

Влияние металлокомплексных соединений на радикальную полимеризацию метилметакрилата¹

Садыкова Г.Р., Исламова Р.М., Монаков Ю.Б.

аспирантка

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия

monakov@anrb.ru

Известно, что использование комплексов переходных металлов в радикальной полимеризации виниловых мономеров позволяет проводить процесс в управляемом режиме, то есть влиять на кинетические параметры, молекулярно-массовые характеристики и другие свойства синтезируемых полимеров [1, 2].

Нами была исследована радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА), инициированная трехкомпонентной системой ферроцен (ФЦ) - цирконодихлорид (ЦРЦ) - пероксид бензоила (ПБ). Обнаружено, что в присутствии предложенных модифицирующих добавок наблюдается увеличение начальной скорости полимеризации по сравнению с процессом, инициированным только ПБ. При этом полимеризация идет медленнее, чем в случае двухкомпонентной системы ФЦ – ПБ, но значительно быстрее, чем при использовании системы ЦРЦ – ПБ.

Рассчитаны значения порядков реакции полимеризации по компонентам инициирующей системы. Определены молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Установлено, что в присутствии ФЦ – ЦРЦ - ПБ молекулярная масса полиметилметакрилата существенно уменьшается, что может быть вызвано передачей цепи на введенные добавки или продукты их взаимодействия.

Изучение полимеризации ММА до глубоких степеней превращения показало, что процесс сопровождается вырождением гель-эффекта при соотношении компонентов ФЦ:ЦРЦ:ПБ = 1:1:1, 1:3:1 и 3:1:1. При повышенном содержании ФЦ в полимеризационной системе наблюдается наибольшее ускорение процесса. Это обусловлено, очевидно, тем, что ФЦ индуцирует распад ПБ, вызывая увеличение числа радикалов, инициирующих полимеризацию ММА [2].

Показано, что полиметилметакрилат, полученный на основе изученной трехкомпонентной системы, отличается повышенным содержанием синдиотактических фрагментов в полимерной цепи (65-70%), по сравнению с образцами, синтезированными в присутствии только пероксидного инициатора. Кроме того, полимеры характеризуются высокой термостойкостью (температура начала разложения повышается примерно на 30-40°С).

Таким образом, использование инициирующей системы ФЦ – ЦРЦ – ПБ в радикальной полимеризации ММА позволяет проводить процесс с высокой скоростью, снизить нежелательный эффект автоускорения и получать полимеры с улучшенным комплексом свойств.

Литература

1. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управления ростом полимерной цепи // Успехи химии. 2001. Т. 70, №5. С. 486-510.
2. Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А. Ферроцен в радикальной полимеризации метилметакрилата // Высокомолек. соединения. Б. 2000. Т. 42, № 4. С. 691-694.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 05-03-32087а), а также Фонда поддержки научных школ (НШ-9342.2006.3).