

На правах рукописи

ВАЛЕТОВА НАТАЛЬЯ БОРИСОВНА

**ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
АРЕНХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ
КОМПЛЕКСОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород, 2007

Диссертационная работа выполнена в НИИ химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского”

Научный руководитель: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук,
профессор **Гришин Дмитрий Федорович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор **Смирнова Лариса Александровна**


доктор химических наук,
профессор **Бочкарев Леонид Николаевич**

Ведущая организация: Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН

Защита диссертации состоится «_30_»__мая_____2007 года в _15_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «_26_»__апреля_____2007 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор  **Л.П. Степовик**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основным методом синтеза высокомолекулярных соединений в промышленных масштабах является радикальная полимеризация, несомненными преимуществами которой по сравнению с ионной полимеризацией является хорошая воспроизводимость, техническая простота осуществления, меньшая чувствительность к примесям и т.д.

Вместе с тем, один из недостатков радикальной полимеризации связан с протеканием процесса гелеобразования в системе, которое приводит к спонтанному неконтролируемому росту молекулярной массы, что влечет за собой ухудшение свойств образующихся полимеров. В этой связи актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений является разработка эффективных методов управления стадией роста цепи с целью синтеза полимерных материалов с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и определенным комплексом свойств.

В свете вышеизложенного разработка новых регуляторов роста цепи на основе металлоорганических соединений (МОС), способных оказывать существенное влияние на кинетические закономерности полимеризации виниловых мономеров и обеспечивать проведение синтеза макромолекул в энергетически выгодных режимах без образования геля в условиях, максимально приближенных к промышленным, относится к числу актуальных проблем химии полимеров.

Целью настоящей работы явилась разработка новых способов проведения безгелевой полимеризации метилметакрилата и стирола в условиях радикального инициирования, а также оригинальных методов регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров путем введения в систему металлокомплексов, в том числе хроморганических мономеров, способных генерировать стабильные радикалы *in situ*.

В соответствии с указанной целью представлялось целесообразным решить следующие **задачи**:

- изучить реакционную способность хромтрикарбонильных производных бензола в реакциях радикальной полимеризации виниловых мономеров;
- оценить влияние строения органических лигандов аренхромтрикарбониллов на кинетические параметры синтеза

макромолекул в условиях радикального инициирования и молекулярно-массовые характеристики полимеров;

- исследовать влияние хромтрикарбонильного фрагмента на реакционную способность двойной связи мономера в полимеризационных процессах (провести сравнительный анализ реакционной способности органических и металлоорганических мономеров аналогичного строения);
- разработать новые оригинальные инициаторы – регуляторы роста цепи на основе комплексов никеля.

Объектами исследования были выбраны виниловые мономеры: метилметакрилат (ММА) и стирол (СТ). В качестве регулирующих добавок, влияющих на снятие гель-эффекта и на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров, использовали аллилбензол-, этилциннамат-, стильбен- и дифенилбутадиенхромтрикарбонил, а также дибромид бис(трифенилфосфин) никель.

Методы исследования. Радикальную полимеризацию виниловых мономеров проводили в массе и растворе в температурном интервале от -5 до $+80^{\circ}\text{C}$. Кинетику полимеризации изучали термографическим и гравиметрическим методами. Молекулярно-массовые характеристики полимеров исследовали с помощью вискозиметрии и гель-проникающей хроматографии. Для исследования элементарных стадий процесса полимеризации, изучения структуры полимеров и хромсодержащих мономеров в работе использованы физико-химические методы: ЭПР-, ИК-, ЯМР- и УФ- спектроскопия, спектрофотометрия.

Научная новизна и практическая значимость. Для регулирования кинетических параметров радикальной полимеризации виниловых мономеров (в частности, снятия гель-эффекта) и молекулярно-массовых характеристик полимеров впервые предложено использовать такие хромсодержащие мономеры, как аллилбензол-, этилциннамат-, стильбен-, дифенилбутадиенхромтрикарбонил, а также дибромид бис(трифенилфосфин) никель.

Изучено влияние аренхромсодержащих соединений различного строения, а также никелевых комплексов на закономерности синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования в температурных режимах, максимально приближенных к промышленным режимам синтеза полимеров (50-80°C), а также при комнатной и более низкой температурах.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации представлены в 7 статьях и 9 тезисах докладов.

Результаты работы обсуждались на ряде Международных и Всероссийских научных конференций, в том числе на XVth FECHEM Conference on Organometallic Chemistry (Цюрих, Швейцария, 2003), Международной конференции Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry (Москва, 2004), Международной конференции From molecules towards materials (Нижний Новгород, 2005), Четвертой Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2007) и других научных форумах.

Указанные исследования были поддержаны грантами РФФИ, финансированием в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 гг.».

По результатам исследований, выполненных в рамках диссертации, автору была присуждена стипендия имени академика Г.А. Разуваева.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (191 наименование). Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц и 32 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре кратко освещены основные способы управления кинетическими параметрами полимеризации, в частности, подавления гель-эффекта, и регулирования молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров: метод слабого ингибирования, комплексно-радикальная полимеризация, в том числе в присутствии хроморганических

соединений, контролируемая/«живая» радикальная полимеризация (Controlled/Living Radical Polymerization) и другие.

Особое внимание уделено исследованиям, в которых образование стабильных радикалов, регулирующих рост полимерной цепи, происходит непосредственно в полимеризационной системе (*in situ*). В данном случае синтез макромолекул проходит с более высокой скоростью и в относительно мягком температурном режиме (50-80°C), чем при использовании стабильных радикалов, которые вводятся в полимеризационную систему «из вне». В литературном обзоре приведены данные о применении в синтетической химии полимеров спиновых ловушек (нитронов и нитрозосоединений), образующих стабильные нитроксильные радикалы *in situ*. Показано, что углеродцентрированные радикалы (например, трифенилметильный, дифенилметильный) также являются известными регуляторами роста цепи, хотя и менее эффективными, чем нитроксильные спин-аддукты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве регуляторов роста цепи при полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования в последнее время активно используют металлосодержащие соединения, в том числе металлосодержащие мономеры, и в частности хроморганические.

Отличительной особенностью указанных соединений как мономеров является тот факт, что они содержат в своем составе атом металла, который, благодаря наличию вакантных *d*-орбиталей способен существенно изменять как реакционную способность π -связи мономера, так и соответствующего макрорадикала по сравнению с их органическими аналогами.

В представленной диссертационной работе основное внимание в первую очередь было сосредоточено на изучение закономерностей радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии аренхромтрикарбонильных комплексов, содержащих различные органические лиганды. Логично предположить, что природа органического лиганда в таких соединениях будет существенно влиять на формирование макромолекул синтезируемых полимеров. Кроме того, особый акцент был сделан на

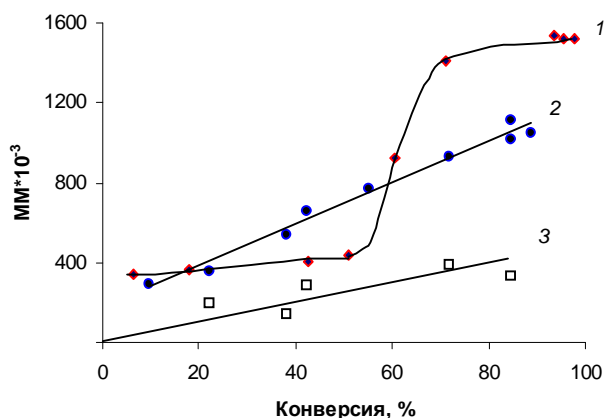


Рис. 2. Зависимость средневязкостной (1, 2) и среднечисленной (3) ММ полиММА в присутствии АБК от конверсии при 70°С. Инициатор - ДАК (0.1 мол. %). Концентрация АБК (мол.%): 1) 0; 2) 0,5; 3) 1.0.

макромолекул на основе органических соединений другого переходного металла, а именно, комплексов никеля, позволяющих проводить синтез макромолекул при более низких температурах.

1. Радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии аллилбензолхромтрикарбонила

Исследование особенностей радикальной полимеризации ММА и СТ в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) как инициатора и аллилбензол-хромтрикарбонила (АБК) показало, что указанная добавка оказывает существенное влияние на рост полимерной цепи, несколько снижая скорость полимеризации и одновременно снимая гель-эффект в сравнительно мягком температурном режиме (70°С) (рис. 1). Практически полное подавление автоускорения наблюдается при концентрациях АБК – 1.0 мол. % при синтезе полиММА и 5.0 мол. % в случае полимеризации СТ.

При полимеризации ММА и СТ в присутствии различных концентраций АБК установлено, что указанный хромсодержащий мономер практически не вступает в сополимеризацию в отличие от его органического аналога – аллил-бензола, способного сополимеризоваться с акриловыми и метакриловыми мономерами в условиях радикального инициирования. Так, при введении к раствору 0.1 и 0.8 мол. % ДАК в ММА и СТ, соответственно, аллилбензол-хромтрикарбонила в концентрациях от 5 до 25 мол. % в выделенном полимере содержатся лишь следы хрома независимо от количества хромсодержащего мономера, введенного в мономерную смесь. Провести синтез полиаллилбензола и полиаллилбензолхромтрикарбонила в условиях радикального инициирования при 70°С в этилацетате также не удалось.

Из данных, представленных в табл. 1 и зависимостей, приведенных на рис. 2, следует, что при введении в систему хроморганического соединения в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, значения среднечисленной ММ (M_n) линейно возрастают с конверсией мономера. Для сравнения на рисунке приведены зависимости молекулярной массы полиММА от конверсии при инициировании ДАК без добавок. Как следует из представленных данных, в отсутствие АБК наблюдается

разработку новых оригинальных инициаторов – регуляторов роста

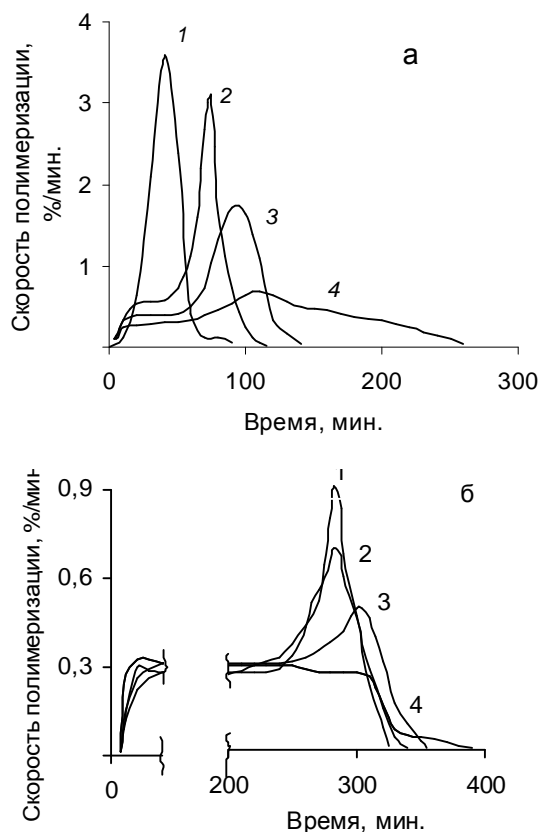


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ММА (а) и СТ (б) в присутствии АБК при 70°С. Инициатор - ДАК (а - 0.1 мол. %, б - 0.8 мол. %). Концентрация АБК (мол.%): а) 1) 0; 2) 0.5; 3) 0.8; 4) 1.0. б) 1) 0; 2) 0.5; 3) 2.0; 4) 5.0.

спонтанный неконтролируемый рост ММ в процессе полимеризации. Именно линейная зависимость молекулярной массы полимера с конверсией является одним из основных признаков контролируемой радикальной полимеризации. Это означает, что, начиная с малых степеней превращения, благодаря фрагментарному росту цепи, имеет место непрерывное увеличение молекулярной массы полимера в процессе синтеза, причем именно M_n линейно возрастает с конверсией.

Аналогичные закономерности наблюдаются и при полимеризации стирола в присутствии АБК.

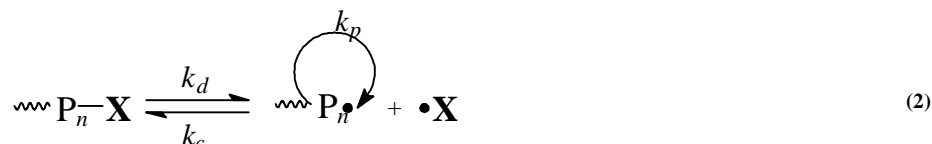
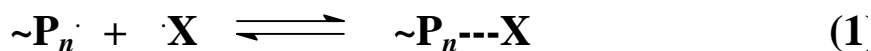
Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики полиММА и полиСТ, синтезированных в присутствии АБК при 70°C. Инициатор - ДАК (0.1 мол. % и 0.8 мол. % в случае ПММА и ПС соответственно).

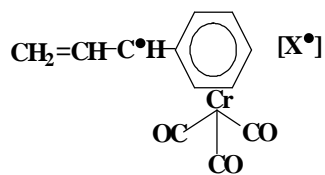
Исходный мономер	Добавка, мол. %	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ММА	0	90	661	1604	2.4
	1	10	123	227	1.8
		22	199	417	2.1
		42	319	715	2.2
		85	360	856	2.4
СТ	0	84	77	246	3.2
	5	6	26	39	1.5
		31	35	51	1.5
		39	37	54	1.5
		80	44	86	2.0
		81	47	95	2.0

* M_n – среднечисленная молекулярная масса

Логично предположить, что при синтезе полиММА и полиСТ в присутствии АБК реализуется схема роста цепи, характерная для процессов контролируемой радикальной полимеризации:



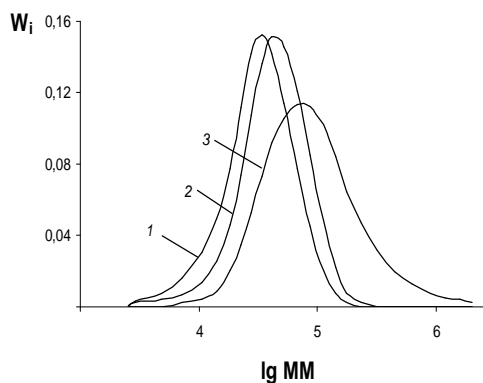
где $\sim P_n$ – радикал роста, k_d – константа скорости диссоциации аддукта, k_c – константа скорости рекомбинации, k_p – константа скорости роста, X – углеродцентрированный хромсодержащий радикал, образование которого в системе обнаружено методом ЭПР:



На рис. 3 приведены кривые молекулярно-массового распределения (ММР) образцов полиСТ, полученных в присутствии АБК, на которых наблюдается характерное для «псевдоживой» полимеризации смещение кривых ММР в область больших ММ с ростом конверсии полимера, что также свидетельствует в пользу контролируемого роста цепи.

Рис. 3. Кривые ММР образцов полиСТ, полученных при 70⁰С в присутствии ДАК (0.8 мол. %) при концентрации АБК 5.0 мол. % для различных стадий конверсии: 1) 6; 2) 31; 3) 85. W_i – массовая доля молекул заданной ММ.

Аналогичные закономерности обнаружены и при полимеризации ММА в присутствии АБК.



2. Влияние этилциннаматхромтрикарбонила на радикальную полимеризацию метилметакрилата

В плане разработки новых эффективных регуляторов роста цепи при полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования и исследования влияния органического лиганда металлосодержащего соединения на указанные процессы, а также изучения действия хромтрикарбонильного фрагмента металлокомплекса на скорость процесса и молекулярно-массовые характеристики образующихся макромолекул, нами был впервые синтезирован новый металлосодержащий мономер – этилциннамат-хромтрикарбонил (ЭЦК), который в отличие от ранее использованного хромтрикарбонильного комплекса, аналога стирола (аллилбензол-хромтрикарбонила), имеет органический лиганд, содержащий в своем составе акрилатный фрагмент.

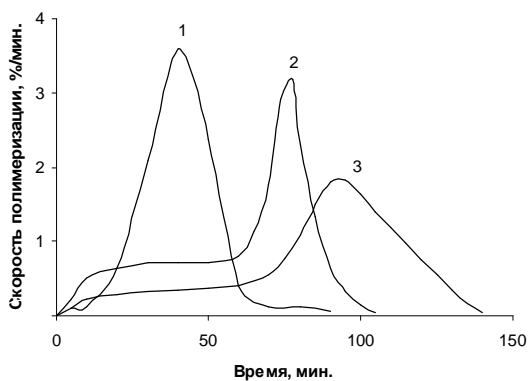
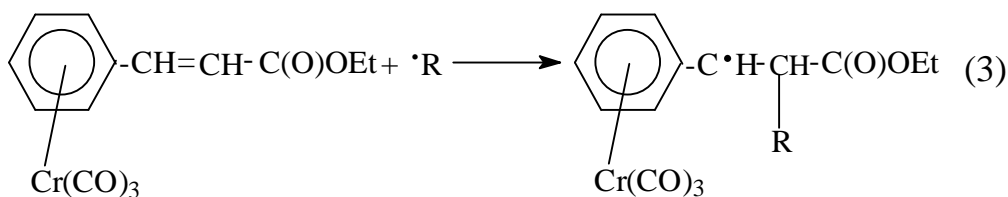


Рис. 4. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии ЭЦК при 70°С. Инициатор - ДАК (0.1 мол. %). Концентрация ЭЦК (мол. %): 1) 0; 2) 3.0; 3) 7.0.

Установлено, что введение ЭЦК приводит к подавлению автоускорения полимеризации ММА, инициированной ДАК при 70°С (рис. 4). При этом уменьшается общая скорость по сравнению с процессом гомополимеризации ММА в аналогичных температурных условиях. Однако, следует отметить, что хотя и имеет место некоторое уменьшение нежелательного автоускорения, полное вырождение гелевого эффекта не наблюдается даже при введении добавки в концентрации до 7

мол. %. Дальнейшему увеличению количества ЭЦК препятствует его ограниченная растворимость в мономерной среде.

Установлено, что при введении в мономерную смесь ЭЦК в концентрациях от 2 до 50 мол. %, в полимере, выделенном на конверсии до ~ 15 %, содержатся лишь следы хрома независимо от количества ЭЦК в мономерной смеси. Это указывает на то, что сополимер ММА с ЭЦК в данном случае практически не образуется, как и при полимеризации ММА и СТ в присутствии АБК. Органический аналог ЭЦК – этилциннамат (этиловый эфир коричной кислоты) сополимеризуется по радикальному механизму с акрилонитрилом и стиролом, а коричная кислота – с ММА. В отличие от этилциннамата, подвергающемуся радикальной полимеризации, провести синтез полиЭЦК в условиях радикального инициирования в этилацетате не удалось. Методом ЭПР установлено, что при введении ЭЦК в системе происходит образование пространственно-затрудненного стабилизированного радикала:



(где R – радикал инициатора)

не способного к гомо- и сополимеризации с виниловыми мономерами.

Активное влияние ЭЦК на процесс полимеризации ММА, вероятно, вызвано его участием в реакции передачи цепи по механизму слабого ингибирования, что косвенно подтверждается анализом молекулярно-массовых характеристик полимеров, рассчитанных по данным ГПХ-анализа. В частности, молекулярная масса полиММА, синтезированного в присутствии различных количеств ЭЦК, равномерно уменьшается с увеличением его содержания (табл. 2), что характерно для полимеризации с участием слабых ингибиторов.

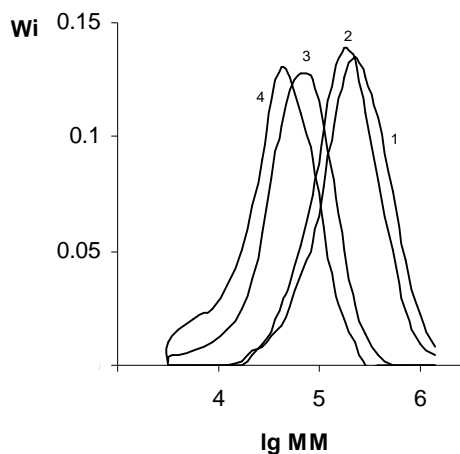


Рис. 5. Кривые ММР образцов полиММА, полученных при 70⁰С в присутствии ДАК (0.1 мол. %) и ЭЦК, растворитель – этилацетат. Концентрация ЭЦК (мол. %): 1) 0; 2) 10.0; 3) 30.0; 4) 50.0. W_i – массовая доля молекул заданной ММ.

Кривые ММР для ряда образцов полимеров ММА – ЭЦК, приведенные на рис. 5, унимодальны. С ростом содержания ЭЦК в мономерной смеси моды кривых равномерно смещаются в область низких ММ, как это обычно бывает в присутствии слабых ингибиторов.

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики образцов полиММА на начальных участках конверсии (до 15 %), полученных в присутствии ЭЦК.

(Инициатор – 0.1 мол. % ДАК, $T=70^{\circ}\text{C}$, растворитель - этилацетат)

СОДЕРЖАНИЕ ЭЦК В МОНОМЕРНОЙ СМЕСИ, МОЛ. %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
8	135	235	1.7
10	126	220	1.7
30	43	79	1.8
50	30	53	1.8

3. Стилбенхромтрикарбонил и стилбен в радикальной полимеризации метилметакрилата

С целью дальнейшего исследования влияния строения органического лиганда хромсодержащего мономера на формирование синтезируемых макромолекул в качестве еще одного регулятора роста цепи при радикальной полимеризации ММА нами предложено использовать стилбенхромтрикарбонил (СТК), имеющий в органическом лиганде два фенильных кольца, одно из которых координировано с хромтрикарбонильной группой.

Установлено, что введение СТК (1-5 мол. %) приводит к подавлению автоускорения полимеризации ММА, инициированной ДАК (рис. 6). При этом уменьшается общая скорость по сравнению с процессом гомополимеризации ММА в аналогичных температурных условиях. Кроме того, с ростом концентрации СТК увеличивается общая продолжительность процесса полимеризации до достижения предельных конверсий. Заметное подавление гель-эффекта наблюдается при повышении концентрации

металлосодержащего мономера до 5 мол. %.

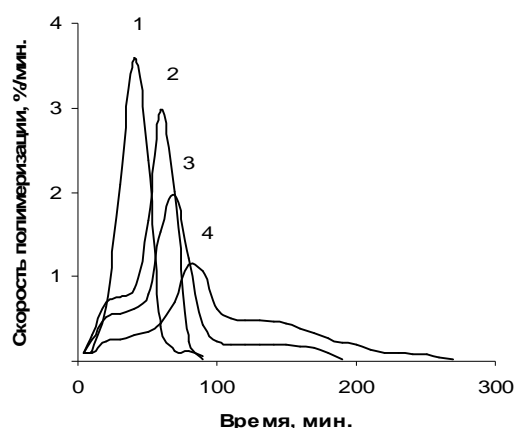
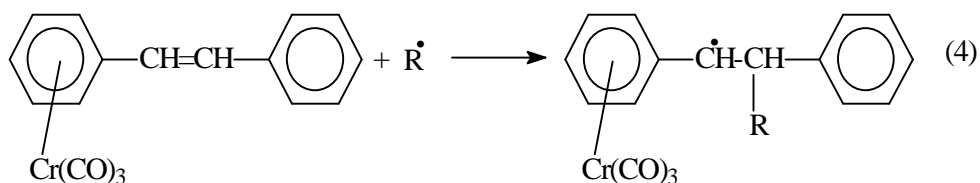


Рис. 6. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии СТК при 70°C . Инициатор - ДАК (0.1 мол. %).

Концентрация СТК (мол. %): 1) 0; 2) 1.0; 3) 3.0;
4) 5.0.

При введении в мономерную смесь СТК в достаточно высоких концентрациях (от 5 до 40 мол. %) в выделенном полимере содержатся лишь следы хрома независимо от количества СТК в мономерной смеси. Это свидетельствует о том, что сополимер ММА с СТК в данном случае практически не образуются. Очевидно, что СТК, содержащий в своем составе этиленовый фрагмент, образует пространственно затрудненный стабильный радикал:



(где R – радикал роста или инициатора)

не способный в силу стерических препятствий реагировать с двойной связью мономера.

Более вероятно, что влияние СТК, как и влияние ЭЦК, на процесс полимеризации ММА вызвано его участием в реакции передачи цепи по механизму слабого ингибирования, что подтверждено молекулярно-массовыми характеристиками полимеров, рассчитанными по данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ – анализа): молекулярная масса полиММА, синтезированного в присутствии различных количеств СТК, равномерно уменьшается с увеличением его содержания (табл. 3).

Таблица 3

Молекулярно-массовые характеристики образцов полиММА на начальных участках конверсии (до 15 %), полученных в присутствии добавок СТК (опыты 2-4) и стилибена (опыты 5-9). Инициатор – ДАК (0.1 мол. %), T=50 °C, растворитель - этилацетат.

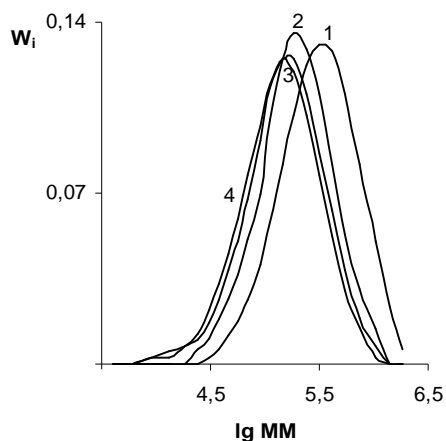


Рис. 7. Кривые ММР образцов полиММА, полученных при 50°С в присутствии ДАК (0.1 мол. %) и СТК, растворитель-этилацетат. Концентрация СТК (мол. %): 1) 0; 2) 5.0; 3) 15.0; 4) 25.0. W_i – массовая доля молекул заданной ММ.

Опыт , №	СОДЕРЖАНИЕ ДОБАВКИ В МОНОМЕРНОЙ СМЕСИ, МОЛ. %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
2	5	133	232	1.7
3	15	104	195	1.9
4	25	93	177	1.9
5	7	182	371	2.0
6	15	179	360	2.0
7	20	163	320	2.0
8	25	147	295	2.0
9	40	151	251	1.7

Кривые ММР для ряда образцов полимеров ММА - СТК, приведенные на рис. 7, унимодальны. С ростом содержания СТК моды кривых равномерно смещаются в область низких ММ.

Исследованы также молекулярно-массовые параметры полиММА, синтезированного в присутствии стиблена – органического аналога СТК (содержание от 7 до 40 мол. % в мономерной смеси). Рассчитанные по данным ГПХ значения молекулярной массы (табл. 3) полиММА уменьшаются с увеличением содержания стиблена в мономерной смеси. Как и в случае полимеризации ММА в присутствии СТК, кривые ММР полимеров, синтезированных в присутствии стиблена, также унимодальны.

Методом УФ-спектроскопии установлено, что независимо от содержания добавки в мономерной смеси стиблен практически не входит в состав сополимера, т. е. в данном случае сополимеризации ММА со стибленом не происходит. Образование гомополимера стиблена и гомоСТК в условиях эксперимента нами также не обнаружено. Следует отметить, что при проведении полимеризации ММА в присутствии стиблена подавление гель-эффекта не наблюдается.

4. Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии дифенилбутадиенхромтрикарбонила

Реакционная способность аренхромтрикарбонилов, имеющих в своем составе сопряженные двойные связи, практически не исследована. В этой связи хромтрикарбонильные комплексы аренов – производных бутадиена, представляют значительный интерес как химические модели для изучения закономерностей изменения сопряжения диеновых систем при введении в их состав хромтрикарбонильной группы, так и в плане исследования их влияния на скорость радикальной полимеризации. В плане поиска решения указанной проблемы нами было изучено влияние дифенилбутадиен-хромтрикарбонила (ДФБ) как металлосодержащего мономера на скорость полимеризации ММА и стирола, а также молекулярно – массовые характеристики синтезированных полимеров. Указанное соединение содержит в своем составе бутадиеновый фрагмент, который в отличие от этиленового фрагмента стибленхромтрикарбонила, способен генерировать стабилизированный радикал аллильного типа в результате взаимодействия с растущим макрорадикалом.

Изучение особенностей радикальной полимеризации ММА и стирола, инициированной ДАК, в присутствии ДФБ показало, что указанная добавка оказывает существенное влияние на рост полимерной цепи, в частности, уменьшает скорость полимеризации и заметно снижает гель-эффект (рис. 8).

Интересно, что 1,4-дифенил-1,3-бутадиен (органический аналог ДФБ) практически инертен к 1-циан-1-метилэтильному радикалу – продукту термораспада ДАК как инициатора при полимеризации ММА.

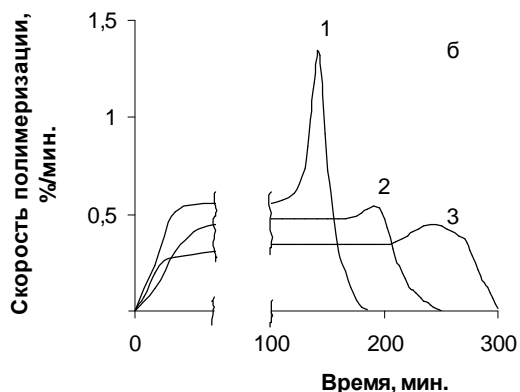
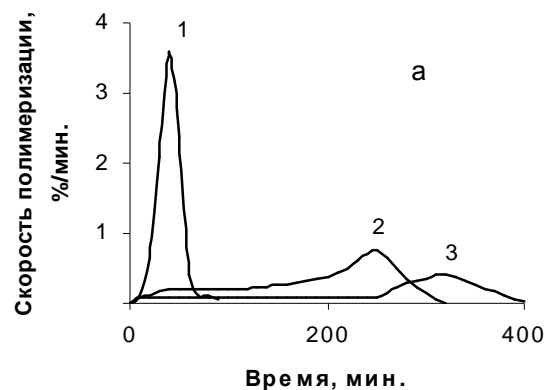


Рис. 8. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ММА (а) и СТ (б) в присутствии ДФБ при 70°C (а) и 80°C (б). Инициатор - ДАК (а - 0.1 мол. %, б - 0.8 мол. %). Концентрация ДФБ (мол. %): а) 1) 0; 2) 1.0; 3) 1.5. б) 1) 0; 2) 0.2; 3) 0.3.

различных концентрациях в выделенном полимере содержатся лишь следы хрома (менее 0.5 мол. %) независимо от количества хромсодержащего соединения,

В присутствии ДФБ зависимость конверсии от времени близка к линейной (рис. 9), что характерно для контролируемой радикальной полимеризации.

На примере полимеризации ММА в присутствии различных концентраций ДФБ установлено, что исследуемый хромсодержащий мономер не вступает в реакцию сополимеризации. Так, при введении к раствору ДАК (0.1 мол. %) в ММА дифенилбутадиенхромтрикарбонила в

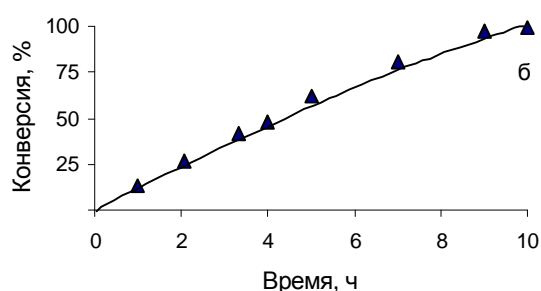
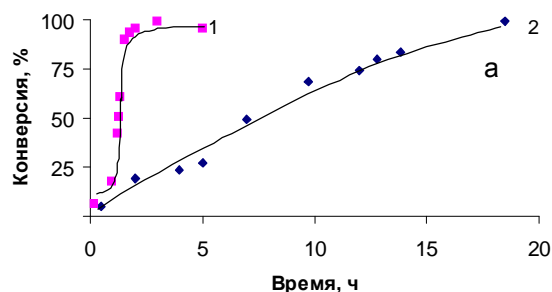


Рис. 9. Интегральные кинетические кривые полимеризации ММА (а) и СТ (б) в присутствии ДФБ при 70°C. Инициатор - ДАК (а - 0.1 мол. %, б - 0.8 мол. %). Концентрация ДФБ (мол. %): а) 1) 0; 2) 1.5. б) 0.3 мол.

введенного в мономерную смесь. Нами также установлено, что ДФБ подобно дифенилбутадиену не полимеризуется в условиях радикального инициирования (в присутствии ДАК).

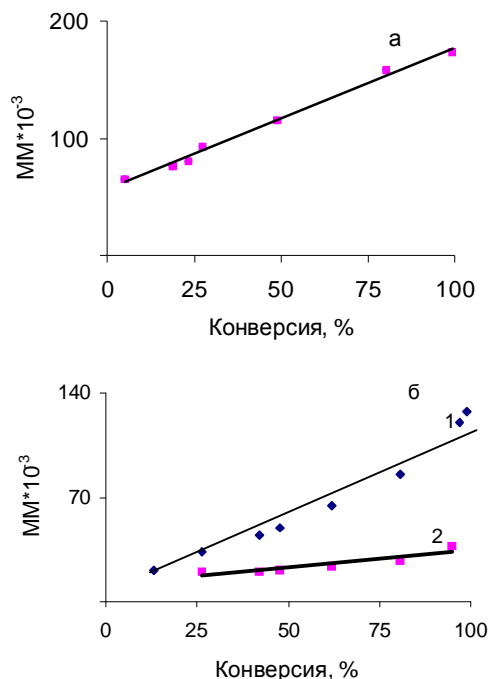


Рис. 10. Зависимость среднечисленной (а, б (2)) и средневязкостной (б (1)) ММ полиММА (а) и полиСТ (б) в присутствии ДФБ от конверсии при 70°С. Инициатор - ДАК (а - 0.1 мол. %, б - 0.8 мол. %). Концентрация ДФБ (мол. %): а) 1.5; б) 0.3.

Из данных, приведенных в табл. 4, и зависимостей, представленных на рис. 10, следует, что при введении в систему хроморганического соединения в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, значения средневязкостной и среднечисленной ММ линейно нарастают с конверсией.

Таблица 4

Молекулярно-массовые характеристики полиММА и полиСТ, синтезированного при T=70°С в присутствии ДФБ. Инициатор – ДАК

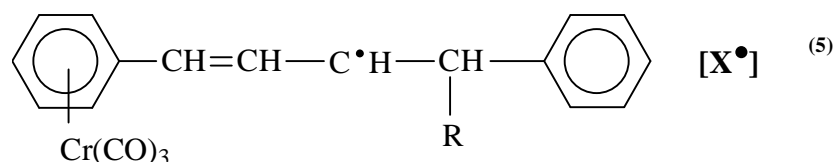
(0.1 мол. % и 0.8 мол. % соответственно в случае полиММА и полиСТ).

Исходный мономер	Добавка, мол. %	Конверсия, %	$M_n * 10^{-3}$	$M_w * 10^{-3}$	M_w/M_n
ММА	0	90	661	1604	2.4
	1.5	23	80	141	1.8
		28	92	164	1.8

		69	173	357	2.1
		84	183	480	2.6
СТ	0	84	77	246	3.2
	0.3	42	20	36	1.8
		48	21	39	1.9
		62	23	45	2.0

Кривые ММР образцов полиММА и полиСТ, полученных в присутствии ДФБ, смещаются в область больших ММ с ростом конверсии полимера, что свидетельствует в пользу реализации механизма обратимого ингибирования при полимеризации ММА и СТ в присутствии ДФБ (схема 1).

Логично предположить, что образовавшиеся в системе стабилизированные радикалы, зафиксированные методом ЭПР:



в дальнейшем способны регулировать кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики макромолекул по механизму обратимого ингибирования (схемы 1 и 2).

Вместе с тем, необходимо отметить, что на глубоких стадиях превращения наблюдается нехарактерное для контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования уширение кривых ММР, а также повышение коэффициентов полидисперсности образцов (табл. 4). Очевидно, это может быть обусловлено протекающими параллельно процессу обратимого ингибирования реакциями (например, изомеризации, диспропорционирования, передачи цепи на мономер и полимер), которые приводят к повышению коэффициентов полидисперсности и образованию в системе «мертвого» полимера, в частности в результате бимолекулярного обрыва растущих цепей.

Из вышеизложенного следует, что полимеризация стирола и ММА в присутствии изученных хромсодержащих соединений (аллилбензол-, этилциннамат-, стильбен- и дифенилбутадиенхромтрикарбонил) отличается от полимеризации в присутствии их органических аналогов благодаря наличию хромтрикарбонильной группы, влияющей на перераспределение электронной плотности в молекуле и изменяющей реакционную способность металлосодержащего мономера. Показано, что природа органического

лиганда хромсодержащего мономера влияет на реакционную способность радикала хромарена, образующегося *in situ*.

Таким образом, изученные нами аренхромтрикарбонильные комплексы, образующие относительно стабильные углеродцентрированные хромсодержащие радикалы при взаимодействии с радикалами инициатора и растущими макрорадикалами, оказывают непосредственное влияние на скорость полимеризации, снимая гель-эффект. Кроме того, они способны регулировать молекулярную массу образующихся полимеров при проведении полимеризации в температурных условиях, максимально приближенных к режимам промышленного синтеза.

5. Гомо- и сополимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии новых иницирующих систем на основе фосфиновых комплексов никеля

С практической точки зрения актуальным является поиск новых низкотемпературных инициаторов-регуляторов роста цепи, позволяющих проводить полимеризацию виниловых мономеров без гель-эффекта вплоть до высоких конверсий. Особый интерес вызывают комплексы переходных металлов, свойство которых обратимо изменять степень окисления в химических реакциях, может быть использовано для направленного синтеза макромолекул в режиме «живых» цепей.

В этой связи использование иницирующих систем на основе МОС представляет несомненный интерес в плане разработки новых эффективных методов управления ростом полимерной цепи в условиях радикального инициирования, поскольку дает возможность целенаправленно влиять на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики макромолекул, а в ряде случаев состав и структуру полимеров. Комплексы многих металлов, способные к одноэлектронному окислительно-восстановительному переходу, использовались как катализаторы в Atom Transfer Radical Polymerization. Среди них есть только отдельные работы по использованию комплексов никеля.

Иницирующая система $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{PhBr}$ до этого известная лишь в качестве катализаторов органического синтеза с участием непредельных соединений (реакция кросс-сочетания), привлекла наше внимание для проведения гомо- и сополимеризации стирола и ММА.

В результате проведенных исследований нами установлено, что иницирующие системы на основе йодбензола и дибромида бис(трифенилфосфин)никеля в присутствии цинковой пыли способны эффективно инициировать полимеризацию стирола и ММА в широком диапазоне температур от -5 до $+70^\circ\text{C}$. При замене йодбензола на бромбензол выход полиСТ в исследуемой системе значительно падает и не превышает 4 %.

Так, полимеризация стирола и ММА в присутствии иницирующей системы $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ протекает до глубоких степеней превращения. В частности, за 27 часов конверсия достигает 93 % и 78 % соответственно (рис. 11).

При синтезе полистирола в присутствии ДАК зависимость конверсии от времени имеет характерный для полимеризации с гелем-эффектом S-образный вид (рис. 11 а), характеризуется спонтанным увеличением скорости полимеризации, и, как следствие, неконтролируемым ростом ММ с конверсией. Напротив, в присутствии элементоорганического инициатора зависимость конверсии от времени имеет плавный пологий характер (рис. 11 а, кривые 2-4), что характерно для процессов контролируемой радикальной полимеризации. Интересно, что процесс синтеза макромолекул протекает весьма активно даже при -5°C .

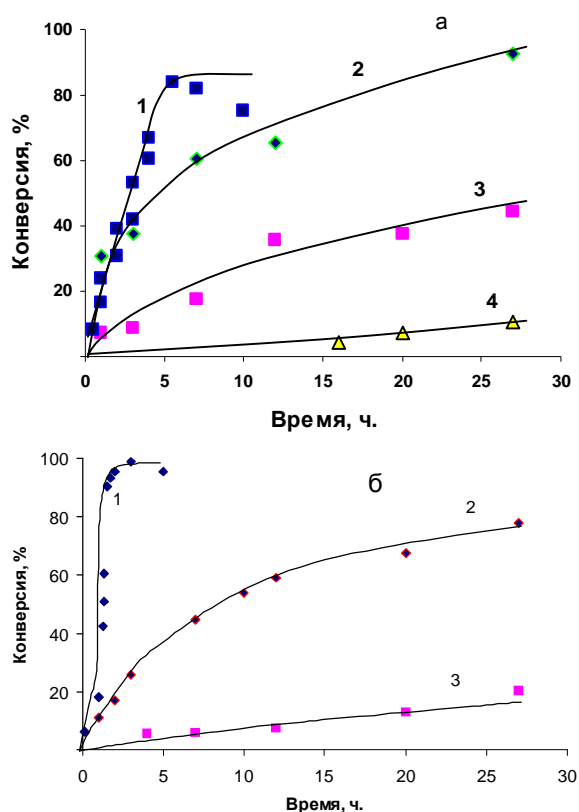


Рис. 11. Интегральные кинетические кривые полимеризации стирола (а) и метилметакрилата (б) в присутствии: I) ДАК (а - 0.8 мол. %, б - 0.1 мол. %) при 70°C (1); II) $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5 мол. %)/Zn (8 мол. %)/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (10 мол. %) при 70°C (2), при 25°C (3), при -5°C (4).

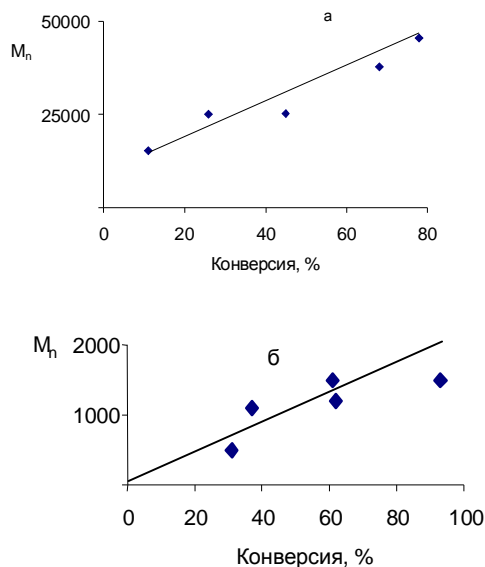


Рис. 12. Зависимость среднечисленной молекулярной массы полиММА (а) и полиСТ (б) от конверсии при 70°С в присутствии каталитической системы NiBr₂(PPh₃)₂ (5 мол. %)/Zn (8 мол. %)/С.Н.-I (10 мол. %)

При полимеризации ММА в присутствии никелевой системы при температурах 70°С и 25°С зависимости конверсии от времени имеют аналогичный вид (рис. 11, б). Как и следовало ожидать, скорость процесса падает с уменьшением температуры.

Значения среднечисленной ММ полиММА и полиСТ, синтезированных в присутствии данной иницирующей системы, равномерно увеличиваются с конверсией ММА и СТ (рис. 12).

Кривые ММР образцов полиСТ и полиММА, полученных в присутствии системы NiBr₂(PPh₃)₂/Zn/Ph-I,

смещаются в область больших ММ с ростом конверсии мономера, что характерно для полимеризации в режиме «живых» цепей. На примере полимеризации ММА показано, что с ростом конверсии наблюдается и снижение коэффициентов полидисперсности (табл. 5).

Таблица 5

Молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии системы NiBr₂(PPh₃)₂/Zn/Ph-I при 70°С.

№	Конверсия, %	M _n	M _w	M _w /M _n
1	11	15300	46400	3.0
2	26	24900	73200	2.9
3	68	37800	87000	2.3
4	78	45500	98000	2.2

Непосредственное участие комплексов никеля в элементарных актах роста цепи подтверждается тем, что последний оказывает активное влияние не только на кинетические параметры процесса полимеризации виниловых мономеров и молекулярно-массовые характеристики макромолекул, но и позволяет регулировать микроструктуру получаемых полимеров.

Методом ЯМР-спектроскопии была исследована структура полиММА, синтезированного в присутствии $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$. Установлено, что тактичность образцов полиММА, полученных с участием элементоорганического инициатора, отличается от тактичности образцов полиММА, синтезированных на ДАК. В частности, полимеры, синтезированные в присутствии никельсодержащих инициаторов, характеризуются повышенной изотактичностью. Интересно, что с понижением температуры синтеза происходит существенное снижение содержания гетеротактических звеньев и обогащение макромолекул синдиотактическими последовательностями.

Результаты исследования зависимости состава сополимера СТ - ММА от состава мономерной смеси свидетельствуют о том, что иницирующая система $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{Ph-I}$ оказывает существенное влияние не только на молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру образцов, но и на состав сополимеров (рис. 13).

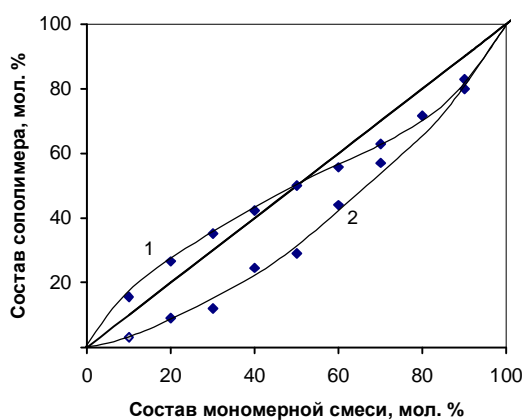
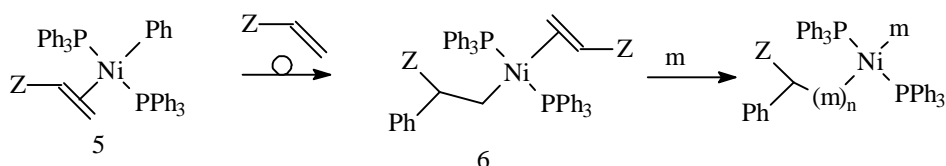
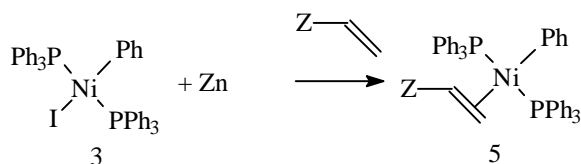
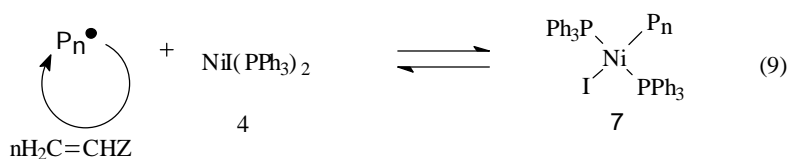
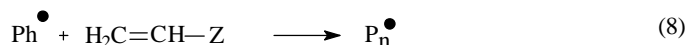
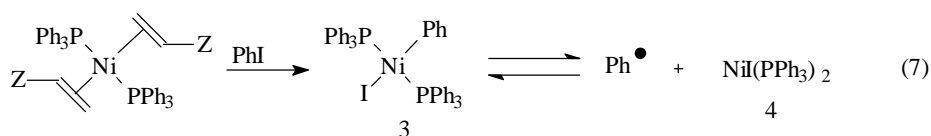
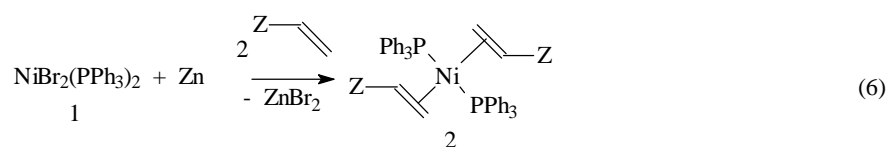


Рис. 13. Кривые состава сополимеров СТ – ММА, полученных при 70°C (1) и 25°C (2) в присутствии: 1) ДАК (0.2 мол. %), 2) $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5 мол. %)/Zn (8 мол. %)/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$ (10 мол. %).

Так, при использовании классических инициаторов (ДАК, дициклогексилпероксидикарбонат) кривая состава имеет S-образный вид (рис. 13, кривая 1), а относительные активности обоих мономеров (СТ - ММА) меньше единицы ($r_{\text{ММА}}=0.46$ и $r_{\text{СТ}}=0.52$). При сополимеризации СТ и ММА в присутствии исследуемых нами систем на основе никеля на всех участках кривой состава сополимер обогащен СТ. Добавки $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{Ph-I}$ приводят к значительному повышению константы сополимеризации СТ ($r_{\text{ММА}}=0.45$, $r_{\text{СТ}}=1.70$). При этом относительная

активность MMA практически не изменяется. Таким образом, предложенные нами иницирующие системы на основе комплексов никеля не только эффективно иницируют гомо- и сополимеризацию виниловых мономеров, но и оказывают существенное влияние на состав сополимера, а также молекулярно-массовые характеристики макромолекул.

Анализ указанных выше экспериментальных данных в совокупности с приведенными в литературе сведениями позволили предположить следующую схему иницирования полимеризации в присутствии комплексов никеля:



Комплекс (2) окислительно присоединяет йодбензол с образованием соединения (3), который принимает непосредственное участие в иницировании радикальной полимеризации. Подобное соединение (3) ранее было описано в литературе. Оно либо обратимо диссоциирует, выбрасывая фенильные радикалы (разрыв связи C-Ni) и переходя в комплекс (4), в котором никель имеет степень окисления +1, либо далее восстанавливается цинком, переходя в комплекс (5), который перегруппировывается в

интермедиат (6), ответственный за рост полимерной цепи. Дальнейшее нарастание цепи, вероятно, осуществляется за счет последовательного внедрения мономера, координированного на никеле в интермедиате (6).

В отличие от известных из литературы инициаторов на основе никеля, одно из преимуществ предложенной нами системы заключается в том, что для полимеризации не требуется использования растворителя, а также кислот Льюиса в качестве соинициаторов. Кроме того, оригинальным представляется тот факт, что активный центр, ответственный за стадию роста цепи, образуется *in situ* - непосредственно в процессе синтеза макромолекул.

ВЫВОДЫ:

1. Предложены новые регуляторы роста цепи на основе аренхромтрикарбонильных комплексов для полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования. Регулирующий эффект указанных металлокомплексов связан с образованием на их основе непосредственно в процессе синтеза макромолекул (*in situ*) стабильных углеродцентрированных металлосодержащих радикалов.

2. Изучено влияние арентрикарбонильных комплексов хрома различного строения на кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров в массе и растворе. Установлено, что скорость полимеризации стирола и метилметакрилата существенно снижается в присутствии стильбен-, этилциннамат-, аллилбензол- и дифенилбута-диенхромтрикарбонила. При этом аллилбензол- и дифенилбутадиенхром-трикарбонил полностью снимают гель-эффект в процессе полимеризации указанных мономеров при введении в систему в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора.

3. Проведена экспериментальная оценка влияния строения винилового мономера на закономерности роста цепи в условиях радикального инициирования в присутствии исследуемых металлокомплексов и установлено, что для полного подавления гель-эффекта при полимеризации ММА требуются более высокие концентрации металлоорганической добавки, чем в случае стирола.

4. Показано, что исследованные аренхромтрикарбонильные комплексы оказывают существенное влияние на молекулярно-массовые характеристики макромолекул и установлено, что зависимость молекулярной массы ПММА и полистирола, синтезированных в присутствии аллилбензол- и дифенилбутadiенхромтрикарбонила, от степени конверсии носит линейный характер. При этом кривые молекулярно-массового распределения с ростом конверсии смещаются в область больших молекулярных масс.

5. Установлено, что в отличие от стиролхромтрикарбонила и его аналогов аллилбензол-, дифенилбутadiен-, стильбен- и этилциннаматхромтрикарбонил не способны к гомо- и сополимеризации в условиях радикального инициирования.

6. Разработаны новые оригинальные инициаторы-регуляторы роста цепи на основе дибромида бис(трифенилфосфин) никеля и йодбензола в присутствии цинковой пыли, позволяющие проводить синтез полиММА и полистирола с высокой конверсией в широком диапазоне температур (от минусовых до +70°C). При этом никелевый комплекс оказывает влияние на состав сополимеров и микроструктуру полиММА, способствуя стереорегулированию звеньев в изо- и синдиотактическую конфигурацию цепи.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Grishin D.F., Semyonicheva L.L., Artemov A.N., Telegina E.V., Valetova N.B., Illichev I.S. Vinylarenetricarbonyl complexes of chromium as chain propagation regulators for polymerization of acrylic monomers // Applied Organometallic Chemistry. – 2003. – V. 17. – № 6. – С. 717–722.

2. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Семенычева Л.Л., Артемов А.Н., Сазонова Е.В. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии стильбенхромтрикарбонила и стильбена // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47 Б. – № 6. – С. 1029–1033.

3. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Семенычева Л.Л., Ильичев И.С. Аллилбензолхромтрикарбонил в радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 8. – С. 1349–1352.

4. Valetova N.B., Semyonycheva L.L., Ilitchev I.S., Artemov A.N., Grishin D.F. Diphenylbutadiene chromium tricarbonyl in radical polymerization of methyl methacrylate // Applied Organometallic Chemistry. – 2005. – V. 19. – P. 971–974.
5. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Прохорова М.Г., Белецкая И.П. Новые иницирующие системы на основе фосфиновых комплексов никеля // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2006. – № 11. – С. 2027–2029.
6. Валетова Н.Б., Семенычева Л.Л., Ильичев И.С., Артемов А.Н., Гришин Д.Ф. Особенности синтеза полистирола в присутствии дифенилбутадиеп–хромтрикарбонила // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 5. – С. 721–724.
7. Валетова Н.Б., Артемов А.Н., Гришин Д.Ф. Влияние этилциннамат–хромтрикарбонила на радикальную полимеризацию метилметакрилата // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – № 6.
8. Telegina E.V., Semyonycheva L.L., Valetova N.B., Grishin D.F. Radical polymerization in the presence of arenechromiumtricarbonyl monomers // Polymer Processing Society. Asia. Australia Meeting. – Taipei, Taiwan. – 2002. – P. 281.
9. Валетова Н.Б., Ильичев И.С. Синтез полиметилметакрилата в присутствии стильбенхромтрикарбонила // VI конференция молодых ученых–химиков. Нижний Новгород, 2003. – С. 11–12.
10. Ilitchev I.S., Semyonycheva L.L., Telegina E.V., Valetova N.B., Grishin D.F., Artemov A.A. Arene chromium tricarbonyls in the synthesis of new homo– and copolymers // Abstracts of XVth FECHEM Conference on Organometallic Chemistry. – Zurich, Switzerland. – 2003. – PO–359.
11. Телегина Е.В., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Семенычева Л.Л., Артемов А.Н., Гришин Д.Ф. Металлоорганические соединения в контролируемом синтезе полимеров // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Казань, 2003. – С. 409.
12. Valetova N.B., Ilitchev I.S., Artemov A.N., Grishin D.F. The synthesis of polymethyl methacrylate and polystyrene in the presence of allylbenzene chromium tricarbonyl at radical initiation. Modern trends in organoelement and polymer chemistry. – Moscow, Russia. – 2004. – P. 158.
13. Валетова Н.Б., Гришин Д.Ф. Непредельные аренхромтрикарбонильные комплексы в синтезе полиметилметакрилата и полистирола // Санкт–Петербургская конференция молодых ученых. Тезисы докладов. – Санкт–Петербург, 2005. – С. 83.
14. Valetova N.B., Semyonycheva L.L., Ilitchev I.S., Grishin D.F. Arene Chromium Tricarbonyl Complexes as Regulators of Polymer Chain Growth for Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene // Abstracts of International Conference “From molecules towards materials”. Nizhny Novgorod, Russia. – 2005. – P. 123.

15. Grishin D.F., Kolyakina E.V., Schepalov A.A., Valetova N.B., Illitchev I.S., Grishin I.D. The Peculiarities of Controlled Radical Polymerization of Vinyl Monomers in the Presence of Cyclopentadienyl, Carborane and Some Other Complexes of Transition Metals // Abstracts of Macro 2006 – 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings. – Rio de Janeiro, Brazil. – 2006. – P. 156–157.

16. Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Гришин Д.Ф. Особенности гомо- и сополимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии дибромида бис(трифенилфосфин)никеля // Четвертая Всероссийская Каргинская конференция “Наука о полимерах 21–му веку”. – Москва, 2007. – С. 75.

* Синтез аренхромтрикарбонильных соединений, в том числе полученного впервые этилциннаматхромтрикарбонила, проведен под непосредственным руководством д.х.н., профессора А.Н. Артемова, которому автор выражает искреннюю признательность и благодарность.

Подписано в печать 20.04.2007. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Times».
Усл. печ. л. 1. Заказ № 441. Тираж 100.

Типография Нижегородского госуниверситета им. Н.И.Лобачевского
Лицензия № 18-0099
603000, Н.Новгород, ул.Б.Покровская, 37