

УДК 541(64+515):542.952

ОКСИТРИАЗЕНЫ КАК РЕГУЛЯТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ¹

© 2001 г. Д. Ф. Гришин, М. В. Павловская, Л. Л. Семенычева

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.
Принята в печать 29.05.2001 г.

При радикальной полимеризации акриловых мономеров в присутствии 1-*трет*-бутил-3-фенил-1-окситриазена в интервале 50–65°C наблюдается уменьшение гель-эффекта, а также рост значений ММ и смещение с увеличением конверсии унимодальных кривых ММР образующихся полимеров в область более высоких ММ, что свидетельствует в пользу осуществления полимеризации по механизму “псевдоживых” цепей.

ВВЕДЕНИЕ

В центре внимания многих исследователей, начиная с 1980-х годов, находится новая область полимеризационных процессов – “псевдоживая” радикальная полимеризация. При проведении полимеризации по механизму “псевдоживых” цепей используют нетрадиционный класс инициаторов-иниферторов, которые позволяют осуществлять контролируемый синтез полимеров [1–4]. Распадаясь с образованием активного и стабильного радикалов, эти соединения одновременно способны зараждать полимерную цепь и контролировать ее рост в течение всего синтеза.

Большинство известных иниферторов активно работают при относительно высоких температурах (100–150°C), что существенно ограничивает их практическую значимость и область возможного применения [1–4].

Несомненный интерес представляет разработка новых эффективных регулирующих добавок, способных обеспечить инициирование и управление ростом полимерной цепи в сравнительно мягких температурных условиях (50–70°C), которые

обычно реализуются при крупномасштабном производстве полимеров.

Для решения этой проблемы нами предложено использовать 1-*трет*-бутил-3-фенил-1-окситриазен (**БФТ**) как инифертер нового типа для проведения контролируемой радикальной полимеризации ММА, бутилакрилата (**БА**) и бутилметакрилата (**БМА**). Как известно [5], окситриазены в присутствии окислителей способны генерировать углерод-центрированные радикалы, а также нитрозосоединения, которые могут взаимодействовать с растущими радикалами с образованием стабильных нитроксильных спин-аддуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

БФТ синтезировали по методике [6]. ДАК, дигидропероксидкарбонат (**ДПК**) и пероксид бензоила, использованные в качестве инициаторов, а также мономеры и растворители, очищали по стандартным методикам. Кинетику полимеризации изучали весовым, калориметрическим [7], а на начальных участках – дилатометрическим [8] методами. ММ полимеров определяли вискозиметрически [9], а также методом ГПХ на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10⁵, 3 × 10⁴, 10⁴, 10³ и 250 Å (“Waters”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 (“Waters”).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33346).

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты [10].

Энергетические характеристики радикалов и аллоксиаминов рассчитывали по теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP при полной оптимизации молекулярной геометрии в базисе 6-31G. Энергию разрыва связи оценивали как разность полных энергий аллоксиаминов и энергии исходных реагентов (макрорадикалов и нитроксильов) в равновесной конфигурации молекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании ДПК как инициатора введение в полимеризат каталитических добавок окситриазена приводит к существенному влиянию на кинетику полимеризации MMA, БМА, БА: автоускорение уменьшается и смешается в область более высоких конверсий (рис. 1). Вид кинетической кривой и диапазон концентраций окситриазена, заметно подавляющий автоускорение, зависят от строения исходного мономера и соответственно растущего макрорадикала. Так, в случае MMA и БМА этот эффект проявляется при концентрации БФТ более 0.05 мол. % (рис. 1а, кривые 5, 6; рис. 1б, кривые 2, 3), а для БА заметное уменьшение гель-эффекта имеет место, когда количество окситриазена в реакционной смеси более 0.1 мол. % (рис. 1в, кривые 3–5). При этом, согласно дилатометрическим данным, начальная скорость полимеризации MMA и БМА уменьшается незначительно в сравнении с процессом без окситриазена (табл. 1, опыты 1–12). Для БА уменьшается начальная скорость с повышением содержания БФТ (табл. 1, опыты 13–17). Кроме того, в отличие от обычного радикального процесса, в начале полимеризации БА в присутствии окситриазена наблюдается период индукции, увеличивающийся с ростом концентрации добавки (табл. 1, опыты 14–16).

Как следует из полученных данных (рис. 1), дифференциальные кинетические кривые полимеризации имеют сложный вид, что, вероятно, связано с одновременным протеканием в системе нескольких процессов: распада инициатора, окисления окситриазена и участия продуктов реакции в стадии роста полимерной цепи. Естественно из-за протекания в системе нескольких процессов при введении в полимеризат некоторого количества БФТ после первоначального увеличения скорости по-

лимеризации в дальнейшем происходит ее некоторое понижение, и процесс выходит на стационарный уровень.

Более полную информацию о механизме роста полимерной цепи дает исследование молекулярно-массовых характеристик полимерных продуктов, полученных по вискозиметрическим и ГПХ данным. Как видно из рис. 2 четко выраженное увеличение ММ в момент гель-эффекта для ПММА и ПБМА, синтезированного в присутствии ДПК (рис. 2, кривые 1), не проявляется при введении в реакционную массу БФТ: среднечисленная и средневязкостная ММ в присутствии окситриазена линейно возрастают с увеличением конверсии (рис. 2, кривые 2, 3). При этом значение ММ ниже, чем у полимеров, полученных без добавки. Детальное изучение ММ полимера БА ограничено низкой растворимостью полимеров из-за образования сшивки при конверсии более 40%. (При полимеризации БА без добавки окситриазена, сшитый полимер получается уже при 20%-ном превращении мономера). Кривые ММР образцов ПММА и ПБМА (рис. 3), синтезированных в присутствии БФТ, являются унимодальными и смещаются в область более высоких ММ с увеличением конверсии.

Коэффициент полидисперсности для ПММА и ПБМА незначительно изменяется в ходе процесса, в отличие от образцов, синтезированных при использовании ДПК в качестве инициатора без добавок окситриазена (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о том, что число растущих цепей остается постоянным в процессе полимеризации и увеличивается лишь их длина. Такие закономерности роста ММ характерны для полимеризации по механизму "псевдоживых" цепей.

Тот факт, что в исследуемой системе с ростом конверсии коэффициент полидисперсности не увеличивается, хорошо согласуется с описанным выше отсутствием гель-эффекта при глубоких степенях превращения. Уменьшение гель-эффекта при полимеризации MMA, БА и БМА, возрастание значений ММ и смещение унимодальных кривых ММР образующихся ПММА и ПБМА в область более высоких ММ с повышением конверсии, свидетельствуют о протекании процесса по механизму "псевдоживых" цепей. Установленные ранее аналогичные закономерности роста цепи при полимеризации MMA в присутствии нитронов и нитрозосоединений [11–13], позволяют предположить, что в присутствии БФТ реализуется "псевдоживая" полимеризация за счет образующегося в процессе окисления БФТ 2-метил-2-нитрозопропана (МНП). Образование последнего в результате взаимодействия окситриазенов с

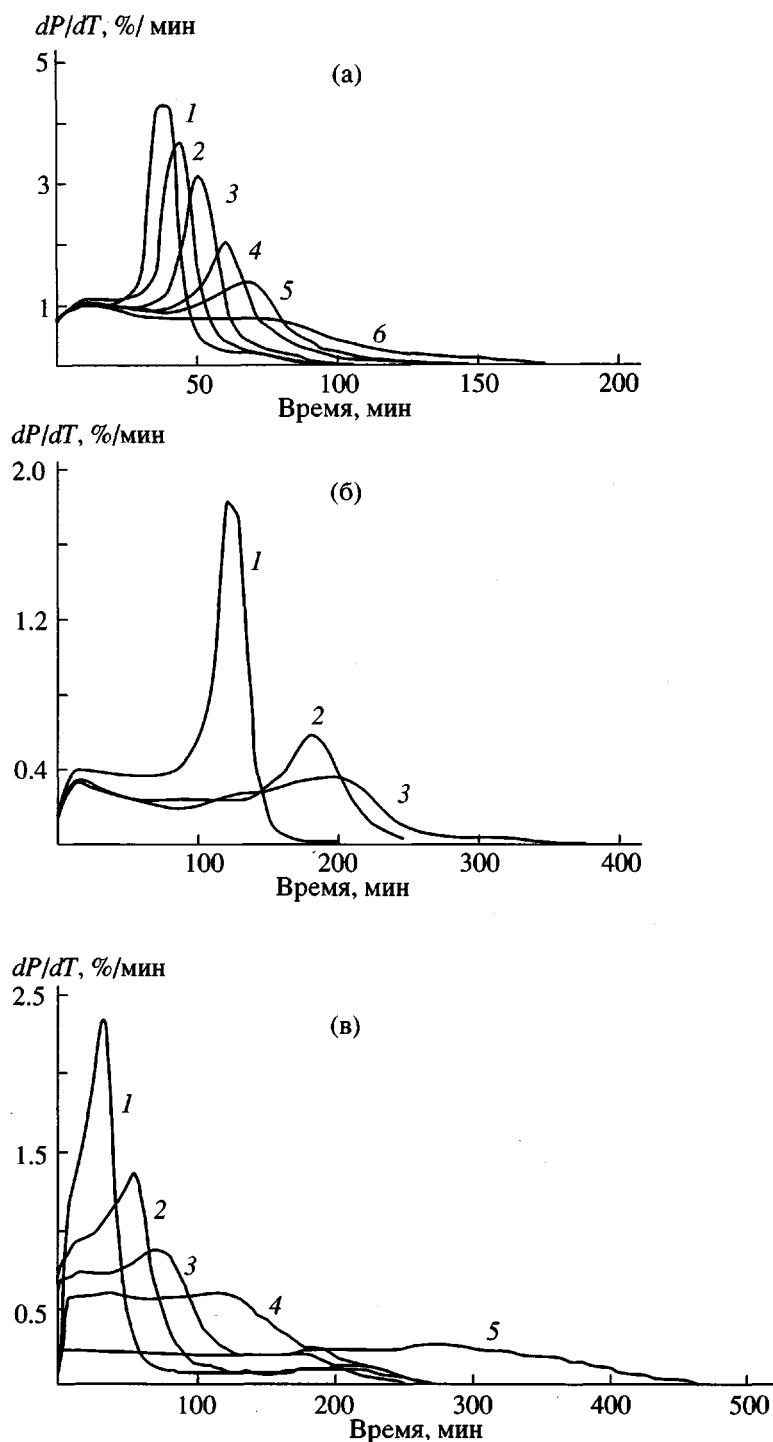


Рис. 1. Дифференциальные кривые полимеризации ММА (а), БМА (б), БА (в). $T = 338$ К, инициатор ДПК (0.1 мол. %): а: [БФТ] = 0 (1); 0.02 (2); 0.03 (3); 0.04 (4); 0.05 (5) и 0.06 мол. % (6); б: [БФТ] = 0 (1); 0.05 (2) и 0.1 мол. % (3); в: [БФТ] = 0.05 (1); 0.075 (2); 0.1 (3); 0.125 (4) и 0.25 мол. % (5).

пероксидами и другими окислителями однозначно установлено в работе [14]. Присутствие нитроксильных радикалов в полимеризате в случае MMA было зафиксировано методом ЭПР (триплет с константой расщепления на азоте $a_N = 15.6$ Э

соответствует аддукту, образующемуся при взаимодействии МНП с полиметилметакрилатным радикалом) [14, 15].

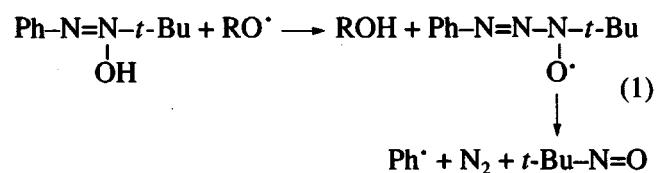
Кроме того, не исключено протекание вторичных реакций с участием аллоксильных радикалов

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации ММА, БМА, БА в присутствии БФТ и различных окислителей ($T = 323$ K)

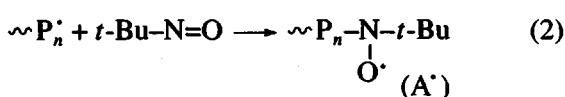
Опыт, №	Мономер	Окислитель, мол. %	Период индукции, мин	[БФТ], мол. %	Скорость полимеризации $v \times 10^4$, моль/л с
1	ММА	Без окислителя	—	0.400	<0.1
2		Ag ₂ O (0.4)	—	0.400	0.2
3		PbO ₂ (0.4)	—	0.400	0.4
4		ДПК (0.1)	—	—	5.3
5		—	—	0.060	3.5
6		—	—	0.100	3.1
7		Без окислителя*	—	—	1.2
8	БМА	—	—	0.400	1.2
9		ДПК (0.1)	—	—	4.0
10		—	—	0.050	—
11		—	—	0.075	3.2
12	БА	—	—	0.125	2.1
13		ДПК (0.1)	—	—	20
14		—	15	0.050	3.9
15		—	35	0.075	0.8
16		—	>250	0.100	0.2
17		—	>250	0.125	0.1

* В присутствии 0.1 мол. % ДАК.

пероксида и триазена, приводящих к распаду последнего также с образованием МНП по схеме

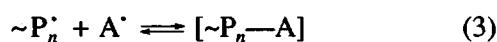


Образовавшийся в результате взаимодействия окситриазена с пероксидом МНП реагирует с полимерными (олигомерными) радикалами ($\sim \text{P}_n^\cdot$) с образованием стабильного нитроксильного радикала (A^\cdot)



В дальнейшем стабильный спин-аддукт A^\cdot взаимодействует с растущим полимерным радикалом

с образованием лабильной связи (уравнение (3)), что и обеспечивает осуществление полимеризации по “псевдоживому” механизму



Лабильность (относительная неустойчивость) указанной связи в условиях синтеза поликарлатов (50–65°C) обусловлена тем, что энергия связи в мостике $\text{R}_1-\text{O}-\text{N}<$ в нитроксильных аддуктах типа $\text{R}_1-\text{O}-\text{N}(\text{R}_3)\text{R}_2$ сильно зависит от природы радикалов, окружающих группу $>\text{N}-\text{O}-$, в частности от их пространственного строения. Так, в случае 2,2,6,2-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО), как широко известного регулятора роста полимерной цепи [1, 2], или метильного радикала, энергия этой связи составляет около 125.7 кДж/моль. Вероятно, именно поэтому ТЕМПО и его аналоги способны эффективно регулировать радикальную полимеризацию лишь при достаточно высоких температурах (100–130°C) [1, 2]. Для более объемного этильного радикала она составляет около

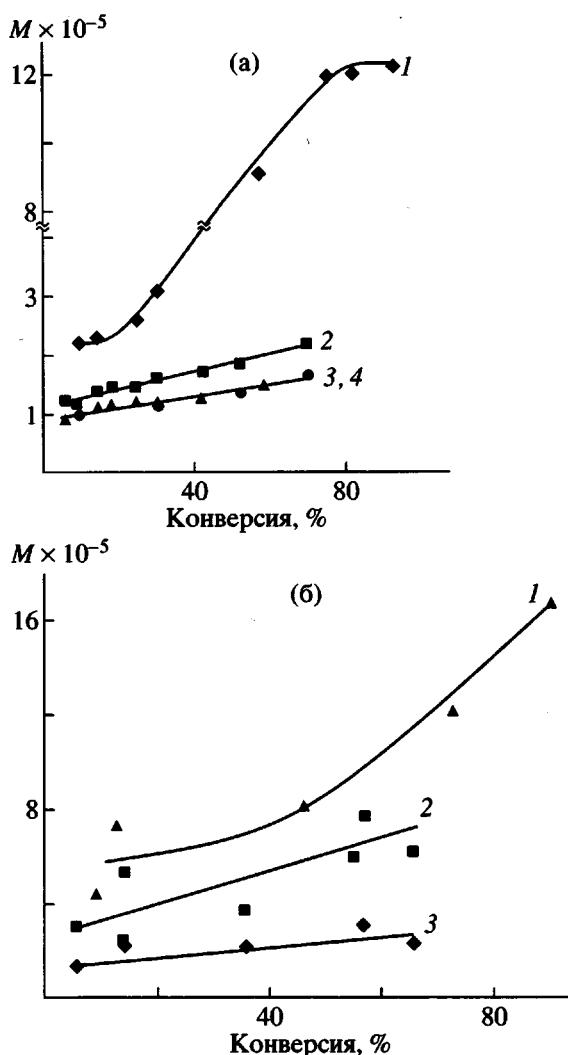


Рис. 2. Зависимость молекулярных масс ПММА (а) и ПБМА (б) от конверсии. Инициатор ДПК (0.1 мол. %), $T = 323$ К. а: [БФТ] = 0 (1); 0.06 (2, 4) и 0.1 мол. % (3); б: [БФТ] = 0 (1) и 0.075 мол. % (2, 3). Для кривых 4 (а) и 3 (б) – значения ММ по данным ГПХ.

104.7 кДж/моль, а в случае пространственно затрудненного *трет*-бутильного радикала или полиакрилатного радикала – еще меньше (около 88 кДж/моль).

При полимеризации указанных акриловых мономеров в присутствии МНП, образующегося в результате взаимодействия окситриазена с пероксидом непосредственно в полимеризационной системе, в нитроксильном аддукте $R_1-O-N(R_3)R_2$ атом азота связан с еще более объемными и пространственно затрудненными радикалами, в частности *трет*-бутильным (из МНП) и двумя поли-

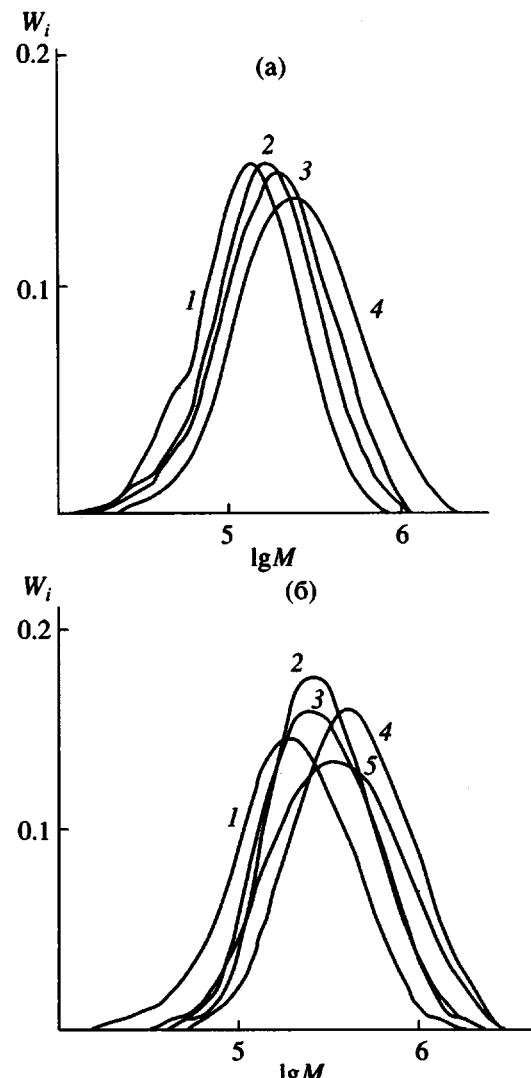
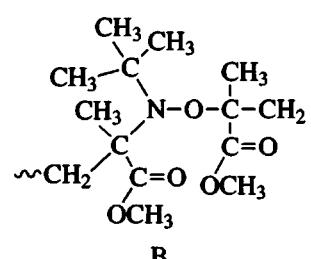


Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения ПММА (а) и ПБМА (б). Инициатор ДПК (0.1 мол. %). [БФТ] = 0.060 (а) и 0.075 мол. % (б); а: конверсия 12 (1); 31 (2); 50 (3) и 70% (4); б: конверсия 6 (1); 15 (2); 36 (3); 57 (4) и 66% (5).

акрилатными радикалами, имеющими высокомолекулярный “хвост”



В

Связь между стабильным спин-аддуктом и растворимым макрорадикалом еще более лабильна [16] и может диссоциировать на исходные радикалы

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики ПММА и ПБМА (инициатор ДПК (0.1 мол. %), $T = 323$ К)

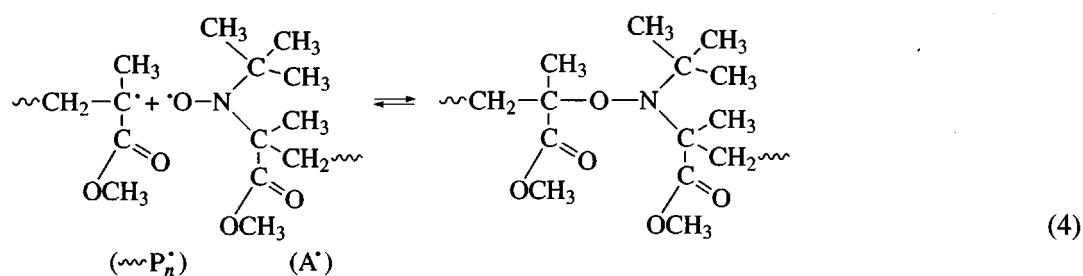
Опыт, №	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_\eta \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ПММА					
1	14	162	284	261	1.8
2	53	230	641	548	2.8
3	72	519	1488	1337	>2.9
4	12	96	148	139	1.5
5	31	117	190	177	1.6
6	50	130	218	203	1.7
7	70	170	338	222	1.8
ПБМА					
8	9	260	511	890	2.0
9	46	287	578	1060	2.0
10	86	530	1198	1936	>2.3
11	6	133	242	408	1.8
12	15	230	356	563	1.5
13	36	215	345	557	1.6
14	57	311	537	876	1.7
15	66	232	455	819	2.0

Примечание. В опытах 1–3, 8–10 – образцы синтезированы без добавок БФТ, в опытах 4–7 – в присутствии 0.06 мол. % БФТ, в опытах 12–15 – в присутствии 0.075 мол. % БФТ.

при более низких температурах, чем в случае ТЕМПО.

Более того, поскольку нитроксильный аддукт В изначально образуется в результате взаимодействия двух более объемных радикалов непосредственно в процессе синтеза полимера при 50–60°C, не ис-

ключено, что химическая связь между радикалом роста ($\sim P_n^\cdot$) и нитроксильным спин-аддуктом (A^\cdot) уже в момент образования представляет собой колебательно возбужденную молекулу (аналог radicalной пары в твердой матрице [$\sim P_n^\cdot — A^\cdot$]):



Вполне очевидно, что два объемных радикала ($\sim P_n^\cdot$ и A^\cdot), участвующих в ее образовании, по стерическим факторам не могут подойти друг к другу на расстояние, соответствующее величи-

нам ковалентных радиусов концевых атомов, поэтому образование термодинамически устойчивой связи $>N-O-R_1$ в данном случае весьма проблематично, особенно если учесть тот факт, что

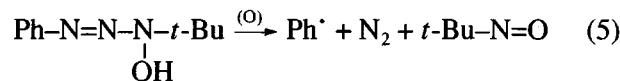
полимеризация акриловых мономеров в условиях обсуждаемого эксперимента проходит при 65°C. Если такая связь и образуется, то в указанных температурных условиях она мгновенно переходит в возбужденное состояние, какой-то момент времени существуя в виде радикальной пары, а затем либо диссоциирует на исходные частицы, либо взаимодействует с новыми молекулами мономера.

Не исключено, что в дальнейшем рост цепи происходит по ступенчатому механизму в результате последовательных актов распада концевой лабильной связи, присоединения некоторого числа мономерных звеньев (*mM*) и образования новой лабильной связи (уравнения (3), (4)).

Реализация этого механизма обеспечивает линейный рост среднечисленной ММ с повышением степени конверсии. Однако, как следует из приведенных экспериментальных данных, процесс полимеризации для MMA, BMA отличается от такого для BA: в случае BA имеет место период индукции, заметно изменяется начальная скорость при введении BFT, нужна большая концентрация окситриазена для подавления гель-эффекта и т.д.

Наблюдаемые различия в закономерностях протекания полимеризации MMA и BMA, с одной стороны, и BA, с другой, несомненно, связаны с особенностями строения растущих макрорадикалов и их реакционной способностью по отношению к нитроксильным спин-аддуктам. Так, с термодинамической точки зрения пространственно затрудненные макрорадикалы ПММА и ПБМА (третичные радикалы) образуют менее прочную, а значит, более лабильную связь с нитроксильными радикалами как регуляторами роста (реакции (3), (4)). В случае полимеризации BA связь между нитроксильным спин-аддуктом и растущим макрорадикалом ПБА (вторичный радикал) – более прочная и устойчивая к диссоциации. Как следствие, “живой” механизм в случае полимеризации BA реализуется при большей концентрации регулятора. Кроме того, известно [15], что константы скорости акцептирования вторичных и третичных радикалов спиновой ловушкой (МНП) различаются почти на порядок. Это, на наш взгляд, объясняет как возникновение большого индукционного периода при полимеризации BA, так и возможность использования более низких концентраций BFT, как регулятора роста полимерной цепи, в случае MMA и BMA.

Косвенным подтверждением логичности и корректности предлагаемого механизма инициирования и роста цепи служит тот факт, что добавки BFT практически не оказывают никакого влияния на кинетические закономерности процесса и молекулярно-массовые характеристики полимера при использовании в качестве инициатора вместо ДПК другого органического соединения – ДАК. Как известно [17], азосоединения в отличие от ацильных пероксидов не способны к окислению окситриазенов до нитрозоалканов и, следовательно, процессы образования нитроксильных радикалов как регуляторов роста не имеют места. Напротив, использование пероксида бензоила в качестве окислителя и соинициатора при полимеризации MMA приводит к результатам, аналогичным тем, которые наблюдаются в случае ДПК (рис. 1а). Так же действуют оксиды свинца и серебра, которые реагируют с BFT с образованием фенильных радикалов, инициирующих полимеризацию, и нитрозосоединения, контролирующего рост полимерной цепи [13].



Хотя и с невысокой скоростью, но такие системы все же способны инициировать полимеризацию (табл. 1). Этот факт, как и низкая предельная конверсия, наблюдавшиеся в данном случае, отчасти обусловлены плохой растворимостью оксидов металлов в мономере, а следовательно, связанной с этим гетерогенностью системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что использование BFT в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, позволяет проводить контролируемый синтез полиакрилатов (ПММА, ПБМА, ПБА) до глубоких конверсий с образованием полимеров с невысоким коэффициентом полидисперсности. При этом процесс проходит по механизму “псевдоживых” цепей.

Принципиально важным как в теоретическом, так и в практическом плане является то, что полимеризация протекает в сравнительно мягком температурном режиме (50–65°C) без автоускорения с достаточно высокой скоростью на всем протяжении процесса. Это открывает определенные перспективы использования окситриазена для контролируемого синтеза полимеров в промышленном масштабе, что выгодно отличает предложенный инифтер от ранее известных

регуляторов радикальной полимеризации (фенилазотрифенилметан, ТЕМПО и другие).

Авторы выражают искреннюю признательность А.А. Мойкину и Е.П. Смирновой за участие в проведении некоторых экспериментов. Квантовохимическая оценка энергии связи (нитроксилмакрорадикал) проведена А.Г. Разуваевым, С.К. Игнатовым и А.А. Щепаловым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Controlled Radical Polymerization // Ed. by Kr. Matyjaszewski: Oxford: Oxford Univ. Press, 1998.
2. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
3. Otsu T., Yoshida M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 2. P. 127.
4. Черникова Е.В., Покатаева З.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 221.
5. Разуваев Г.А., Абакумов Г.А., Климов Е.С., Гладышев Е.Н., Баюшкин П.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 5. С. 1128.
6. Dugar S.M., Sogani N.C. // Indian Chem. Soc. 1966. V. 43. № 4. P. 289.
7. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 932.
8. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1990. С. 218.
9. Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.
10. Moris S. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. № 9. P. 1719.
11. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
12. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
13. Grishin D.F., Semenycheva L.L., Kolyakina E.V. // Mendeleev Commun. 1999. С. 34.
14. Grishin D.F., Moikin A.A., Smirnova E.P., Pavlovskaya M.V., Semenycheva L.L. // Mendeleev Commun. 2000. С. 152.
15. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984. С. 188.
16. Гришин Д.Ф., Разуваев А.Г., Игнатов С.К., Колякина Е.В., Щепалов А.А., Павловская М.В., Семенычева Л.Л. // Высокомолек. соед. 2001. (Принята в печать).
17. Хавкинс Э.Дж.Э. Органические перекиси. Их получение и реакции. М.; Л.: Химия, 1964.

Oxytriazenes As Regulating Agents in Free-Radical Polymerization of Acrylic Monomers

D. F. Grishin, M. V. Pavlovskaya, and L. L. Semenycheva

Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—It was shown that when the free-radical polymerization of acrylic monomers is carried out in the presence of 1-*tert*-butyl-3-phenyl-1-oxytriazene in the 50–65°C range, the gel effect diminishes, the molecular mass of the produced polymers grows, and their unimodal molecular mass distribution shifts to higher molecular masses with conversion, thereby providing evidence that polymerization proceeds according to the pseudo-living chain mechanism.