей системы N,N-диметил-N-бензиламин – ПБ при 60 °С, несколько понижается, что может быть связано с ускорением разложения пероксидного инициатора под действием добавки (табл. 3). При более низких температурах (45, 30 °С) ПММА имеет молекулярную массу, превышающую ее значение для

полимера, полученного только в присутствии ПБ в отсутствие амина. Увеличение средней степени полимеризации, вероятно, связано со снижением скорости полимеризации за счет образования устойчивого комплекса ПБ с исследуемым амином, в результате чего часть пероксида не участвует в иницировании. С другой стороны, радикалы, содержащие азот, образующиеся при распаде комплекса с пероксидом, могут обратимо взаимодействовать с растущими макрорадикалами, что также может привести к росту молекулярной массы.

Таблица 3. Влияние N,N-диметил-N-бензиламина на среднюю степень полимеризации ПММА, инициатор 1×10^{-3} моль/л ПБ

Условия полимеризации		$P_n \times 10^{-3}$
T, °C	[БАм] $\times 10^3$, моль/л	
60	-	17,1
	0,25	11,1
	0,5	13,2
	1,0	11,8
	2,0	13,2
	4,0	13,3
	45	-
45	0,25	29,2
	0,5	22,6
	1,0	26,0
	2,0	27,0
	30	-
30	0,25	31,5
	0,5	34,7
	1,0	27,3

4. Влияние N,N-диметил-N-(метилферроценил)амина на свойства получаемых полимеров

4.1. Влияние N,N-диметил-N-(метилферроценил)амина на микроструктуру полиметилметакрилата

При исследовании микроструктуры полимеров расчет количества синдио-, изо- и гетеротактических последовательностей проводили по интенсивности сигнала соответствующих протонов в спектрах ЯМР ^1H . ПММА, полученный в присутствии иницирующей системы с участием ФЦАМ, имеет преимущественно синдиотактическое строение (табл. 4), хотя содержание изотактических последовательностей также заметно. Видно, что при повышении температуры увеличивается количество изо- и гетеротактических последовательностей, а содержание синдиотриад снижается. Важно отметить, что микроструктура полимерной цепи практически не зависит от конверсии.

Таблица 4. Влияние ФЦАМ на микроструктуру ПММА

Т, °С	[ПБ]×10 ³ , моль/л	[ФЦАМ] ×10 ³ , моль/л	Содержание триад, %		
			синдио-	гетеро-	изо-
60	1,0	-	56	42	2
	1,0	0,25	58	36	6
	1,0	1,00	57	36	7
	0,5	1,00	60	34	6
	2,0	1,00	59	34	7
45	1,0	-	62	36	2
	1,0	0,50	64	33	3
	1,0	1,00*	62	34	4
	1,0	1,00**	62	34	4
	1,0	2,00	64	33	3
30	1,0	-	65	33	2
	1,0	1,00	68	30	2
0	1,0	0,50	73	26	1
	1,0	2,00	72	27	1

*конверсия 40% и **80 %

На рис. 9 показано изменение микроструктуры ПММА в зависимости от условий синтеза. Для сравнения на рисунке приведены данные по влиянию ферроцена на триадный состав полимера, полученного в аналогичных условиях.

Содержание
звеньев, %

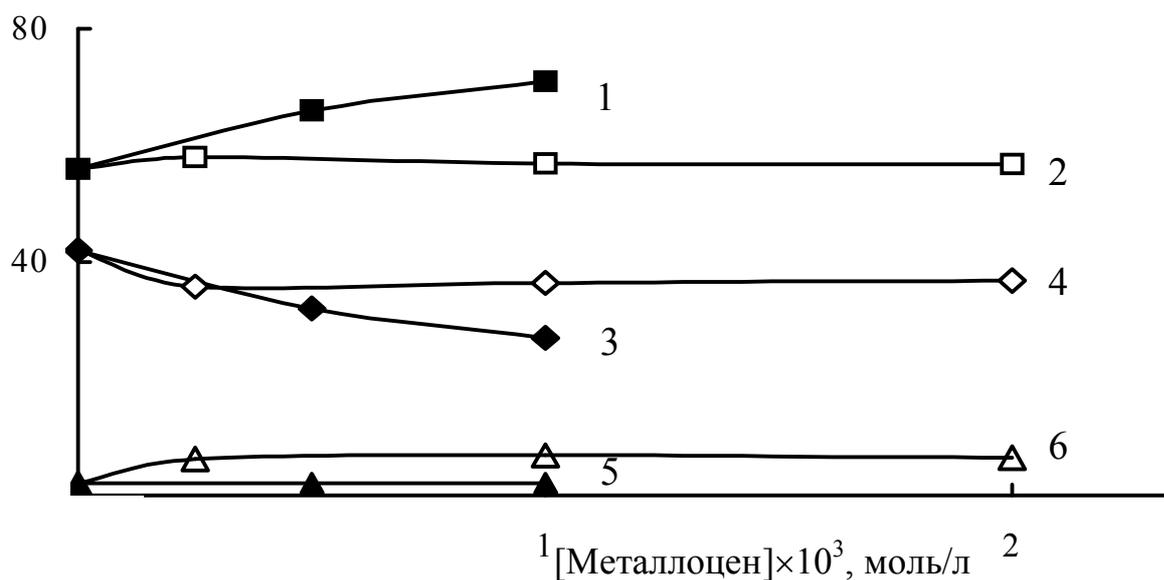


Рис. 9. Содержание звеньев синдио- (1, 2), гетеро- (3, 4) и изотактического (5, 6) строения ПММА, полученного при 60 °С в присутствии иницирующих систем с участием 1×10⁻³ моль/л ПБ в зависимости от концентрации добавок ферроцена (1, 3, 5) или ФЦАМ (2, 4, 6).

Видимо, присутствие аминогруппы создает определенные предпосылки изотактическому присоединению в ходе роста цепи, снижая содержание последовательностей синдиостроения. Ферроцен же, наоборот, влияет на образование, прежде всего, синдиотактических последовательностей. При понижении температуры влияние азотсодержащей группы сказывается слабее, чем ферроценильной, и содержание изотактических триад практически такое же, что и для ПММА, полученного в отсутствие ФЦАМ.

Отмеченное в случае одновременного присутствия металлоценовой и аминной группировок снижение содержания синдио- и рост изопоследовательностей свидетельствует о взаимном влиянии групп на поведение каждой из них в процессе полимеризации.

4.2. Влияние N,N-диметил-N-(метилферроценил)амина на молекулярную массу и термостабильность полиметилметакрилата

Использование ФЦАМ в качестве компонента иницирующей системы с участием ПБ приводит к резкому снижению средней степени полимеризации (P_n) получаемого полимера (табл. 1). Такое влияние на ММ полимеров характерно для металлоценов. При этом с увеличением концентрации ФЦАМ наблюдается экстремальное изменение средней степени полимеризации. Сначала P_n уменьшается, а затем увеличивается, проходя через минимум, что характерно для систем с третичными аминами.

Исследование термостабильности образцов ПММА, полученных в присутствии иницирующей системы ФЦАМ-ПБ, показало, что температура начала разложения полимеров повышается в среднем на 30-40 градусов (рис. 10).

На дифференциальных кривых потери массы (ДТГ) исходного ПММА регистрируются два пика в области 250 и 300°С. Добавление ФЦАМ приводит к исчезновению низкотемпературного пика (рис. 11). При этом распад ПММА происходит очень быстро в узком интервале температур с выделением тепла, согласно данным динамического термического анализа. Влияние ФЦАМ отражается, прежде всего, на низкотемпературной стадии разложения полимера, связанной с деструкцией ПММА, инициированной распадом ненасыщенных концевых групп, образующихся в ходе обрыва цепей в результате диспропорционирования макрорадикалов.

Т.о., взаимное влияние ферроценильной и аминной групп ФЦАМ приводит к изменению как кинетических параметров полимеризации ММА, так и свойств получаемых полимеров (табл. 5).

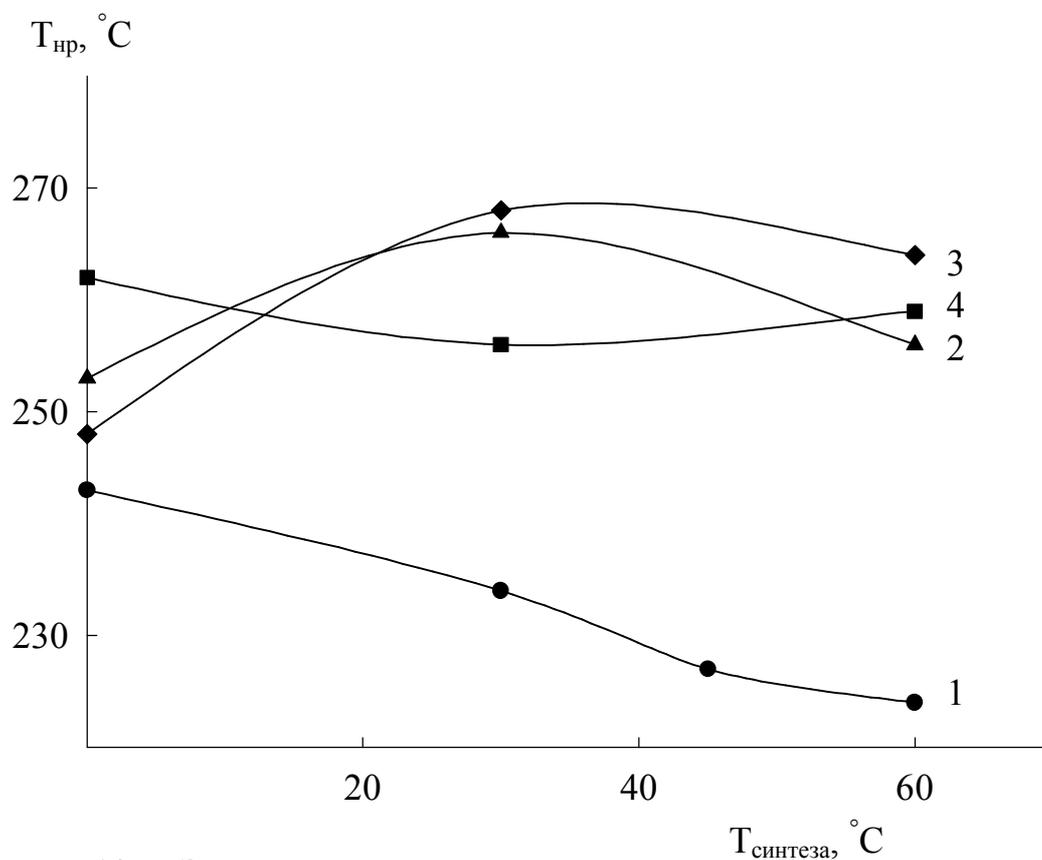


Рис. 10. Зависимость температуры начала разложения ПММА, полученного в присутствии системы пероксид бензоила (1×10^{-3} моль/л) - ФЦАМ, от температуры полимеризации. $[\text{ФЦАМ}] \times 10^3 = 0$ (1), 0,25 (2), 1(3), 2 (4) моль/л.

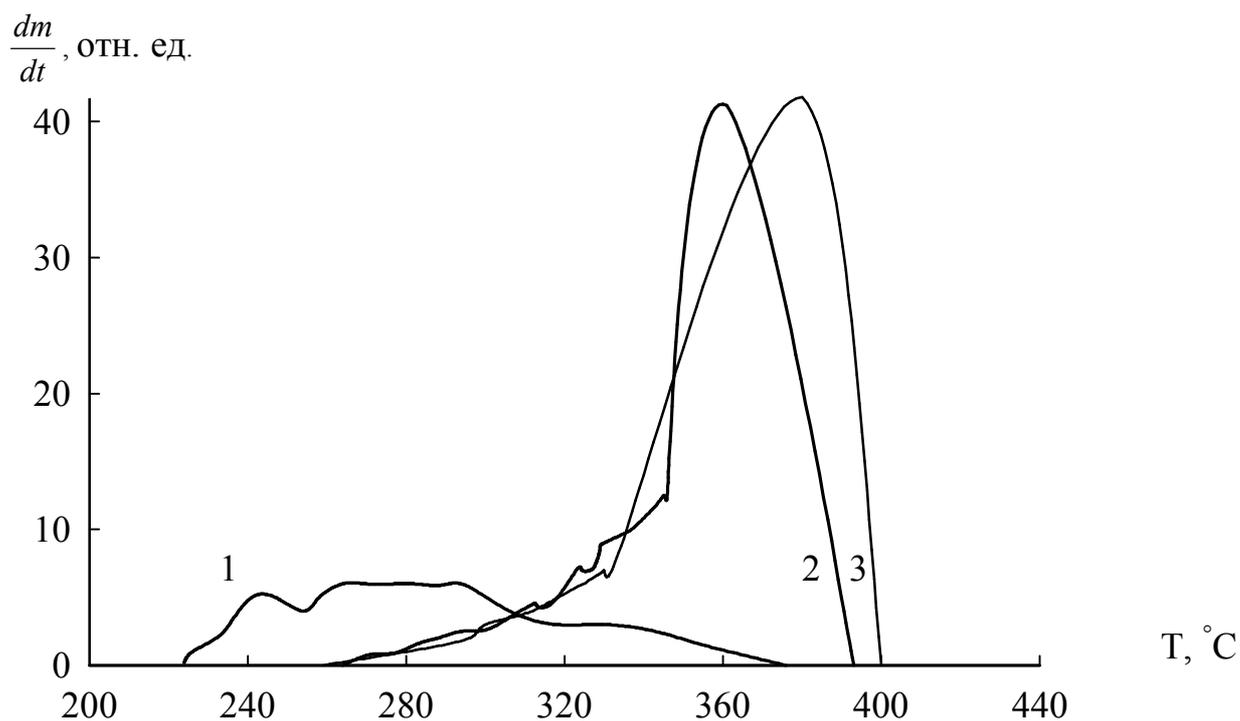


Рис. 11. Кривые ДТГ ПММА, синтезированного при 60°C в присутствии пероксида бензоила (1×10^{-3} моль/л). $[\text{ФЦАМ}] \times 10^3 = 0$ (1); 1 (2); 2 (3) моль/л.

Таблица 5. Сравнение влияния ФЦ, ФЦАМ и N,N-диметил-N-бензиламина на свойства получаемого полиметилметакрилата

Параметр	Иницирующая система ПБ-добавка		
	ПБ-ФЦ	ПБ-ФЦАМ	ПБ-БАм
Молекулярная масса	Резко снижается	Резко снижается, экстремально изменяется с увеличением [ФЦАМ]	Снижается (60 °С), Увеличивается (45, 30 °С)
Микроструктура	Полимер обогащен последовательностями синдиотактического строения	Полимер имеет преимущественно синдиотактическое строение, наблюдается рост содержания изотриад за счет влияния аминогруппы ФЦАМ	Незначительно изменяется
Термостабильность	Увеличивается	Увеличивается на 30-40 градусов	Незначительно изменяется

ВЫВОДЫ

1. Исследована полимеризация метилметакрилата в присутствии N,N-диметил-N-(метилферроценил)амина. Определены кинетические параметры процесса. Установлено, что процесс полимеризации в присутствии N,N-диметил-N-(метилферроценил)амина характеризуется низкой энергией активации и может протекать с высокой скоростью при пониженных температурах. Увеличение содержания N,N-диметил-N-(метилферроценил)амина в иницирующей системе приводит к существенному уменьшению автоускорения полимеризации, что позволяет регулировать процесс на стадии гель-эффекта.

2. Установлено, что N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин участвует в формировании иницирующей системы с пероксидным инициатором при полимеризации метилметакрилата. Проведена сравнительная характеристика влияния N,N-диметил-N-(метилферроценил)амина, ферроцена и N,N-диметил-N-бензиламина на кинетические параметры полимеризации и свойства получаемых полимеров. Показано взаимное влияние групп N,N-диметил-N-(метилферроценил)амина (аминной и ферроценильной) на кинетические параметры процесса радикальной полимеризации и свойства получаемого полиметилметакрилата.

3. Исследовано взаимодействие пероксида бензоила с N,N-диметил-N-(метилферроценил)амином в растворителях различной полярности и растворе мономера. Показано, что первой стадией взаимодействия является образование комплекса с переносом заряда, который характеризуется появлением в УФ-спектре новой полосы поглощения и изменением окраски раствора смеси реагентов. Обнаружено, что аминогруппа N,N-диметил-N-

(метилферроценил)амин влияет на процесс комплексообразования, снижая устойчивость комплекса. В неполярном растворителе взаимодействие пероксида бензоила с N,N-диметил-N-(метилферроценил)амином протекает с образованием осадка.

4. Изучена микроструктура полиметилметакрилата, синтезируемого в присутствии N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин. Установлено, что полимер имеет повышенное содержание синдиотриад. Отмечен рост количества последовательностей изостроения при полимеризации с использованием иницирующей системы на основе N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин, причем ферроценовая составляющая способствует обогащению полимера последовательностями синдиостроения, а аминная - формированию последовательностей изостроения.

5. Установлено влияние N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин на молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата. Обнаружено значительное снижение средней степени полимеризации в случае иницирования полимеризации системой пероксид бензоила - N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин.

6. Показано, что использование иницирующей системы пероксид бензоила - N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин приводит к повышению термостабильности образующегося полимера за счет снижения содержания ненасыщенных концевых групп в молекулах полимера, что расширяет температурный интервал его использования.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. Особенности радикальной полимеризации ММА в присутствии производного ферроцена // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2004. - Т.47, № 5. - С. 107-108.
2. Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б. N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин – бифункциональный компонент иницирующих систем радикальной полимеризации метилметакрилата // Высокомолек. соед. А. - 2006. – Т. 48, № 5. – С. 741 – 746.
3. Заикина А.В., Пузин Ю.И., Кузнецов С.И., Монаков Ю.Б. О комплексообразовании в системе пероксид бензоила – N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2006. - Т. 49, № 7. - С. 117-118.
4. Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И. Кинетика радикальной полимеризации ММА в присутствии производного ферроцена // Программы и тезисы XXII Всероссийской школы молодых ученых. - М.: МГУ.- 2004. - С. 40.
5. Заикина А.В., Исламова Р.М., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И. Радикальная полимеризация в присутствии двух- и трехкомпонентной иницирующих систем // Тезисы докладов V Всероссийской

- студенческой научно-практической конференции “Химия и Хим. технология в XXI веке”. – Томск: Изд-во ТПУ.- 2004. С. 84-85.
6. Zaikina A.V., Yarmuhamedova E.I., Puzin Yu.I., Monakov Yu.B. Polymerization of methyl methacrylate in the presence of *N,N*-dimethyl-*N*-(methylferrocenyl)-amine // Scientific Advances in Chemistry Heterocycles, Catalysis and Polymers as Driving Forces. 7th International Seminar. Abstracts. – Ekaterinburg: Ural Branch of RAS. - 2004. - С. 202-203.
 7. Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И. Радиальная полимеризация ММА в присутствии *N,N*-диметил-*N*-(метилферроценил)-амина // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XVII Международной научно-технической конференции “Реактив-2004”. - Уфа: ГИИТЛ “Реактив”. - 2004.- Т. 1. С. 83-84.
 8. Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И. Исследование радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии *N,N*-диметил-*N*-(метилферроценил)-амина // Тезисы докладов и программа Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”. Часть 1. - С-Пб: ИВС РАН.- 2005. - С. 76.
 9. Заикина А.В., Агафонов А.Н., Пузин Ю.И. *N,N*-диметил-*N*-(метилферроценил)-амин – бифункциональный компонент иницирующих систем для радикальной полимеризации виниловых мономеров// Тезисы докладов XV Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. - Екатеринбург: УГУ. - 2005. - С. 283.
 10. Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И. Кинетические особенности радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии *N,N*-диметил-*N*-(метилферроценил)-амина // Программа и тезисы докладов XXIII Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. - М.: МГУ. - 2005. - С. 30.
 11. Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Агафонов А.Н., Пузин Ю.И. *N,N*-диметил-*N*-(метилферроценил)-амин – бифункциональная компонента иницирующих систем для радикальной полимеризации метилметакрилата // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: Материалы Международной научно-технической конференции. - Уфа: Изд-во УГНТУ. - 2005. - С. 136-138.
 12. Заикина А.В., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. Иницирующая система *N,N*-диметил-*N*-(метилферроценил)-амин – пероксид бензоила для радикальной полимеризации метилметакрилата // Программа и тезисы Малого полимерного конгресса. – М.: МГУ. - 2005. - С. 90.
 13. Заикина А.В., Пузин Ю.И., Крайкин В.А., Монаков Ю.Б. Влияние *N,N*-диметил-*N*-(метилферроценил)-амина на термостабильность полиметилметакрилата // Тезисы докладов и программа Второй Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”. часть 2. - С-Пб: ИВС РАН. - 2006. - С. 15.
 14. Заикина А.В., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. Радиальная полимеризация метилметакрилата в присутствии *N,N*-диметил-*N*-бензиламина //

Программа и тезисы докладов XXIV Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. - М.: МГУ. - 2006. - С. 31.

15. Заикина А.В., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. Полимеризация метилметакрилата в присутствии металлоцена и амина // Материалы международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006". Химия. Т.2. - М.: МГУ. - 2006. - С. 21.