

УДК 541.64:547.39:547.538.141:541.65
DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-4-93-97

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

© Р.Р. Галимуллин, Н.Н. Сигаева, Е.А. Глухов, Л.В. Спирихин, С.В. Колесов

Изучено влияние металлокомплексных соединений железа (ЖК): ферроцена (ФЦ), дикарбонил димера циклопентадиенил железа (ДЦЖ) на процесс и механизм радикально-инициируемой сополимеризации стирола (Ст) и акрилонитрила (АН). Показано, что в присутствии ЖК в составе полимеризационной системы изменяется начальная скорость сополимеризации, по сравнению с сополимеризацией, инициированной только в присутствии пероксида бензоила (ПБ). ЖК оказывают влияние на вид диаграммы составов сополимеров от состава сомономерной смеси. В присутствии ФЦ и ДЦЖ при содержания стирола 70% в исходной смеси сомономеров состав полученных сополимеров практически полностью с ней совпадает, т.е. образуется сополимер азеотропного состава. При сополимеризации в присутствии только ПБ в тех же условиях кривая диаграммы составов не линейна и проходит под линией азеотропного состава. Если в исходной смеси имеется избыток акрилонитрила (от 50 до 70%), диаграммы проходят над азеотропной линией и практически полностью совпадают со случаем свободно-радикальной сополимеризации. Также было показано, что в присутствии ЖК изменяются значения относительных констант скоростей элементарных реакций роста цепи сополимера: ФЦ – ПБ: $r_1(\text{Ст}) = 0.60$, $r_2(\text{АН}) = 0.10$; ДЦЖ – ПБ: $r_1 = 0.53$, $r_2 = 0.06$, при сополимеризации, инициированной только ПБ ($r_1 = 0.34$, $r_2 = 0.04$). Рассчитаны распределения звеньев согласно статистической модели Алфрея-Майо в сополимерах Ст и АН, полученных на инициирующей системе ЖК – ПБ. На основании построенных зависимостей вероятностей образования диад-, триад-звеньев от состава мономерной смеси и значений констант сополимеризации выявлено, что природа ЖК оказывает влияние на распределение звеньев, по сравнению с сополимерами, полученными в присутствии только ПБ. Это объяснялось формированием в процессе полимеризации двух типов активных центров: радикальных и координационных и влияния ЖК на активность и вероятность формирования последних.

Ключевые слова: кинетика сополимеризации, металлоцены, микроструктура, состав сополимеров.

Введение. В радикально инициируемой полимеризации виниловых мономеров эффективно применяются регуляторы роста цепи на основе металлокомплексных соединений [1–3], в том числе и металлоценов, позволяющих проводить этот процесс в контролируемом режиме. Было показано, что использование металлоценовых соединений совместно с радикальным инициатором оказывает влияние как на кинетику процесса полимеризации, так и на молекулярные характеристики получаемых полимеров

[4–6]. Это объяснялось формированием в процессе полимеризации двух типов активных центров: радикальных и координационных. Относительно участия нескольких типов активных центров при сополимеризации виниловых мономеров сведения отсутствуют. Поэтому изучение в данной работе влияния металлоценов (МЦ): ферроцена (ФЦ) и дикарбонила димера циклопентадиенил железа (ДЦЖ) на кинетику процесса полимеризации и структурные характеристики макромолекул получаемых

ГАЛИМУЛЛИН Руслан Ринатович, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: galimullin.ruslan2011@yandex.ru

СИГАЕВА Наталия Николаевна – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: gip@anrb.ru

ГЛУХОВ Евгений Аркадьевич – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: gluhov_e@anrb.ru

СПИРИХИН Леонид Васильевич – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: spectator@anrb.ru

КОЛЕСОВ Сергей Викторович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: kolesovservic@rambler.ru

полимеров позволят продвинуться в вопросах раскрытия механизма радикально-иницируемой сополимеризации стирола (Ст) и акрилонитрила (АН).

Экспериментальная часть. Использовали мономеры – стирол (Ст) и акрилонитрил (АН) фирмы Fluka. Перед полимеризацией их очищали согласно известным методикам [7]. Инициатор – пероксид бензоила (ПБ) дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы, $T_{пл} = 108^{\circ}\text{C}$. В качестве каталитической добавки использовали ферроцен (ФЦ) и дикарбонил димера циклопентадиенил железа (ДЦЖ) фирмы Aldrich, США.

Сополимеризацию проводили в массе при одинаковых концентрациях каталитической добавки и ПБ при температуре полимеризации $60 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Кинетику процесса изучали на начальных степенях превращения гравиметрическим методом [7]. Очистку сополимеров проводили 3-кратным переосаждением из толуола в метанол. Полученные сополимеры сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, отбирался образец с конверсией около 8%.

ЯМР-спектроскопические исследования сополимеров проводили на приборе Bruker AV 500 в CDCl_3 , в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. По результатам анализа ЯМР-спектров ^1H полученных образцов находили состав сополимеров, используя площади пиков -Ph- группы ($\delta = 6.5\text{--}7.3$ м.д.), протонов основной цепи Ст ($\delta = 3.6\text{--}3.7$ м.д.), а также протонов основной цепи АН ($\delta = 2.5\text{--}2.8$ м.д.).

Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли для начальных степеней превращения, по методам Майо-Льюиса, Файнмана-Росса и Келена-Тьюдоша [8]. Расчет вероятностей внутримолекулярного распределения диад-триадного состава проводили, используя метод Алфрея-Майо [9]. Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Результаты и их обсуждение. Получено, что значения начальной скорости сополимеризации растут при увеличении содержания АН в исходной смеси мономеров. В зависимости от иницирующей системы и строения металлокомплексных соединений железа (ЖК) значения начальных скоростей сополимеризации изменяются по-разному. Резкий рост начальной

скорости при увеличении содержания АН наблюдается в присутствии ДЦЖ, а наименьший – при иницировании только ПБ. ФЦ в составе иницирующей системы также вызывает значительный рост начальной скорости сополимеризации при увеличении содержания АН. В работе [10] для гомополимеризации метилметакрилата было показано влияние металлоцена на скорость иницирования и начальную скорость полимеризации. На основании квантово-химических расчетов предложен механизм реакции иницирования: распад ПБ в полимеризационной системе протекает через стадию формирования комплекса с металлоценом, вероятность образования и распад которого зависят от природы металлоцена и мономера. Полагаем, что в случае сополимеризации влияние ЖК также связано с формированием комплексов ПБ-ЖК-мономер.

По данным анализа ЯМР-спектроскопии образцов сополимеров были получены зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров (рис.). При избытке содержания стирола в присутствии ЖК составы сополимеров практически совпадают с составами исходных смесей мономеров, т.е. в этом случае образуется сополимер азеотропного состава. Увеличение содержания АН в смеси сомономеров приводит к тому, что диаграмма состава располагается над диагональю, но несколько выше диаграммы для свободно-радикальной сополимеризации. Таким образом, присутствие ЖК оказывает влияние на вид этих зависимостей и состав получаемых сополимеров.

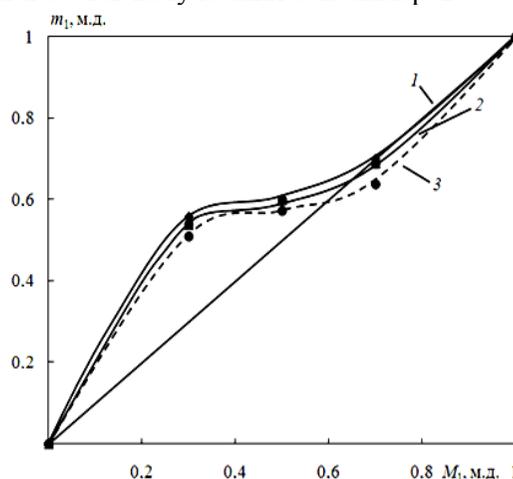


Рис. Зависимость мольных долей Ст (m_1) в сополимере Ст-АН от его содержания в исходной смеси (M_1). $[\text{ПБ}] = [\text{ЖК}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $T_{\text{пм}} = 60^{\circ}\text{C}$. Комплексы железа: 1 – ФЦ, 2 – ДЦЖ. Пунктирная линия – в присутствии ПБ (3)

В табл. 1 приведены рассчитанные значения констант сополимеризации для исследуемых систем. Имеет место хорошее совпадение значений констант, рассчитанных разными методами. Имеющиеся в литературе данные [11] по радикальной сополимеризации Ст и АН свидетельствуют о том, что данные мономеры отличаются по своей относительной активности в реакции сополимеризации. Активность Ст больше активности АН. Полученные нами результаты по радикальной сополимеризации этих мономеров в присутствии ПБ практически полностью совпадают с данными литературы. Присутствие ЖК в составе иницирующей системы приводит к еще большему увеличению

относительной активности Ст, что полностью согласуется с результатами изменения состава сополимера в зависимости от состава исходной смеси мономеров. Значения относительной активности АН также увеличиваются в присутствии ФЦ и ДЦЖ, но в значительно меньшей степени, чем для Ст. Следовательно, значения констант скоростей сополимеризации зависят от природы комплексов железа.

Согласно статистической модели Альфрей-Майо были рассчитаны вероятности распределения звеньев в сополимерах Ст-АН и построены зависимости вероятностей образования диад-, триадных звеньев от состава мономерной смеси (табл. 2). Видно, что на распределение

Т а б л и ц а 1

Значения относительных активностей Ст (r_1) и АН (r_2) при сополимеризации на иницирующей системе [ПБ] = [ЖК] = 1×10^{-3} моль/л, $T_{\text{нм}} = 60^\circ\text{C}$

ЖК – ПБ	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
ФЦ – ПБ	0.60	0.10	0.06
ДЦЖ – ПБ	0.53	0.06	0.03
ПБ	0.34	0.04	0.01
ПБ *	0.33	0.05	0.02

Примечание. * – данные работы [1].

Т а б л и ц а 2

Внутримолекулярное распределение звеньев диад и триад в сополимере Ст-АН при их сополимеризации на иницирующей системе [ПБ] = [ЖК] = 1×10^{-3} моль/л, $T_{\text{нм}} = 60^\circ\text{C}$

M_1	M_2	P_{11}	P_{12}	P_{22}	P_{111}	P_{112}	P_{212}	P_{222}	P_{221}	P_{121}
иницирующая система: [ФЦ]=[ПБ], $r_1=0.60$, $r_2=0.10$										
10	90	0.02	0.67	0.30	0.00	0.12	0.88	0.22	0.50	0.28
30	70	0.10	0.80	0.09	0.04	0.33	0.63	0.04	0.31	0.66
50	50	0.22	0.74	0.04	0.14	0.47	0.39	0.00	0.17	0.83
70	30	0.41	0.58	0.01	0.34	0.49	0.17	0.00	0.08	0.92
90	10	0.73	0.27	0.00	0.71	0.26	0.02	0.00	0.02	0.98
иницирующая система: [ДЦЖ]=[ПБ], $r_1=0.53$, $r_2=0.06$										
10	90	0.02	0.77	0.21	0.00	0.11	0.89	0.12	0.46	0.42
30	70	0.10	0.84	0.06	0.03	0.31	0.66	0.02	0.21	0.77
50	50	0.21	0.77	0.02	0.12	0.46	0.42	0.00	0.11	0.89
70	30	0.38	0.61	0.00	0.31	0.49	0.20	0.00	0.05	0.96
90	10	0.71	0.29	0.00	0.69	0.28	0.03	0.00	0.01	0.99
иницирующая система: [ПБ], $r_1=0.34$, $r_2=0.04$										
10	90	0.02	0.83	0.15	0.00	0.07	0.93	0.07	0.39	0.54
30	70	0.07	0.89	0.04	0.02	0.22	0.76	0.00	0.15	0.84
50	50	0.14	0.84	0.02	0.06	0.38	0.56	0.00	0.07	0.92
70	30	0.28	0.71	0.00	0.20	0.49	0.31	0.00	0.03	0.97
90	10	0.60	0.40	0.00	0.57	0.37	0.06	0.00	0.00	0.99

Примечание. * M_1 – стирол, M_2 – акрилонитрил.

вероятностей оказывает большое влияние состав сомономерной смеси. В случае превалирования содержания АН в исходной смеси вероятности формирования стирольных диад 11 и триад 111 незначительны. Повышение концентрации Ст в смеси мономеров вызывает рост доли диад и триад Ст, при этом в присутствии ЖК это увеличение вероятности больше, чем в случае в свободно-радикальной сополимеризации. Содержание диад 22 (диада АН), триад 222 (триада АН) растет с увеличением АН в исходной смеси, но в присутствии ЖК в значительной большей степени, чем в присутствии только ПБ. Распределение вероятностей формирования диад и триад АН зависит от строения ЖК. Изменение содержания диад 12 и триад 112 проходит через максимум, величина которого зависит также от природы используемого ЖК. Содержание триад 212 и триад 221 с ростом содержания АН в исходной смеси увеличивается, но при этом триады 212 в присутствии ЖК формируются в меньшей степени, чем при его отсутствии, а содержание триад 221 в присутствии ФЦ увеличивается по сравнению с сополимеризацией, инициированной только ПБ. В присутствии ДДЦЖ также имеет место рост вероятности содержания триад 221, но в меньшей степени, чем для ФЦ. Изменение содержания триад 121 с увеличением содержания Ст в исходной смеси растет и выходит на плато ~70% Ст. В присутствии только ПБ выход на плато происходит при меньшем содержании Ст, чем в присутствии ЖК. Таким образом, ЖК оказывают влияние на внутримолекулярное распределение звеньев в сополимерах Ст-АН.

Заключение. Таким образом, при радикально инициированной сополимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии комплексных соединений железа наблюдаются изменения зависимостей начальной скорости процесса, состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров, значений констант сополимеризации, внутримолекулярного распределения звеньев в сополимере по сравнению сополимеризацией, инициированной только ПБ. Это может быть связано с образованием макромолекул как с участием свободных радикалов, так и формирующихся в присутствии комплексных соединений железа координационных активных центров. Активность координационных центров зависит от природы используемого в составе инициирующей системы комплекса железа. Рост активности Ст в присутствии

ЖК по сравнению с активностью АН позволяет предположить, что предпочтительнее в этом случае формирование «стирольных» координационных активных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90095.

Литература

1. Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., McDermott N.E. Controlled/"living" radical polymerization of styrene and methyl methacrylate catalyzed by iron complexes // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 26. P. 8161–8164.
2. Hurgten M., Detrembleur C., Jerome C., Debuigne A. Insight into organometallic-mediated radical polymerization // *Polymer Reviews*. 2011. V. 51. P. 188–213.
3. Al-Majid A.M., Shamsana W.S., Al-Odayna A.B., Al-Odayn A.B.M., Nahra F., Aouak T., Nolan P.S. A new initiating system based on [(SiMes)Ru(PPh₃)(Ind)Cl₂] combined with azo-bis-isobutyronitrile in the polymerization and copolymerization of styrene and methyl methacrylate // *Designed Monomers and Polymers*. 2016. V. 20, № 1. P. 167–176.
4. Sigaeva N.N., Frizen A.K., Nasibullin I.I., Ermolaev N.L., Kolesov S.V. Metallocene catalysis in the complex-radical polymerization of methyl methacrylate // *Kinetics and Catalysis*. 2012. V. 53, № 4. P. 470–476.
5. Колесов С.В., Сигаева Н.Н., Глухов Е.А., Насибуллин И.И., Фризен А.К. О двух направлениях роста цепей при полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии метallocенов // *Успехи современного естествознания*. 2016. № 3. С. 33–38.
6. Kolesov S.V., Nasibullin I.I., Frizen A.K., Sigaeva N.N., Galkin E.G. Regularities of postpolymerization in a vinyl monomer-metallocene-radical initiator system // *Polymer Science. Ser. B*. 2015. V. 57, № 2. P. 83–89.
7. Бови Ф.А. ЯМР высокого разрешения макромолекул / под ред. И.Я. Слонима. М: Химия, 1977. С. 456.
8. Берлин А.А., Вольфсон С.А. Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов / под ред. А.А. Погайлиной. М.: Химия, 1978. С. 320.
9. Хэм Д. Соплимеризация / под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1971. С. 616.
10. Sigaeva N.N., Frizen A.K., Nasibullin I.I., Ermolaev N.L., Kolesov S.V. Initiation of complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes // *Polymer Science. Ser. B*. 2012. V. 54, № 3–4. P. 197–204.
11. Hill D.J.T., O'Donnell J.H., O'Sullivan P.W. Analysis of the mechanism of copolymerization of styrene and acrylonitrile // *Macromolecules*. 1982. № 4. V. 15, № 4. P. 960–966.

References

1. Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., McDermott N.E. Controlled/"living" radical polymerization of styrene and methyl methacrylate catalyzed by iron complexes. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no. 26, pp. 8161–8164.
2. Hurgten M., Detrembleur C., Jerome C., Debuigne A. Insight into organometallic-mediated radical polymerization. *Polymer Reviews*, 2011, vol. 51, pp. 188–213.
3. Al-Majid A.M., Shamsana W.S., Al-Odayna A.B. Al-Odayn A.B.M., Nahra F., Aouak T., Nolan P.S. A new initiating system based on [(SiMes)Ru(PPh₃)(Ind)Cl₂] combined with azo-bis-isobutyronitrile in the polymerization and copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *Designed Monomers and Polymers*, 2016, vol. 20, no. 1, pp. 167–176.
4. Sigaeva N.N., Frizen A.K., Nasibullin I.I., Ermolaev N.L., Kolesov S.V. Metallocene catalysis in the complex-radical polymerization of methyl methacrylate. *Kinetics and Catalysis*. 2012. vol. 53, no. 4, pp. 470–476.
5. Kolesov S.V., Sigaeva N.N., Glukhov E.A., Nasibullin I.I., Frizen A.K. On two direction of chain growth in polymerization of methylmetacrylate and styrole in the presence metallocenes. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2016, no. 3, pp. 33–38.
6. Kolesov S.V., Nasibullin I.I., Frizen A.K., Sigaeva N.N., Galkin E.G. Regularities of postpolymerization in a vinyl monomer-metallocene-radical initiator system. *Polymer Science Ser. B*. 2015, vol. 57, no. 2, pp. 83–89.
7. Bovey F.A. High resolution NMR of macromolecules. Russian Edition. I.Ya. Slonim (ed.). Moscow, Khimiya, 1977. 456 p.
8. Berlin A.A., Volfson S.A., Enikolopyan N.S. Кинетика полимеризационных процессов. A.A. Rogaylina (ed.). Moscow, Khimiya, 1978. 320 p.
9. Ham D. Copolymerization. Russian edition. V.A. Kabanov (ed.). Moscow, Khimiya, 1971. 616 p.
10. Sigaeva N. N., Frizen A. K., Nasibullin I.I., Ermolaev N.L., Kolesov S.V. Initiation of complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes. *Polymer Science. Ser. B*, 2012, vol. 54, no. 3–4, pp. 197–204.
11. Hill D.J.T., O'Donnell J.H., O'Sullivan P.W. Analysis of the mechanism of copolymerization of styrene and acrylonitrile. *Macromolecules*, 1982, no. 4, vol. 15, no. 4, pp. 960–966.

COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND ACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF CYCLOPENTADIENYL COMPLEXES OF IRON

© R.R. Galimullin, N.N. Sigaeva, E.A. Glukhov, L.V. Spirikhin, S.V. Kolesov

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

The effect of metal-complex iron compounds (IC): ferrocene (FC), dimer cyclopentadienyl dicarbonyl iron (DCDI) on the process and mechanism of the radical-initiated copolymerization of styrene (St) and acrylonitrile (AN) has been studied. It was shown that in the presence of IC, the initial rate of copolymerization in the composition of the polymerization system changes as compared with copolymerization initiated only in the presence of benzoyl peroxide (PB). ICs affect the appearance of a diagram of the composition of copolymers on the composition of the comonomer mixture. In the presence of FC and DCDI with a styrene content of 70% in the initial mixture of comonomers, the composition of the copolymers almost completely coincides with it, i.e. a copolymer of azeotropic composition is formed. When copolymerization in the presence of only PB in the same conditions, the curve of the composition diagram is not linear and passes under the azeotropic line. If there is an excess of acrylonitrile (from 50 to 70%) in the initial mixture, the diagrams pass over the azeotropic line and almost completely coincide with the case of free-radical copolymerization. It was also shown that in the presence of IC, the values of the relative rate constants of the elementary reactions of growth of the copolymer chain change: FC – PB: $r_1(S_t) = 0.60$, $r_2(AH) = 0.10$; DCDI – PB: $r_1 = 0.53$, $r_2 = 0.06$, with copolymerization initiated only by PB ($r_1 = 0.34$, $r_2 = 0.04$). The distributions of the units were calculated according to the Alfrey-Mayo statistical model in the copolymers St and AN, obtained on the IC-PB initiating system. On the basis of the constructed dependences of the probabilities of the formation of dyad-, triad-units on the composition of the monomer mixture and the values of the copolymerization constants, it was revealed that the nature of ICs affects the distribution of units, compared with copolymers obtained in the presence of PB only. This was due to the formation of two types of active centers in the polymerization process: radical and coordination, and the effects of IC on activity and the probability of formation of the latter.

Key words: composition of copolymers, kinetics of copolymerization, metallocene, microstructure.