

КИЕВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукописи

АБДАЛЛА МОХАМЕД САИД

**ИЗУЧЕНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ
ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ЖЕЛЕЗА (III) - БЕНЗОИЛПЕРОКСИД
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ**

02.00.06 - Химия высокомолекулярных соединений

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

Киев - 1995



Диссертация является рукописью.

Работа выполнена на кафедре органической химии Одесского государственного университета им. И.И.Мечникова.

- Научный руководитель - кандидат химических наук,
доцент Волошановский И.С.
- Официальные оппоненты - доктор химических наук
Низельский Ю.Н.
- кандидат химических наук
Колендо О.Ю.
- Ведущая организация - институт общей и неорганической
химии НАН Украины (г.Киев)

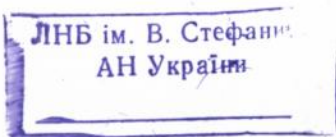
Защита диссертации состоится " 17 " октябрь 1995 г.
в 14 часов на заседании специализированного совета Д .01 .01.24 в
Киевском университете имени Тараса Шевченко по адресу : 252017,
Киев-17, ул. Владимировская 64, химический факультет, ауд. 518.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Киевского университета имени Тараса Шевченко, Киев, ул.Владимировская 58.

Автореферат разослан "14" сентября 1995 г.

Ученый секретарь
специализированного ученого совета

Кисель В.М.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность и степень исследования темы. Одной из актуальных проблем химии полимеров является поиск инициирующих систем, достаточно безопасных, легко синтезируемых и модифицируемых, которые позволяют получать полимерные материалы при низких температурах, обладающих комплексом полезных физико-химических свойств. Уже в течении нескольких десятилетий с этой целью изучаются β -дикетонаты металлов. В чистом виде использование их в качестве инициаторов затруднено высокими температурами термоллиза. Поэтому для активирования распада β -дикетонатов используют донорные добавки. Известно, что донорные добавки имеют в своей структуре атомы с неподеленными электронными парами. Часто в этом качестве выступают карбонилсодержащие соединения. В этой связи интересным было бы изучение системы β -дикетонаты-бензоилпероксид. Последний, обладая двумя карбонильными группами, может выступать в виде специфической донорной добавки. С другой стороны известно, что β -дикетонаты являются активаторами распада гидропероксидов. Поэтому вполне вероятно, что бензоилпероксид, по аналогии с гидропероксидами будет активированно разлагаться под действием β -дикетонатов. Такие системы в литературе мало описаны. В основе всех этих процессов лежит стадия комплексообразования между β -дикетонатами и компонентами системы. Несмотря на то, что работы по применению β -дикетонатов в качестве инициаторов полимеризации ведутся давно, нет однозначных ответов на многие вопросы, связанные с комплексообразованием, природой инициирующих радикалов, свойствами полимеров, их микроструктурой и др. Особое место в изучении инициирующих систем с участием β -дикетонатов занимает вопрос о комплексно-радикальной полимеризации. Этот вопрос в большой степени изучен для других типов металло-содержащих соединений, кроме β -дикетонатов. Между тем эти представления в корне меняют классические понятия о радикальной полимери-

зации и имеют огромное практическое значение. Отсутствие знаний о механизме процесса полимеризации с участием β -дикетонатов не позволяет вести целенаправленный поиск иницирующих систем на их основе. Кроме того, большинство β -дикетонатов, описанных в различных процессах, являются хелатами ацетилацетона, а функционально замещенные соединения практически не изучены, хотя известно существенное влияние строения лиганда на иницирующую активность β -дикетонатов.

Цель работы.

1. Исследовать процесс комплексообразования трифторацетилацетоната железа (III) $(\text{Fe}(\text{facac})_3)$ с бензоилпероксидом (ПБ) в различных средах.
2. Установить кинетические закономерности процесса терморазложения системы $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$ в различных растворителях и мономерах.
3. Изучить кинетику процесса полимеризации стирола (СТ), винилацетата (ВА), метилметакрилата (ММА) под действием системы $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$ при различных соотношениях компонентов системы и различных температурах.
4. Провести исследование характеристик полимеров, полученных при иницировании системой $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$, с различным содержанием компонентов.
5. На основании полученных экспериментальных данных предложить механизм процесса полимеризации с участием $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$ и обосновать оптимальные условия применения указанной системы при полимеризации виниловых мономеров.

Научная новизна. Экспериментально доказано наличие комплекса между $\text{Fe}(\text{facac})_3$ и ПБ. Комплексообразование существенным образом зависит от соотношения компонентов в системе и природы растворителя (мономера). Определены скорости терморазложения компонентов системы, порядки реакций терморазложения и эффективные энергии активации процесса. Показано сильное взаимное активирование распада $\text{Fe}(\text{facac})_3$ и ПБ. С помощью метода ингибиторов определена доля радикального распада системы. По-

казана особенность терморазложения системы $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$ в среде стирола, приводящая к остановке процесса. Определены кинетические характеристики процесса полимеризации стирола, винилацетата, ММА под действием системы $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$ и установлено влияние природы мономера на кинетику и механизм процесса. Показано участие мономера в процессе инициирования. Обнаружен целый ряд особенностей при полимеризации мономеров. Проведены исследования по определению содержания концевых групп в полимерах и микротаكتичности образцов полимеров, полученных при инициировании системой $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$, с различным соотношением компонентов. На основании проведенных исследований предложены механизмы процесса полимеризации. Установлена корреляция между механизмами процесса и полярным фактором мономера e схемы Q - e Алфрея-Прайса.

Практическая значимость работы. Предложена активная иницирующая система $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$ с низкими энергиями активации процесса полимеризации виниловых мономеров, позволяющая с высокой скоростью генерировать радикалы при комнатной температуре. Ее активность существенным образом зависит от природы растворителя. Найденные закономерности процесса полимеризации виниловых полимеров позволяют осуществлять целенаправленный подбор мономеров и условий проведения полимеризации, для регулирования основных параметров процесса.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались на VII Всесоюзном совещании "Свойства, строение и применение бета-дикетонатов металлов" (г. Москва, 1989 г.).

Third international workshop. Chemistry and technology of high temperature. The satellite seminar chemistry of metal β -diketonate (Moscow, 1993), а также на научных конференциях Одесского госуниверситета 1991 и 1992 г.г. Основное содержание работы опубликовано в 2 статьях.

Объём и структура работы. Диссертационная работа изложена на 188 стр. машинописного текста, содержит 24 таблицы, 47 рисунков и библиографи-

ческий список литературы, содержащий 186 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1,2), синтеза и очистки исходных веществ и методик анализа (гл.3), исследования процессов терморазложения (гл.4), изучения процессов полимеризации (гл.5), изучения свойств синтезированных полимеров (гл.6), выводов и списка цитируемой литературы.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности процесса комплексообразования между $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$. Влияние на процесс природы среды и соотношения компонентов.
2. Активированное разложение компонентов системы $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$, протекающие с большими скоростями и низкими энергиями активации. Оценка доли радикального распада системы. Особенности термоллиза системы в среде толуола (ТО), хлороформа (ХФ), стирола (СТ), приводящие к остановке процесса разложения.
3. Радикальная полимеризация СТ, ВА, ММА, инициированная системой $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$. Особенности процесса полимеризации СТ и ВА. Кинетические параметры процесса и их зависимость от условий проведения процесса и соотношения компонентов.
4. Механизмы процесса полимеризации виниловых мономеров и их зависимость от природы мономера и соотношения компонентов.
5. Микроструктура полимеров, полученных при инициировании системой $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$, и ее особенности.

При выполнении работы были использованы следующие физико-химические методы исследования: количественная электронная и инфракрасная спектроскопия, метод разложения инициирующей системы в присутствии ингибиторов, dilatометрическое определение скорости полимеризации, вискозиметрический метод определения молекулярных масс полимеров, метод определения микроструктуры полимеров на основе спектроскопии ЯМР ^{13}C . Все основные экспериментальные результаты в работе получены непосредственно автором. Постановка задачи, обсуждение результатов и формулирование выводов проводилось совместно с научным руко-

водителем к.х.н., доц. Волошановским И.С. Снятие ЯМР спектров и их обсуждение проводилось совместно с д.х.н., проф. Шапиро Ю.Е.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Термическое разложение $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$ при совместном присутствии в растворителях и мономерах.

Была исследована термическая устойчивость компонентов инициирующей системы $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$. Анализ хелата проводили по электронным спектрам, анализ ПБ вели по ИК спектрам. В качестве растворителей использовали ТО, ХФ, СТ, ММА. Во всех случаях в электронных спектрах хелата отмечается изменение интенсивностей двух характеристических полос во времени, что указывает на комплексообразование между компонентами системы.

На рис. 1 показана серия спектров $\text{Fe}(\text{facac})_3$, снятых во времени в присутствии ПБ, где четко видна изобестическая точка, указывающая на образование одного вида комплекса. Известно, что ТО не является комплексообразователем и можно говорить о комплексе между $\text{Fe}(\text{facac})_3$ и ПБ. Тем более, что изобестическая точка отмечена только при избытке ПБ, а при эквимолекулярных соотношениях компонентов и при избытке хелата она отсутствует. В случае ХФ и СТ на ряду с комплексами $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$ возможно образование комплекса $\text{Fe}(\text{facac})_3$ с растворителями. Однако эти комплексы не оказывают влияния на термическую устойчивость $\text{Fe}(\text{facac})_3$. В отсутствие ПБ распад хелата в ХФ и СТ при условиях опыта не идет. В случае ММА преобладающим видом комплекса будет $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ММА}$. В этом мономере возможен распад $\text{Fe}(\text{facac})_3$ с высокими скоростями без добавок ПБ.

Распад $\text{Fe}(\text{facac})_3$ и ПБ из комплекса между ними проходит с большими скоростями и низкими энергиями активации. Доля радикального

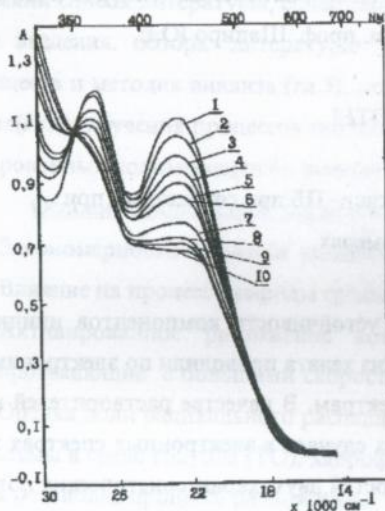


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $\text{Fe}(\text{facac})_3$ в толуоле при соотношении $\text{Fe}(\text{facac})_3$: ПБ 1:10, снятые через различные промежутки времени. Температура 70°C . 1 – 0 мин; 2 – 15 мин; 3 – 30 мин; 4 – 45 мин; 5 – 60 мин; 6 – 90 мин; 7 – 120 мин; 8 – 150 мин; 9 – 180 мин; 10 – 240 мин

распада составляет при этом $\approx 40\%$. Определены порядки разложения $\text{Fe}(\text{facac})_3$ по ПБ. В ТО, ХФ, СТ, ММА, они равны 0,31, 0,65, 0,16, 0,18, соответственно. Константы скорости термоллиза $\text{Fe}(\text{facac})_3$ существенным образом зависят от концентрации ПБ и природы растворителя (табл.1). Распад ПБ протекает по уравнению I порядка и мало зависит от концентрации хелата (табл.2). По сравнению с константой термоллиза чистого ПБ, распад ПБ из комплекса протекает на ≈ 4 порядка быстрее. Энергии активации распада $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$ близки и составляют 25-33 кДж/моль.

Особенностью системы $\text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot \text{ПБ}$ является остановка термоллиза $\text{Fe}(\text{facac})_3$ при эквимолекулярных концентрациях компонентов и при избытке хелата. На рис.2 хорошо видна зависимость глубины распада хелата от концентрации ПБ. Подобный эффект проявляется в ТО, ХФ, СТ. Вероятно, в этих растворителях распад $\text{Fe}(\text{facac})_3$ только из комплекса с ПБ. Поэтому при избытке ПБ весь хелат переходит в комплекс и идет до конца. При недостатке ПБ происходит распад только закомплексованной части хелата.

Таблица 1

Кинетические параметры разложения $\text{Fe}(\text{facac})_3$ в присутствии различных количеств ПБ, при температуре 70°C

Соотношение компонентов	Концентрация компонентов, моль/л		$K_{\text{разл}} \text{Fe}(\text{facac})_3 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$			
	$\text{Fe}(\text{facac})_3$	ПБ	толуол	хлороформ	стирол	ММА
1 : 10	0,025	0,25	0,62	2,78	0,36	0,42
1 : 4	0,025	0,10	0,34	2,41	0,28	0,48
1 : 1	0,025	0,025	0,15	1,04	0,25	0,47
4 : 1	0,025	0,00625	0,12	0,19	0,30	0,28
10 : 1	0,025	0,0025	0,07	0,21	0,22	0,16

Таблица 2

Кинетические параметры разложения ПБ в присутствии различных количеств $\text{Fe}(\text{facac})_3$. Растворитель стирол. Температура 20° и 40°C

Соотношение компонентов	Концентрация компонентов, моль/л		$K_{\text{разл}} \text{ПБ} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$		$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$
	$\text{Fe}(\text{facac})_3$	ПБ	20°C	40°C	
10 : 1	0,050	0,005	4,7	9,9	28
5 : 1	0,050	0,010	4,1	8,4	27
1 : 1	0,050	0,050	4,5	8,5	24
1 : 5	0,010	0,050	3,8	7,0	23

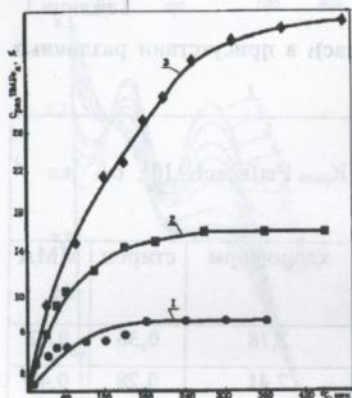


Рис.2. Количество распавшейся $Fe(facac)_3$ в присутствии различных количеств ПБ. Растворитель стирол. Температура $70^\circ C$. Соотношение $Fe(facac)_3$:ПБ 1-10:1; 2-4:1; 3-1:1.

2. Полимеризация виниловых мономеров, инициированная системой $Fe(facac)_3 \cdot ПБ$

Исследована полимеризация СТ, ВА, ММА, инициированная системой $Fe(facac)_3 \cdot ПБ$ - при различных соотношениях компонентов и температурах 50 и $70^\circ C$.

При полимеризации СТ увеличение концентрации $Fe(facac)_3$ (при постоянной концентрации ПБ) приводит к монотонному росту скорости полимеризации в ≈ 4 раза, а эффективные значения энергии активации полимеризации ($E_{эфф}$) уменьшаются от 81 кДж/моль до 30 кДж/моль (табл.3). Монотонное уменьшение ($E_{эфф}$) при переходе от чистого ПБ к смесям с $Fe(facac)_3$ косвенно указывает на наличие не менее двух механизмов инициирования. При использовании в качестве инициатора $Fe(facac)_3$ без добавок ПБ полимеризация не идет. Необходимо подчеркнуть, что при соотношениях компонентов в системе $Fe(facac)$ -ПБ равных 1:1, 4:1, 10:1 происходит остановка полимеризации при небольших глубинах (рис.3). Выше было отмечено, что при этих же соотношениях компонентов наблюдалась остановка распада $Fe(facac)_3$. Сопоставление рис.2 и 3 показывает,

что доля разложившегося $\text{Fe}(\text{facac})_3$ хорошо соответствует предельной глубине полимеризации.

Построение графических зависимостей $\lg V_{\text{пол}} - \lg C$ (где C - концентрация $\text{Fe}(\text{facac})_3$ или ПБ или $[\text{Fe}(\text{facac}) + \text{ПБ}]$) не позволило определить порядок полимеризации по компонентам или по системе в целом, ввиду разброса экспериментальных точек. Это связано с изменением механизма процесса при изменении соотношений компонентов. Поэтому порядки определяли при двух фиксированных соотношениях 2:1 и 1:4. Для этого были изучены полимеризации при разных концентрациях иницирующей системы, но при фиксированном соотношении компонентов. Интересно, что в этом случае наблюдается постоянство энергий активации для каждого из соотношений.

В зависимости от соотношения и температуры порядки по иницирующей системе меняются в пределах 0.35-0.57. Определены порядки полимеризации по мономеру.

Таблица 3

Кинетические параметры полимеризации стирола, иницированной системой $\text{Fe}(\text{facac})_3$: ПБ при различных соотношениях компонентов и температурах 50 и 70°C

Соотношение компонентов	Концентрация компонентов, моль/л		$V_{\text{пол}} \cdot 10^5$, моль/л·с		$E_{\text{эфф}}$, кДж/моль
	$\text{Fe}(\text{facac})_3$	ПБ	50°	70°	
2,5 : 1	0,025	0,010	7,3	13,8	30
2 : 1	0,020	0,010	5,0	13,1	45
1 : 1	0,010	0,010	3,7	12,8	57
1 : 2	0,005	0,010	2,9	12,4	67
1 : 4	0,0025	0,010	2,4	11,0	70
1 : 10	0,001	0,010	1,9	10,0	76
0 : 1	0	0,010	1,8	10,7	81

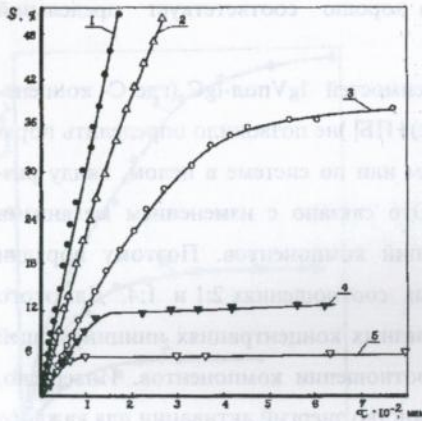


Рис. 34. Зависимость глубины полимеризации стирола от времени при температуре 70°C и различных соотношениях компонентов

$\text{Fe}(\text{facac})_3$: ПБ.

$C_{\text{Fe}(\text{facac})_3} = 0.025$ моль/л

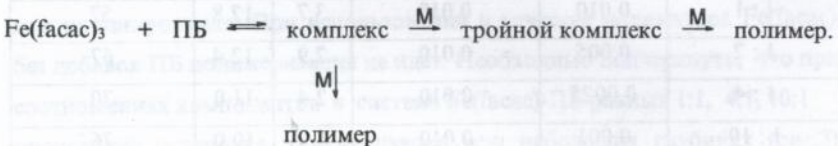
1-1:10; 2-1:4; 3-1:1;

4-4:1; 5- 10:1

При соотношении компонентов 4:1 порядок по мономеру равен 1.5, а при соотношении 1:4 - 1.1. Вероятно, что при малых концентрациях ПБ участие мономера в образовании комплекса с $\text{Fe}(\text{facac})_3$ значительно выше.

Полимеризация ВА имеет все особенности, обнаруженные для СТ. Она не инициируется чистым $\text{Fe}(\text{facac})_3$, имеет близкие кинетические характеристики, ей присущ эффект остановки полимеризации. Были изучены зависимости $V_{\text{пол}} - V \sqrt{C_{\text{Fe}(\text{facac})_3}}$ и $V_{\text{пол}} - \sqrt{C_{\text{ПБ}}}$. Для хелата наблюдается линейная зависимость как при полимеризации СТ, так и при полимеризации ВА. Для ПБ линейная зависимость не выполняется.

На основании экспериментальных данных предложены механизмы полимеризации СТ. Основную роль здесь играет комплекс между хелатом и ПБ. Он образуется за счет карбонильных групп ПБ.



говорят более высокие скорости распада ПБ по сравнению с $\text{Fe}(\text{facac})_3$. Кроме того, образуются два радикала: бензоильный (ПБ) и трифторацетилацетонатный (фасас). Последний может либо инициировать полимеризацию, либо, отрывая водород от одного из субстратов, образовывать трифторацетилацетон.

При большом избытке ПБ, наряду с приведенными выше механизмом, возможен процесс термолита избытка ПБ и протекание обычной полимеризации, инициированной радикалами из ПБ. Это подтверждается экспериментальными данными. Уже при соотношении компонентов 1:10 скорости полимеризации, молекулярные массы и энергии активации приближаются к аналогичным результатам для чистого ПБ. Приведенные механизмы могут реализоваться одновременно в зависимости от условий проведения процесса, соотношения компонентов, температуры и доля каждого из механизмов определит общую картину процесса.

Исследование полимеризации ММА проводилось по тем же параметрам, что и для СТ. При постоянной концентрации ПБ, увеличение содержания $\text{Fe}(\text{facac})_3$ в системе почти не влияет на скорость полимеризации. Практически постоянной остается и энергия активации (табл.4).

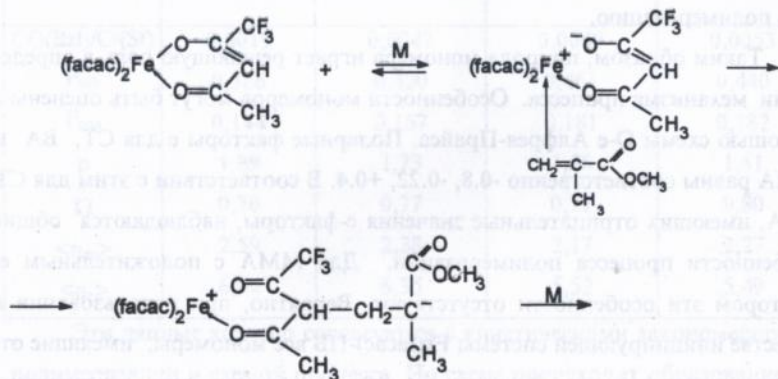
Таблица 4

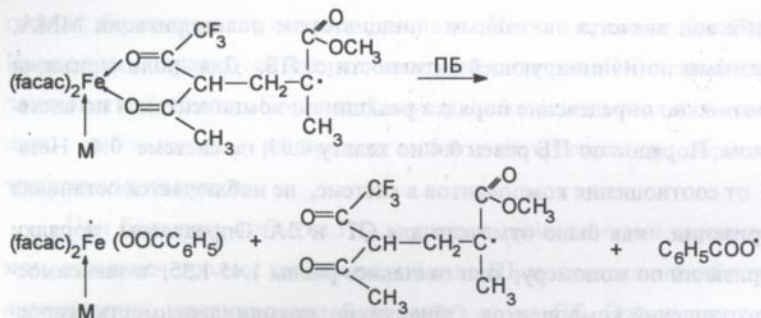
Кинетические параметры полимеризации метилметакрилата, инициированной системой $\text{Fe}(\text{facac})_3$. ПБ при различных соотношениях компонентов и температурах 50 и 70°C

Соотношение компонентов	Концентрация компонентов, моль/л·10 ²		V _{пол} ·10 ⁵ , моль/л·с		E _{эфф} , кДж/моль
	Fe(facac) ₃	ПБ	50°C	70°C	
1 : 0	0,25	0	3,0	8,4	47
0 : 1	0	0,1	4,1	18,9	70
2,5 : 1	0,25	0,1	4,2	18,5	68
2 : 1	0,2	0,1	4,0	19,9	73
1 : 1	0,1	0,1	4,1	18,0	68
1 : 2	0,05	0,1	3,8	17,4	70
1 : 4	0,025	0,1	4,2	19,2	70
1 : 10	0,01	0,1	3,5	17,0	72

$\text{Fe}(\text{facac})_3$ является активным инициатором полимеризации ММА, сопоставимым по иницирующей активности с ПБ. Для полимеризации ММА возможно определение порядка реакции по компонентам и по системе в целом. Порядок по ПБ равен 0.4 по хелату 0.03, по системе 0.4. Независимо от соотношения компонентов в системе, не наблюдается остановка полимеризации, как было отмечено для СТ и ВА. Определены порядки полимеризации по мономеру, они оказались равны 1.45-1.35, в зависимости от соотношений компонентов. Обнаружена прямая зависимость скорости полимеризации ММА от $\sqrt{C_{\text{ПБ}}}$. Таким образом, процесс полимеризации ММА под действием системы $\text{Fe}(\text{facac})$ -ПБ по всем параметрам отличается от полимеризации СТ и ВА, за исключением порядка по мономеру.

Нами не обнаружен комплекс $\text{Fe}(\text{facac})$ -ПБ в мономере ММА, но кинетические параметры процесса термоллиза $\text{Fe}(\text{facac})_3$ зависят от наличия в системе ПБ. ММА, обладая карбонильной группой, сам способен образовывать прочные комплексы с хелатами, тем более, что его концентрация в системе на несколько порядков превышает концентрацию ПБ. Порядки по мономеру подтверждают это. На основании экспериментальных данных можно предложить механизм полимеризации ММА:





На первой стадии проходит образование комплекса Fe(facac)-MMA. Затем в образованном комплексе связь Fe-O разрывается гетеролитически, при этом образуется биполярный ион и при высокой электроноакцепторной способности MMA, присоединение первой молекулы мономера идет по ионному механизму. Затем в растущем анионе осуществляется переход электрона от MMA к иону Fe⁺ и происходит координация второй молекулы мономера. На последней стадии процесса образованный комплекс с помощью молекулы ПБ образует продукты реакции. Образуется смешаннолигандный хелат Fe (III) с координированной молекулой мономера, один растущий радикал и радикал из ПБ, который тоже может инициировать полимеризацию.

Таким образом, природа мономера играет решающую роль в определении механизма процесса. Особенности мономеров могут быть оценены с помощью схемы Q-e Алфрея-Прайса. Полярные факторы e для СТ, ВА и MMA равны соответственно -0,8, -0,22, +0,4. В соответствии с этим для СТ и ВА, имеющих отрицательные значения e-факторы, наблюдаются общие особенности процесса полимеризации. Для MMA с положительным e-фактором эти особенности отсутствуют. Вероятно, при использовании в качестве инициирующей системы Fe(facac)-ПБ все мономеры, имеющие отрицательные e-факторы, будут вести себя подобно стиролу, а мономеры с положительным e-фактором подобно MMA.

3. Особенности микроструктуры полимеров, полученных при иницировании системой Fe(facac)-ПБ, по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C

В литературе имеются некоторые сведения о возможности протекания комплексно-радикальной полимеризации с участием металлохелатов. Для выяснения этого вопроса были проведены исследования по определению микроструктуры образцов полимеров, полученных при иницировании системой Fe(facac)₃ · ПБ. Исследование микроструктуры полистиролов (ПС) (табл.5) показало, что концевыми группами в этом случае является бензоильный фрагмент. Трифторацетилацетонатных концевых групп не обнаружено.

Таблица 5

Микроструктура полистиролов, полученных при иницировании системой Fe(facac)₃ · ПБ с различным соотношением компонентов. Температура 70°C

Фрагмент параметра	Содержание фрагмента, мольн. доли при соотношениях компонентов Fe(facac) ₃ : ПБ			
	0 : 1	1 : 4	1 : 1	4 : 1
CO(Bzl)/C ⁱ (St)	0,0019	0,0047	0,0049	0,0053
P _{m/r}	0,386	0,420	0,461	0,440
P _{r/m}	0,144	0,157	0,181	0,182
ρ	1,89	1,73	1,56	1,61
Ω	0,70	0,77	0,77	0,80
<n _m >	2,59	2,38	2,17	2,27
<n _r >	6,94	6,35	5,52	5,49

Эти данные хорошо согласуются с кинетическими закономерностями полимеризации и схемой процесса. По схеме происходит образование двух радикалов C₆H₅COO-M' и facac'. Первый инициирует полимеризацию, а второй не входит в полимер. Вполне вероятно, что facac' будет образовываться

ЛНБ им. В. Стефаника
АН України

вать трифторацетилацетон за счет отрыва радикала водорода из β -положения растущего радикала. При этом должно проходить значительное понижение молекулярной массы ПС, полученных при иницировании системой, что и наблюдалось нами. Увеличение содержания бензоильных группы в полимере (см. табл. 5) легко объяснить значительным увеличением скорости термолита системы и соответствующим увеличением скорости полимеризации. Анализ значений условных вероятностей $P_{m/g}$ и $P_{g/m}$, величины коэффициента устойчивости роста цепи $\rho > 1$ показали, что все образцы ПС имеют блочный характер с преобладанием синдиотактических участков. Значения критерия Колемана Ω не равно 1, следовательно, процесс отличается от статистики Маркова I порядка. Значения средних длин мезо- $\langle n_m \rangle$ и рацемического $\langle n_r \rangle$ участков цепи говорят о том, что наличие системе $Fe(facac)_3$ способствует изменению микроблочности. Анализ всех приведенных характеристик и сопоставление их с литературными данными позволяют предположить, что немарковский характер роста цепи обусловлен комплексно-радикальным механизмом полимеризации.

Оценка структуры ПММА показала, что в этих полимерах в качестве концевых групп присутствуют только бензоильные фрагменты. Интересно, что при иницировании чистой ПБ их только 0.08% отн., т.е. значительно меньше, чем для СТ. Это может быть связано либо большими молекулярными массами ПММА, либо с изменением механизма обрыва. В образцах не обнаружены фрагменты трифторацетилацетона. Единственная причина этого состоит в том, что синтезированные полимеры имеют высокие молекулярные массы и точность определения 0.02% отн. не позволяет их обнаружить. Это подтверждается тем фактом, что в образцах ПММА, полученных при иницировании только $Fe(facac)_3$, не обнаружено никаких концевых групп, а по известным классическим представлениям там должны присутствовать фрагменты трифторацетилацетона. Анализ микротактичности ПММА по тем же параметрам, что и ПС показал, что ПММА практически соответствуют статистике Бернулли. Следует под-

черкнуть, что полимеры, полученные при иницировании чистыми ПБ и $\text{Fe}(\text{fascac})_3$, обладают практически одинаковой микротаكتичностью. Следовательно, в отличие от полимеризации СТ, иницированной системой, влияние комплексно-радикального механизма при формировании цепей ПММА является незначительным.

ВЫВОДЫ

1. На основании исследования электронных спектров системы $\text{Fe}(\text{fascac})_3 \cdot \text{ПБ}$ и кинетических характеристик ее термолитиза в различных растворителях установлено комплексобразование между компонентами системы.
2. Терморазложение комплекса $\text{Fe}(\text{fascac})_3 \cdot \text{ПБ}$ проходит с высокими скоростями при комнатной температуре, низких энергиях активации и высоком выходе радикальных продуктов ($\approx 40\%$), что позволяет эффективно использовать систему в процессах иницирования. Для растворителей толуола, хлороформа, стирола обнаружен факт остановки терморазложения $\text{Fe}(\text{fascac})_3$ при низких концентрациях бензоилпероксида на различных глубинах превращения, зависящих от соотношения компонентов.
3. Показано, что при полимеризации стирола и винилоцетата, инициируемых системой $\text{Fe}(\text{fascac})_3 \cdot \text{ПБ}$, происходит остановка полимеризации на небольших глубинах превращения. Отмечено четкое соответствие между остановкой распада $\text{Fe}(\text{fascac})_3$ и остановкой полимеризации. Причина этого явления заключается в исчерпании бензоилпероксида, ввиду его быстрого активированного распада из комплекса с хелатом. Найденные величины порядков полимеризации по иницирующей системе и по мономеру свидетельствуют о зависимости механизма полимеризации от соотношения компонентов в системе и от участия мономера в процессе иницирования.
4. Установлено, что при полимеризации метилметакрилата инициируемой системой $\text{Fe}(\text{fascac})_3 \cdot \text{ПБ}$ процесс идет через стадию образования

комплекса между хелатом и мономером. По большинству параметров полимеризация метилметакрилата проходит в соответствии с закономерностями, характерными для перекисных инициаторов. На основании полученных экспериментальных данных предложены механизмы полимеризации зависящие от природы мономера и концентрации компонентов. Оценка механизма полимеризации может быть осуществлена на основании Q -фактора схемы Q - e Алфрея-Прайса.

5. С помощью метода спектроскопии ЯМР ^{13}C изучена микротаكتичность полистиролов и полиметилметакрилатов, полученных при иницировании системой $\text{Fe}(\text{acac})_3$ - ПБ. Определена природа и количество концевых групп. Анализ всех параметров процесса и сопоставление их с литературными данными позволяет предположить для стирола комплексно-радикальный механизм полимеризации. Микротаكتичность полиметилметакрилатов мало отличается от образцов, полученных на свободнорадикальных инициаторах.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Волошановский И.С., Абдалла Мохамед Саид, Ревенок Л.В., Мазуренко Г.А., Краснова Е.А. Кинетические закономерности терморазложения системы бензоилпероксид - трифторацетилацетонат железа (III) // Металлоорганическая химия. - 1991. - Т.4, N4. - С.916-919.
2. Voloshanovsky I.S, Abdalla Mohamed Saeid. Kinetic peculiarities of the styrene polymerization initiated by benzoylperoxide-iron (III)-trifluoroacetylacetonate // Ukrainian polymer Journal. - 1994. - V.3, N1-4. - P.55-65.

А Н О Т А Ц І Я

Абдала Мохамед Саїд. Вивчення ініціюючої активності системи трифторацетилацетонат заліза (III) - бензолпероксид при полімеризації вінілових мономерів.

Дисертація у вигляді рукопису на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук.

Київський університет, Київ 1995.

Захищаються дві наукові роботи, які містять результати досліджень ініціюючої системи на основі трифторацетилацетонату заліза та бензолпероксиду, яка забезпечує високі швидкості радикалоутворення при низьких енергіях активації. Визначені параметри терморозкладу системи та полімеризації вінілових мономерів. Запропоновані механізми полімеризації, які залежать від природи мономерів. Досліджена мікроструктура полімерів, яка дозволяє передбачити комплексно-радикальний механізм полімеризації стиrolу.

SUMMARY

Abdalla Mohamed Saeid. Study of initiating activity of a system iron trifluoroacetylacetonate - benzoylperoxide at vinyl monomers polymerization.

The dissertation for a scientific degree of the candidate of chemical sciences on a soeciality 02.00.06 - Chemistry of High-Molecular Compounds.

Kiev University, Kiev 1995.

Scientific works are defended in wich. An initiating system on the basis of iron trifluoroacetylacetonate and benzoylperoxide ensuring high speed of radicalproducting at low activation energies is investigated. Kinetic parameters of a system thermodecomposition and vinyl monomers polymerization are determined. The mechanisms of polymerization dependent from a monomer nature are proposed. A microstructure of polymers is investigated which permits to assume complex-radical mechanism of styrene polymerization.

Ключові слова: β -дикетонати, радикалоутворення, полімеризація, мікроструктура.

276619

AB 33.201
AB 33.201