

РАДИКАЛЬНО ИНИЦИИРУЕМАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

Р.Р. Галимуллин, Н.Н. Сигаева, С.В. Колесов

Руслан Ринатович Галимуллин, Наталия Николаевна Сигаева *, Сергей Викторович Колесов
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, пр. Октября 69, Уфа, Российская Федерация, 450054
E-mail: galimullin.ruslan2011@yandex.ru, gip@anrb.ru *, kolesovservic@rambler.ru

Приводятся данные о влиянии органометаллических комплексов железа: ферроцена, дикарбонила димера циклопентадиенила железа и трикарбонила циклооктатетраена железа на сополимеризацию метилметакрилата (ММА) и акрилонитрила (АН), инициированную пероксидом бензоила. Показано, что введение металлокомплексов и их строение оказывают влияние на начальную скорость сополимеризации, вид диаграмм состава полученных сополимеров и значения эффективных констант относительных активностей сомономеров при сополимеризации метилметакрилата и акрилонитрила (система металлокомплекс железа – пероксид бензоила: ферроцен – пероксид бензоила: $r_{\text{ММА}} = 1,58$; $r_{\text{АН}} = 0,08$ при 60 °С; $r_{\text{ММА}} = 1,30$; $r_{\text{АН}} = 0,05$ при 50 °С; дикарбонила димера циклопентадиенила железа - пероксид бензоила: $r_{\text{ММА}} = 1,36$; $r_{\text{АН}} = 0,06$ при 60 °С; $r_{\text{ММА}} = 1,09$; $r_{\text{АН}} = 0,14$ при 50 °С; трикарбонила циклооктатетраена железа - пероксид бензоила: $r_{\text{ММА}} = 1,08$; $r_{\text{АН}} = 0,15$ при 60 °С; $r_{\text{ММА}} = 1,14$; $r_{\text{АН}} = 0,05$ при 50 °С; пероксид бензоила: $r_{\text{ММА}} = 1,11$; $r_{\text{АН}} = 0,07$ при 60 °С; $r_{\text{ММА}} = 1,11$; $r_{\text{АН}} = 0,07$ при 50 °С). Приводятся доли триадных последовательностей звеньев в сополимерах, экспериментально определенные из ^1H ЯМР спектроскопии, а также рассчитанные доли диад. Присутствие металлокомплексов железа оказывает влияние на распределения долей триад- и диадных последовательностей звеньев, а также на их микроструктуру в сополимерах. Эти изменения объясняются формированием макромолекул как с участием свободных радикалов, так и формирующихся в присутствии комплексов железа, стереоспецифических координационных активных центров полимеризации.

Ключевые слова: константы сополимеризации, металлоорганические комплексы железа, микроструктура сополимера, сополимеризация

RADICAL INITIATED COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE AND ACRYLONITRILE IN PRESENCE OF IRON COMPLEXES

R.R. Galimullin, N.N. Sigaeva, S.V. Kolesov

Ruslan R. Galimullin, Natalya N. Sigaeva *, Sergey V. Kolesov
Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS, Oktyabrya ave., 69, Ufa, 450054, Russia
E-mail: galimullin.ruslan2011@yandex.ru, gip@anrb.ru *, kolesovservic@rambler.ru

This article represents data on the effect of organometallic iron complexes: ferrocene, dicarbonyl dimer of cyclopentadienyl iron and tricarbonyl cyclooctatetraene iron on the copolymerization of methyl methacrylate (MMA) and acrylonitrile (AN) initiated by benzoyl peroxide. It is shown that the introduction of metal complexes and their structure affect the initial rate of copolymerization, the form of the diagrams of the composition of the obtained copolymers, and the values of the effective constants of the relative activities of the comonomers in the copolymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile (system metallocomplex of iron – peroxide benzoyl: ferrocene – peroxide benzoyl: $r_{\text{MMA}} = 1.58$; $r_{\text{AN}} = 0.08$ in 60 °С; $r_{\text{MMA}} = 1.30$; $r_{\text{AN}} = 0.05$ in 50 °С; dicarbonyl dimer cyclopentadienyl iron–peroxide benzoyl: $r_{\text{MMA}} = 1.36$; $r_{\text{AN}} = 0.06$ in 60 °С; $r_{\text{MMA}} = 1.09$;

$r_{AH} = 0.14$ in 50 °C; tricarbonyl cyclooctatetraene iron -peroxide benzoyl: $r_{MMA} = 1.08$; $r_{AH} = 0.15$ in 60 °C; $r_{MMA} = 1.14$; $r_{AH} = 0.05$ in 50 °C; peroxide benzoyl: $r_{MMA} = 1.11$; $r_{AH} = 0.07$ in 60 °C; $r_{MMA} = 1.11$; $r_{AH} = 0.07$ in 50 °C). The proportions of triadic sequences of units in copolymers, experimentally determined from 1H NMR spectroscopy, are given, as well as the calculated proportions of dyads. The presence of iron metal complexes affects the distribution of the proportions of the triad and dyad sequences of units, as well as their microstructure in copolymers. These changes are explained by the formation of macromolecules, both with the participation of free radicals and the stereospecific coordination active centers of polymerization that are formed in the presence of iron complexes.

Key words: copolymerization, copolymerization constant, microstructure copolymer, iron organometallic complexes

Для цитирования:

Галимуллин Р.Р., Сигаева Н.Н., Колесов С.В. Радиально инициируемая сополимеризация метилметакрилата и акрилонитрила в присутствии комплексов железа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 34–41

For citation:

Galimullin R.R., Sigaeva N.N., Kolesov S.V. Radical initiated copolymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile in presence of iron complexes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 4. P. 34–41

ВВЕДЕНИЕ

Процессы сополимеризации важны и интересны не только с точки зрения получения новых полимеров, но и с точки зрения исследования механизмов полимеризационных процессов и реакционной способности мономеров. В полной мере это относится к механизму радикально-координационной полимеризации. В работах [1-3] установлены закономерности и особенности гомополимеризации классических мономеров радикальных процессов – метилметакрилата (ММА) и стирола, в присутствии координационно-насыщенных металлокомплексов металлоценов. Эти результаты легли в основу теоретических [4-6] и кинетических исследований [7-9], обосновывающих механизм процесса, в котором рост цепей протекает одновременно на двух типах активных центров – свободно-радикальных и координационных [4, 10]. В развитии этих представлений для понимания поведения сомономеров по отношению к координационным активным центрам вызывают интерес процессы сополимеризации. Опубликованные экспериментальные исследования сополимеризации некоторых пар мономеров – ММА и стирола [11-13], ММА и *n*-бутилметакрилата [14, 15], стирола и изопрена [16], ММА и винилхлорида [17], винилхлорида со стиролом, винилацетата с винилхлоридом [17, 18] в присутствии металлоценов, циклопентадиенильных карбонильных комплексов железа, марганца показали отличие этих процессов от классической свободно-радикальной сополимеризации. Прежде всего, это изменения в составе и

микроструктуре сополимеров. В этой связи представляется целесообразным расширение как круга сомономеров, так и металлокомплексов (МК) с тем, чтобы определить закономерности, общие для разных систем радикально-координационной сополимеризации.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей радикально инициируемой сополимеризации метилметакрилата (ММА) и акрилонитрила (АН) в присутствии некоторых координационно-насыщенных металлокомплексов железа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали мономеры – метилметакрилат (ООО «ММА», г. Дзержинск, Россия) и акрилонитрил (ф. Fluka). Перед полимеризацией их очищали согласно известным методикам [19]. Инициатор – пероксид бензоила (ПБ) дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы, $T_{пл} = 108$ °C. В качестве металлокомплексов (МК) использовали ферроцен (ФЦ), дикарбонил димера циклопентадиенил железа (ДЦДЖ) и трикарбонил циклооктатетраен железа (ТЦЖ) фирмы SigmaAldrich, США.

Сополимеризацию проводили в массе при концентрациях МК и ПБ, равных $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Температуры полимеризации 50 или 60 °C. Кинетику процесса изучали на начальных степенях превращения гравиметрическим методом (конверсия 5%). Затем реакционную смесь выливали в пятикратный избыток метанола при перемешивании.

Очистку сополимера проводили 3-х кратным переосаждением из толуола в метанол. Очищенные сополимеры сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

Состав сополимеров, полученных образцов находили по результатам элементного анализа и анализа ^1H ЯМР спектров [20, 21]. Константы сополимеризации r_1 и r_2 , определенные для начальных степеней превращения, рассчитывали методом Майо-Льюиса, Файнмана-Росса и Келена-Тьюдоша [22].

ЯМР-спектроскопические исследования сополимеров проводили на приборе BrukerAV 500. Готовили растворы сополимеров в CDCl_3 , в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Измерения проводили при температуре 25 °С.

В расчетах состава по данным ЯМР-спектроскопии использовали площади пиков $-\text{OCH}_3$ группы метилметакрилата ($\delta = 3,5-3,8$ милл. д.) и $-\text{CN}$ - группы акрилонитрила ($\delta = 2,3-3,2$ милл. д.).

Микротактичность метилметакрилатных триад (МММ) сополимера определяли с помощью метода ^1H ЯМР-спектроскопии. Микроструктуру МММ триады рассчитывали по интегральной площади сигнала α -метильной группы при $\delta = 1,14$, 1,00 и 0,78 милл.д. для изо- (*i*-), гетеро- (*h*-) и синдио- (*s*-) триад соответственно. Анализы были выполнены на оборудовании ЦКП «Агидель» УФИХ УФИЦ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены графики зависимостей начальных скоростей сополимеризации ММА и АН от состава сомономерной смеси.

Видно, что начальные скорости сополимеризации в присутствии иницирующих систем, включающих МК, меняются сложным образом в зависимости от вида МК, состава мономерной смеси и температуры полимеризации. Показательный пример – сополимеризация в присутствии системы ДДЦЖ – ПБ при 50 °С и 60 °С, где зависимости скорости от состава мономерной смеси полностью обращаются. Сложный характер отмеченных зависимостей, очевидно, обусловлен суперпозицией хорошо описанных процессов влияния МК на кинетику распада ПБ [23-27] и, следовательно, разной скоростью инициирования свободно-радикальной полимеризации, разной скоростью формирования живущих координационных активных центров роста цепей, их количеством и реакционной способностью в реакции координационного роста цепей и, соответственно, различным вкладом в общую скорость полимеризации. Как общее можно

отметить более или менее выраженный экстремальный характер зависимостей начальной скорости от состава мономерной смеси с экстремумами, приходящимися на эквимольное соотношение мономеров. Объяснение кинетических закономерностей расхода мономера в системах полимеризации, включающих МК, представляет собой сложную задачу, которая может быть решена методом кинетического моделирования по адекватной схеме элементарных стадий процесса, как это было сделано для гомополимеризации ММА в присутствии системы ФЦ – ПБ [8]. Целью настоящего исследования это не являлось, но необходимо принять представленные зависимости как экспериментальные факты, указывающие на то, что даже на начальных стадиях процесса МК участвуют в формировании активных центров координационного роста цепей.

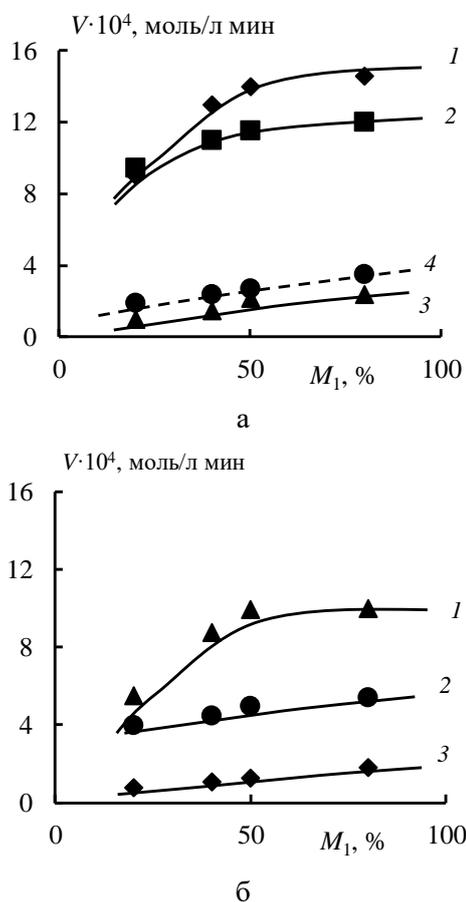


Рис. 1. Зависимости начальной скорости сополимеризации ММА-АН от состава сомономерной смеси в присутствии МК: 1- ФЦ, 2 – ДДЦЖ, 3 – ТЦЖ, 4 – в отсутствие МК. $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$: 60(a), 50(b). Где M_1 – содержание метилметакрилата в сомономерной смеси

Fig. 1. Initial rate of copolymerization of MMA-AN as a function of comonomer composition in the presence MC: 1 – FC, 2 – DDCI, 3 – TCI, 4 – in the absence MC. $T_{\text{pl}}, ^\circ\text{C}$: 60(a), 50(b). Where M_1 – content of methyl methacrylate in the comonomer composition

На рис. 2 представлены зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров.

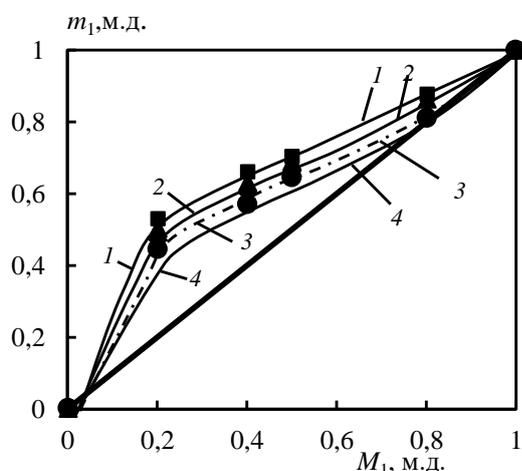


Рис. 2. Зависимость мольных долей MMA (m_1) в сополимере MMA-АН от его содержания в исходной смеси (M_1). $[PB]=[MK]=1 \times 10^{-3}$ моль/л. $T_{\text{пм}}=60$ °С. МК: ФЦ (1), ДДЦЖ (2), ТЦЖ (4). Пунктирная линия – сополимеризация в присутствии ПБ (3)

Fig. 2. Molar fraction of MMA (m_1) in copolymer MMA-AN as a function its composition in initial mixture (M_1).

$[PB]=[MC]=1 \times 10^{-3}$ mol/l. $T_{\text{pm}}=60$ °C. МК: FC (1), DDCI (2), TCI (4). Dash line – copolymerization in the presence of PB (3)

В случае систем ФЦ – ПБ (рис. 2, кр. 1) и ДДЦЖ – ПБ (рис. 2, кр. 2) во всем диапазоне составов мономерных смесей образуются сополимеры, обогащенные метилметакрилатными звеньями. В случае сополимеризации в присутствии системы ТЦЖ – ПБ, как и в чисто радикальной сополимеризации (инициатор ПБ), при содержании MMA $> 0,8$ м.д. образуются сополимеры азеотропного состава (рис. 2, кр. 3,4).

Рассчитанные значения констант сополимеризации приведены в табл. 1.

Следует иметь в виду, что в присутствии МК макромолекулы формируются как по реакции свободно-радикального роста, так и по реакциям координационного роста на активных центрах, которые формируются с участием каждого мономера, и которые могут различаться по своим кинетическим характеристикам, как это показано в [8]. Это, несомненно, в нашем случае отражается на составе сополимеров. Соответственно определенные из представленных диаграмм состава константы сополимеризации являются эффективными, что обуславливает их зависимость от условий сополимеризации. Известно [28], что в радикальной сополимеризации активность MMA выше активности АН.

Присутствие МК в составе иницирующей системы приводит к еще большему увеличению относительной активности MMA в присутствии ФЦ и ДДЦЖ, и увеличению относительной активности АН в присутствии ТЦЖ при 60 °С. Так же, как и в других описанных системах сополимеризации MMA со стиролом [12], MMA с *n*-бутилметакрилатом [14, 15] обнаруживается влияние температуры процесса на значения r_1 и r_2 . Например, в случае ДДЦЖ при уменьшении температуры значения r_1 уменьшаются, а значения r_2 увеличиваются. В случае ТЦЖ наблюдается обратное. Это не характерно для процессов свободно-радикальной сополимеризации. Напротив, в радикально-координационной полимеризации MMA или Ст в присутствии металлоценов в интервале температур 55–60 °С кинетические кривые расхода мономера изменяются существенным образом [10].

Таблица 1

Относительные активности MMA (r_1) и АН (r_2) при сополимеризации в присутствии систем МК–ПБ.

Условия сополимеризации: $[PB] = [MK]=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; конверсия 5%

Table 1. Reactivity ratios of MMA (r_1) and AN (r_2) in copolymerization in the presence of systems МК-PB. Copolymerization conditions: $[PB] = [MC]=1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; conversion 5%

МК – ПБ	$T_{\text{пм}},$ °С	r_1	r_2	$r_1 r_2$
ФЦ – ПБ	60	$1,55 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,02$	0,12
	50	$1,30 \pm 0,04$	$0,05 \pm 0,01$	0,07
ДДЦЖ – ПБ	60	$1,36 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,01$	0,08
	50	$1,09 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,02$	0,15
ТЦЖ – ПБ	60	$1,08 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,02$	0,16
	50	$1,14 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,01$	0,06
ПБ	60	$1,11 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,01$	0,15
	50	$1,11 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,01$	0,15

По данным ЯМР-спектроскопии сополимеров определены триадные последовательности звеньев согласно работам [20, 21]. На рис. 3 представлен ^1H ЯМР спектр сополимеров MMA-АН, полученных при разном соотношении мономеров.

Авторы работ [20, 21] изучали двумерный спектр HSQC. Такой 2D ЯМР спектр дает возможность сравнивать сигналы спектра ^1H ЯМР с сигналами спектра ^{13}C ЯМР и приписать сигналы метиновых протонов и сигналы протонов α -метиловых групп составным последовательностям триад мономерных звеньев. Область сигналов 3,8–3,5 м. д. в протонных спектрах относится к метоксильной группе метилметакрилатных фрагментов. Область

сигналов 3,2-2,3 м.д. протонов метиновых групп относятся к акрилонитрильным (А) центрированным триадам. Три А-центрированные триады (где 1 – метилметакрилат, 2 – акрилонитрил) можно приписать следующим кросс-пикам: 222: (30,0/3,20–28,5/3,00 м. д.); 221: (25,7/2,98–24,7/2,71 м. д.); 121: (23,5/2,70–21,0/2,30 м. д.). Сигналы протонов метиловых групп располагаются в области 2,3-1,6 м. д., и перекрываются различными типами конфигураций и составными последовательностями. Для протонов α-метиловой группы (1,5-0,75 м. д.) сигналы также перекрываются с различными видами составных и конфигурационных последовательностей, но сигналы более различимы и относятся к метилметакрилатным (М) центрированным триадам. Три М-центрированные триады можно приписать следующим кросс-пикам: 111: (17,0/1,00–16,0/0,75 м. д.); 112: (19,5/1,27–17,5/1,05 м. д.); 212: (21,5/1,50–23,0/1,30 м. д.). В нашей работе в спектрах ¹H ЯМР сополимеров MMA-АН сигналы метиновой,

α-метиловой группы хорошо видны (рис. 3) и были определены триадные последовательности звеньев (табл. 2).

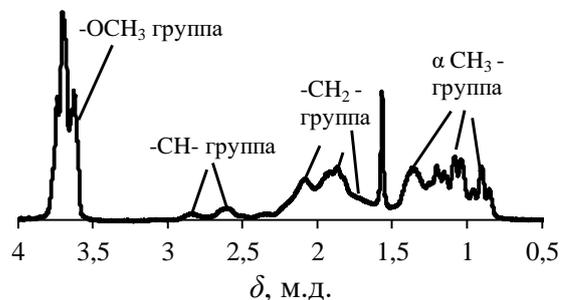


Рис. 3. ¹H ЯМР спектр сополимера MMA-АН, полученный при мольном соотношении M₁:M₂ (%): 50:50. Иницирующая система: [ПБ] = [ФЦ]=1·10⁻³ моль/л, T_{пм}=60 °C
 Fig. 3. ¹H NMR spectrum of MMA-AN copolymer obtained in molar ratio M₁:M₂ (%):50:50. Initiating system: [PB] = [FC]=1·10⁻³ mol/l, T_{pm}=60 °C

Таблица 2

Диад-триадный состав (в мольных долях F) в сополимерах MMA-АН, полученных в присутствии МК-ПБ. Условия сополимеризации: [ПБ] = [МК]=1·10⁻³ моль/л, T_{пм} =60 °C, конверсия 5 %
 Table 2. Dyad-triad composition (in molar fraction F) in copolymers MMA-AN obtained in the presence of МК-PB. Copolymerization conditions: [PB] = [MC]=1·10⁻³ mol/l; T_{pm}=60 °C, conversion 5%

M ₁	M ₂	F ₁₁₁	F ₁₁₂	F ₂₁₂	F ₁₂₁	F ₂₂₁	F ₂₂₂	F ₁₂	F ₁₁	F ₂₂
Система ФЦ-ПБ										
20	80	0,07	0,26	0,40	0,09	0,13	0,05	0,68	0,20	0,12
40	60	0,23	0,32	0,26	0,11	0,08	0,00	0,60	0,36	0,04
50	50	0,31	0,34	0,17	0,14	0,04	0,00	0,50	0,48	0,02
80	20	0,60	0,25	0,08	0,06	0,01	0,00	0,26	0,73	0,01
Система ДДЦЖ-ПБ										
20	80	0,07	0,27	0,39	0,09	0,12	0,06	0,67	0,21	0,12
40	60	0,22	0,28	0,30	0,10	0,08	0,02	0,58	0,36	0,06
50	50	0,27	0,32	0,24	0,10	0,05	0,02	0,52	0,43	0,05
80	20	0,57	0,22	0,12	0,08	0,01	0,00	0,31	0,68	0,01
Система ТЦЖ-ПБ										
20	80	0,06	0,24	0,35	0,11	0,15	0,09	0,65	0,18	0,17
40	60	0,18	0,30	0,27	0,12	0,09	0,04	0,58	0,33	0,09
50	50	0,21	0,35	0,23	0,13	0,03	0,03	0,56	0,39	0,05
80	20	0,49	0,21	0,13	0,06	0,01	0,00	0,39	0,60	0,01
Система ПБ										
20	80	0,05	0,26	0,40	0,15	0,10	0,04	0,73	0,18	0,09
40	60	0,20	0,29	0,29	0,17	0,05	0,00	0,62	0,35	0,03
50	50	0,24	0,34	0,21	0,18	0,03	0,00	0,57	0,41	0,02
80	20	0,55	0,23	0,13	0,09	0,00	0,00	0,33	0,67	0,00

Как общий вывод из данных табл. 2 отметим, что в присутствии МК в сополимерах уменьшается содержание гомотриад АН-звеньев, причем наибольшая разница приходится на сополимеры, полученные из мономерных смесей с большим содержанием АН. Содержание гомотриад MMA-зв-

ньев в присутствии ФЦ и ДДЦЖ, напротив, увеличивается, а в присутствии ТЦЖ уменьшается незначительно.

В табл. 2 представлен диадный состав сополимеров MMA и АН, который был рассчитан согласно формулам (1-3) с использованием данных по триадному составу.

$$F_{11} = F_{111} + F_{112}/2 \quad (1)$$

$$F_{22} = F_{222} + F_{221}/2 \quad (2)$$

$$F_{12} = 1 - F_{11} - F_{22} \quad (3)$$

В диадном составе (табл. 2), как и в триадном проявляется тенденция к увеличению вероятности образования диад ММА-звеньев в случае ФЦ и ДДЦЖ, а также уменьшение вероятности присоединения АН к растущим цепям с концевым ММА-звеном, даже при большом содержании АН в мономерной смеси. Изменение в диадном и триадном составе сополимеров в присутствии МК в общем отвечают изменению эффективных констант сополимеризации.

В табл. 3 приведены данные по стереоизомерии метилметакрилатных блоков в сополимерах ММА – АН.

Таблица 3

Стереорегулярность ММА-триад в сополимерах ММА:АН, полученных из мономерных смесей состава 80:20 мол. % в присутствии систем МК–ПБ: Условия сополимеризации: [ПБ] = [МК]=1·10⁻³ моль/л, конверсия 5%

Table 3. Stereoregularity of MMA-triad in copolymers MMA-AN obtained from monomer mixtures of composition 80:20 mol. % in the presence of system МК-РВ. Copolymerization conditions: [PB] = [MC]=1·10⁻³ mol/l; conversion is 5%

МК	T _{пм} , °С	Содержание триад ММА-звеньев, %			Относительный прирост, %		
		s-	h-	i-	s-	h-	i-
ФЦ	60	61,3	33,3	5,4	9,5	-19,8	116,0
	50	62,6	34,4	3,0	11,8	-17,1	20,0
ДДЦЖ	60	58,5	37,2	4,3	4,5	-10,4	72,0
	50	62,0	32,5	5,5	10,7	-21,7	120,0
ТЦЖ	60	61,8	33,0	5,2	10,4	-20,5	108,0
	50	60,1	35,0	4,9	7,3	-15,7	96,0
-	60	56,0	41,5	2,5	-	-	-

ЛИТЕРАТУРА

1. Сигаева Н.Н., Фризен А.К., Насибуллин И.И., Ермолаев Н.Л., Колесов С.В. Металлоценовый катализ в комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата. *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 4. С. 491–498.
2. Сигаева Н.Н., Фризен А.К., Насибуллин И.И., Ермолаев Н.Л., Колесов С.В. Особенности инициирования комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии металлоценов. *Высокомолек. соед. Б*. 2012. Т. 54. № 4. С. 597–604.
3. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene. *Eur. Polym. J.* 2001. V. 37. N 9. P.1801-1812. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00038-6.
4. Friesen A.K., Ulitin N.V., Khursan S.L., Shiyan D.A., Tereshchenko K.A., Kolesov S.V. The quantum-chemical analysis of mechanism of radical-initiated polymerization of styrene in the presence of ferrocene. *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 374-376. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.07.018.

Видно, что образцы сополимеров, полученных в присутствии систем МК – ПБ, характеризуются повышенным содержанием синдио- и изотактических структур и пониженным содержанием гетеротактических структур, по сравнению с сополимерами, полученными в присутствии только ПБ. При этом, несмотря на небольшие численные значения прироста изотактических триад, относительное увеличение их содержания весьма значительно. Этот факт является подтверждением синтеза макромолекул на формирующихся в присутствии МК координационных активных центрах.

ВЫВОДЫ

Таким образом, при радикально инициированной сополимеризации метилметакрилата и акрилонитрила в присутствии исследованных МК за счет вклада координационного роста цепей наблюдаются: изменения зависимостей начальной скорости процесса и состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров; изменение значений констант сополимеризации; влияние вида комплекса железа и температуры процесса на относительные активности мономеров, внутримолекулярное распределение звеньев в сополимере и стереоизомерию последовательностей ММА-звеньев по сравнению со свободно-радикальной сополимеризацией.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

This work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 19-33-90095.

REFERENCES

1. 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. *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. N 4. P. 470-476. DOI: 10.1134/S0023158412040118.
2. 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. *Polym. Sci. B*. 2012. V. 54. N 3 – 4. P. 197-204. DOI: 10.1134/S1560090412040057.
3. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene. *Eur. Polym. J.* 2001. V. 37. N 9. P.1801-1812. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00038-6.
4. Friesen A.K., Ulitin N.V., Khursan S.L., Shiyan D.A., Tereshchenko K.A., Kolesov S.V. The quantum-chemical analysis of mechanism of radical-initiated polymerization of styrene in the presence of ferrocene. *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 374-376. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.07.018.

5. Фризен А.К., Хурсан С.Л., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Исследование радикальной полимеризации стирола в присутствии ферроцена. *Хим. физика*. 2011. Т. 30. № 1. С. 74–81.
6. Фризен А.К., Хурсан С.Л., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Квантовохимическое исследование механизма образования центров полимеризации стирола при иницировании системой "ферроцен-пероксид бензоила". *Хим. физика*. 2009. Т. 28. № 8. С. 87–91.
7. Шиян Д.А., Терещенко К.А., Улитин Н.В., Тахавудинова А.В., Колесов С.В. Анализ скоростей отверждения клеевых композиций на основе метилметакрилата или стирола и макроинициаторов, полученных радикально иницируемой полимеризацией с участием металлоценов. *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. № 4. С. 23–28.
8. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K., Shiyan D.A., Takhautdinova A.V., Kolesov S.V., Khursan S.L. Modeling of elementary reactions and kinetics of radical-initiated methyl methacrylate polymerization in the presence of ferrocene. *Int. J. Chem. Kinet.* 2018. V. 50. P. 742-756. DOI: 10.1002/kin.21209.
9. Улитин Н.В., Терещенко К.А., Фризен А.К., Буракова А.О., Колесов С.В., Шиян Д.А., Темникова Н.Е. Кинетическая схема и кинетические константы процесса синтеза полиметилметакрилата, протекающего по радикально-координационному механизму. *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 2. С. 133-144. DOI: 10.7868/S0453881117020150.
10. 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 металлоценов. *Усп. современ. естествозн.* 2016. № 3. С. 33-38.
11. Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Радикальная сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов. *Журн. приклад. химии*. Т. 78. № 2. С. 297-300.
12. Сигаева Н.Н., Спирихин Л.В., Галимуллин Р.Р., Глухов Е.А., Колесов С.В. Соплимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии циклопентадиенильных комплексов железа, титана и марганца. *Высокомолек. соед. Б*. 2019. Т. 61. № 3. С. 163-171. DOI:10.1134/S2308113919020104.
13. Al-Majida A.M., Shamsana W.S., Al-Odayna A.B.M., FadyNahrab F., TaiebAouaka T., Nolan S.P. 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. N 1. P. 167-176. DOI: 10.1080/15685551.2016.1231049.
14. Сигаева Н.Н., Галимуллин Р.Р., Глухов Е.А., Спирихин Л.В., Колесов С.В. Металлокомплексы железа как катализаторы радикально иницируемой гомо- и сополимеризации метакрилатов. *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 3. С. 298-307. DOI: 10.1134/S0453881119030146.
15. Галимуллин Р.Р., Сигаева Н.Н., Глухов Е.А., Спирихин Л.В., Колесов С.В. Радикально иницируемая (со)полимеризация метакрилатов в присутствии металлокомплексов железа. *Журн. приклад. химии*. 2019. Т. 92. № 9. С. 1140-1149. DOI: 10.1134/S0044461819090068.
16. Глухов Е.А., Баженова И.Р., Спирихин Л.В., Крайкин В.А., Мустафин А.Г., Монаков Ю.Б. Синтез и микроструктура (со)полимеров изопрена со стиролом, полученных на иницирующей системе "пероксидбензоила - ферроцен". *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2011. № 2. С. 14-18.
5. Friesen A.K., Khursan S.L., Kolesov S.V., Monakov Yu.B. A study of the radical polymerization of styrene in the presence of ferrocene. *Russ. J. Phys. Chem.* 2011. B. V. 5. N 1. P. 131-138. DOI:10.1134/S1990793111010040.
6. Friesen A.K., Khursan S.L., Kolesov S.V., Monakov Yu.B. A Quantum-chemical study of the mechanism of formation of styrenepolymerization centers under initiation by the ferrocene-benzoylperoxide system. *Russ. J. Phys. Chem.* 2009. B. V. 3. N 4. P. 674-678. DOI: 10.1134/S1990793109040277.
7. Shiyan D.A., Tereshchenko K.A., Ulitin N.V., Takhautdinova A.V., Kolesov S.V. Analysis of Curing Rates of Adhesive Compositions Based on Methyl Methacrylate or Styrene and Macroinitiators, Obtained by Radically Initiated Polymerization with the Participation of Metallocenes. *Polym. Sci. D*. 2018. V. 11. N 4. P. 387-392. DOI: 10.1134/S1995421218040202.
8. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K., Shiyan D.A., Takhautdinova A.V., Kolesov S.V., Khursan S.L. Modeling of elementary reactions and kinetics of radical-initiated methyl methacrylate polymerization in the presence of ferrocene. *Int. J. Chem. Kinet.* 2018. V. 50. P. 742-756. DOI: 10.1002/kin.21209.
9. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K., Burakova A.O., Kolesov S.V., Shiyan D.A., Temnikova N.E. Kinetic scheme and rate constants for methyl methacrylate synthesis occurring via the radical-coordination mechanism. *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. N 2. P. 122-132. DOI: 10.1134/S0023158417020136.
10. Kolesov S.V., Sigaeva N.N., Glukhov E.A., Nasibullin I.I., Friesen A.K. Two directions of chain propagation in methyl methacrylate and styrene polymerization in the presence of metallocenes. *Usp. Sovremen. Estestvozn.* 2016. N 3. P. 33-38 (in Russian).
11. Yumagulova R.Kh., Kolesov S.V., Monakov Yu.B. Radical copolymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of metallocenes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. V. 78. N 2. P. 291-294. DOI: 10.1007/s11167-005-0277-0.
12. Sigaeva N.N., Spirikhin L.V., Galimullin R.R., Glukhov E.A., Kolesov S.V. Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in Presence of Cyclopentadienyl Complexes of Iron, Titanium, and Manganese. *Polym. Sci. B*. 2019. V. 61. N 3. P. 231-239. DOI: 10.1134/S1560090419020106.
13. Al-Majida A.M., Shamsana W.S., Al-Odayna A.B.M., FadyNahrab F., TaiebAouaka T., Nolan S.P. 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 Polymers*. 2016. V. 20. N 1. P. 167-176. DOI: 10.1080/15685551.2016.1231049.
14. Sigaeva N.N., Galimullin R.R., Glukhov E.A., Spirikhin L.V., Kolesov S.V. Iron Metal Complexes as Catalysts for the Radical-Initiated Homo- and Copolymerization of Methacrylates. *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. N 3. P. 281-289. DOI: 10.1134/S0023158419030133.
15. Galimullin R.R., Sigaeva N.N., Glukhov E.A., Spirikhin L.V., Kolesov S.V. Radical-Initiated (Co)polymerization of Methacrylates in the Presence of Organometallic Iron Complexes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 9. P. 1223-1231. DOI: 10.1134/S1070427219090064.
16. Glukhov E.A., Bazhenova I.R., Spirikhin L.V., Kraikin V.A., Mustafin A.G., Monakov Yu.B. Synthesis and microstructure (co)polymers isoprene with styrene obtained on the initiating system «Peroxide benzoyl – Ferrocene». *Promyshl. Pr-vo Ispolz. Elastomerov*. 2011. N 2. P. 14-18 (in Russian).

17. Павловская М.В., Котлова Е.С., Гришин Д.Ф. Синтез поливинилхлорида и его сополимеров с участием биядерного комплекса железа. *Пластич. массы*. 2012. № 11. С. 12-16.
18. Гришин Д.Ф., Павловская М.В., Сазонова Е.В. Синтез поливинилхлорида и сополимеров на его основе в присутствии карбонильных комплексов железа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 56-63.
19. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука. 1974. 244 с.
20. Brar A.S., Dutta K., Hekmatyar S.K. Stereochemical and compositional assignment of acrylonitrile/methyl methacrylate copolymers by DEPT and inverse HECTOR NMR spectroscopy. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1998. V. 36. P. 1081-1092. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(199805)36:7<1081: AID-POLA7>3.0.CO;2-5.
21. Brar A.S., Goyal A.K., Hooda S. Two-dimensional NMR studies of acrylate copolymers. *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. N 3. P. 389-415. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-06-01.
22. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия. 1978. 320 с.
23. Насибуллин И.И., Сафиуллин Р.Л., Сигаева Н.Н., Якупова Л.Р., Колесов С.В. Влияние металлоценов на распад пероксида бензоила. *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. № 1. С. 77-81. DOI: 10.7868/S0453881114060124
24. Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Кузнецов С.И., Муслухов Р.Р., Монаков Ю.Б. Радиальная полимеризация метилметакрилата в присутствии пероксидного инициатора, ферроцена и цирконоцендихлорида. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 62-65.
25. Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б. Тройная иницирующая система для радикальной полимеризации метилметакрилата. *Высокомолек. соед. Б*. 2006. Т. 48. № 6. С. 1014-1018.
26. Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Парфенова Л.В., Джемилев У.М., Монаков Ю.Б. Влияние дидициклопентадиен- и диинденцирконоцендихлоридов на радикальную полимеризацию метилметакрилата. *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 7. С. 1101-1107.
27. Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б. N,N-диметил-п-(метилферроценил)амин – бифункциональный компонент иницирующих систем радикальной полимеризации метилметакрилата. *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 5. С. 741-746.
28. Lewis F.M., Mayo E.R., Hulse W.F. Copolymerization. II. The Copolymerization of Acrylonitrile, Methyl Methacrylate, Styrene and Vinylidene Chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 1945. V. 67. P. 1701-1705. DOI: 10.1021/ja01226a025.
17. Pavlovskaya M.V., Kotlova E.S., Grishin D.F. Synthesis of polyvinylchloride and its copolymers with participation binuclear of iron complex. *Plast. Massy*. 2012. N 11. P. 12-16 (in Russian).
18. Grishin D.F., Pavlovskaya M.V., Sazonova E.V. Synthesis polyvinylchloride and copolymers based on it in the presence of carbonyl iron complexes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 8. P. 56-63 (in Russian).
19. Gladyshev G.P., Popov V.A. Radical Polymerization at High Degrees of Polymerization. М.: Наука. 1974. 244 p. (in Russian).
20. Brar A.S., Dutta K., Hekmatyar S.K. Stereochemical and compositional assignment of acrylonitrile/methyl methacrylate copolymers by DEPT and inverse HECTOR NMR spectroscopy. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1998. V. 36. P. 1081-1092. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(199805)36:7<1081: AID-POLA7>3.0.CO;2-5.
21. Brar A.S., Goyal A.K., Hooda S. Two-dimensional NMR studies of acrylate copolymers. *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. N 3. P. 389-415. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-06-01.
22. Berlin A.A., Wolfson S.A., Enikolopyan N.S. Kinetics of polymerization process. М.: Khimiya. 1978. 320 p. (in Russian).
23. Nasibullin I.I., Safiullin R.L., Sigaeva N.N., Yakupova L.R., Kolesov S.V. Effect of metallocenes on benzoyl peroxide decomposition. *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. N 1. P. 71-75. DOI: 10.1134/S0023158414060123.
24. Islamova R.M., Puzin Yu.I., Kuznetsov S.I., Muslukhov R.R., Monakov Yu.B. Radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a peroxide initiator, ferrocene and zirconocendichloride. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50. N 2. P. 62-65 (in Russian).
25. Islamova R.M., Puzin Yu.I., Fatykhov A.A., Monakov Yu.B. A Ternary Initiating System for Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Polym. Sci. B*. 2006. V. 48. N 5-6. P. 130-133. DOI: 10.1134/S156009040605006X.
26. Islamova R.M., Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Fatykhov A.A., Parfenova L.V., Dzhemilev U.M., Monakov Yu.B. Effect of Dicyclopentadiene- and Diindenezirconocene Dichlorides on Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Polym. Sci. A*. 2006. V. 48. N 7. P. 712-716. DOI: 10.1134/S0965545X06070078.
27. Zaikina A.V., Yarmukhamedova E.I., Puzin Yu.I., Fatykhov A.A., Monakov Yu.B. N,N-Dimethyl-N-(methylferrocenyl)amine as a Bifunctional Component of Initiating Systems for Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Polym. Sci. A*. 2006. V. 48. N 5. P. 457-461. DOI: 10.1134/S0965545X06050014.
28. Lewis F.M., Mayo E.R., Hulse W.F. Copolymerization. II. The Copolymerization of Acrylonitrile, Methyl Methacrylate, Styrene and Vinylidene Chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 1945. V. 67. P. 1701-1705. DOI: 10.1021/ja01226a025.

Поступила в редакцию 21.09.2020
Принята к опубликованию 18.01.2021

Received 21.09.2020
Accepted 18.01.2021