

УДК 541(64+515):542.952

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК С-ФЕНИЛ-N-*трем*-БУТИЛНИТРОНА НА ПРОЦЕСС РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА И БУТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 2001 г. Е. В. Колякина, Л. Л. Семенычева, Д. Ф. Гришин

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

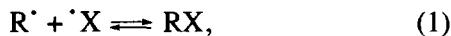
Поступила в редакцию 27.12.2000 г.

Принята в печать 17.07.2001 г.

Изучены кинетика радикальной полимеризации бутилакрилата и бутилметакрилата в присутствии С-фенил-N-*трем*-бутилнитрона при 50–65°C и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. На основании данных о вырождении гель-эффекта, линейного увеличения ММ полимеров с конверсией и данных ГПХ сделан вывод о том, что полимеризация происходит по “псевдоживому” механизму.

ВВЕДЕНИЕ

В центре внимания многих исследователей находится изучение “псевдоживой” радикальной полимеризации [1–5]. Интерес к данной проблеме обусловлен возможностью получения полимеров с контролируемой ММ и низким коэффициентом полидисперсности, блок-сополимеров и градиентных сополимеров. Для этой цели в качестве регуляторов роста полимерной цепи часто используют стабильные нитроксильные радикалы, например, 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил (**ТЕМПО**) и его аналоги [6]. Общая схема “псевдоживой” радикальной полимеризации мономеров в присутствии нитроксилов теоретически обоснована в ряде работ [7, 8]. В отличие от обычного ингибиции, обрыв цепи на нитроксильных радикалах при относительно высокой температуре (более 100°C) становится обратимым, что обуславливает “псевдоживой” механизм роста



где R^\cdot – растущий радикал, $\cdot X$ – стабильный радикал.

Подавляющее большинство известных к настоящему времени работ описывает контролиру-

емую радикальную полимеризацию в присутствии нитроксильных радикалов таких мономеров, как стирол [9] и его замещенные аналоги [10, 11], а также MMA [4], причем исключительно в высокотемпературном режиме (90–130°C).

Цель настоящей работы – проведение “псевдоживой” радикальной полимеризации бутилакрилата (**БА**) и бутилметакрилата (**БМА**), инициированной ДАК, в присутствии акцептора свободных радикалов С-фенил-N-*трем*-бутилнитрона (**ФБН**), и изучение кинетики полимеризации, а также молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров. Ранее указанное соединение было предложено нами как эффективный регулятор роста цепи при полимеризации MMA [12]. Отличительной особенностью ФБН является тот факт, что “псевдоживой” механизм полимеризации с его участием реализуется в значительно более мягким температурном режиме (50–65°C) [12, 13], чем в случае ТЕМПО и других аналогичных нитроксильных радикалов (100°C и выше).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили БА и БМА, которые очищали по стандартной методике [14]. ФБН синтезировали по методике [15]. Физико-химические константы использованных соединений соответствуют литературным данным. Контроль за кинетикой полимеризации осуществляли весовым и калориметрическим [16] методами, начальную

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

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

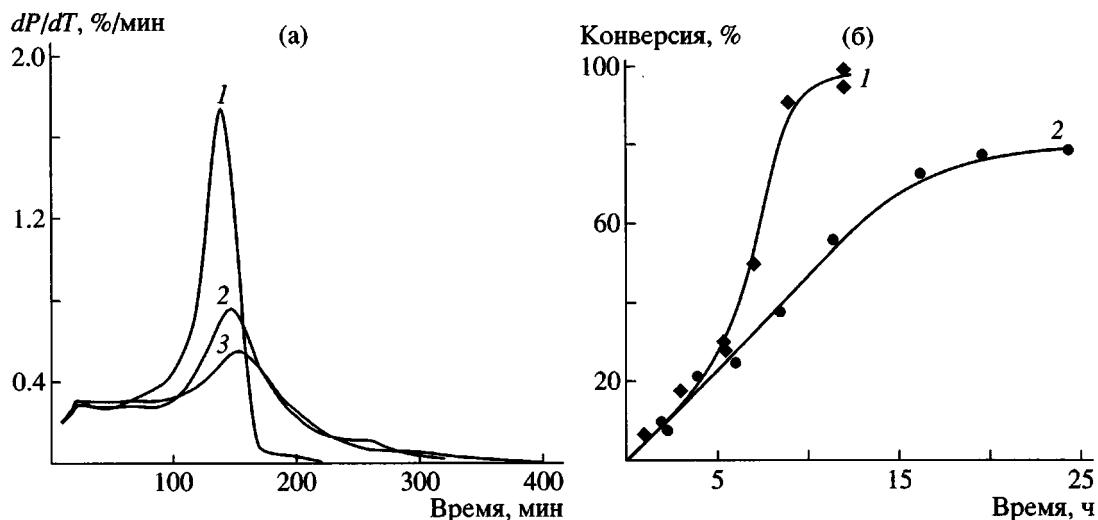


Рис. 1. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кинетические кривые полимеризации БМА в присутствии ФБН при 65 (а) и 50°C (б). Инициатор ДАК (0.1 мол. %). [ФБН] = 0 (1), 0.1 (2) и 0.2 мол. % (3).

скорость процесса вычисляли по данным дилатометрического метода [17]. Подготовку образцов и полимеризацию проводили при остаточном давлении 1.3 Па. Молекулярную массу ПБМА определяли вискозиметрически [18], рассчитывая по формуле Марка–Куна–Хаувинка (значения констант $K_{\eta} = 0.29$, $\alpha = 0.78$, растворитель хлороформ, $T = 20^\circ\text{C}$ [19]). Анализ ММР полимеров проводили методом ГПХ на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 1×10^5 , 3×10^4 , 1×10^4 , 1×10^3 и 250 \AA ("Waters", США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 ("Waters"), элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС/стандарты [20]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре АЭ-4700. Для калибровки магнитного поля использовали ионы Mn^{2+} в кристаллической решетке MgO .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ кинетических кривых БМА, полученных калориметрическим методом при 65°C , показал, что введение в систему ФБН приводит к вырождению гель-эффекта (рис. 1а). При этом нитрон незначительно увеличивает продолжительность полимеризации. Подобные данные получены и весовым методом при исследовании полимеризации БМА при более низкой температуре 50°C (интегральные кривые представлены на рис. 1б). Следует отметить, что введение в систему ФБН несколько понижает конечный выход полимера (рис. 1б), что, вероятно, обусловлено протеканием в присутствии нитрона побочных реакций, препятствующих образованию полимера, например необратимым ингибированием в результате взаимодействия радикалов инициатора с ФБН. Согласно дилатометрическим данным, начальная скорость полимеризации БМА, инициированной ДАК, при введении в систему ФБН как регулятора роста уменьшается незначительно (табл. 1). Аналогичные закономерности наблюдаются и при полимеризации исследованного нами ранее MMA [12, 13, 21], образующего, как и БМА, в ходе полимеризации третичный радикал роста.

Графические зависимости рассчитанных на основании вискозиметрических данных значений ММ полимера, синтезированного при различной

Таблица 1. Некоторые кинетические параметры полимеризации акриловых мономеров в присутствии ФБН (инициатор ДАК (0.1 мол. %), 50°C)

Мономер	[ФБН], мол. %	Индукционный период, мин	Начальная скорость полимеризации $w \times 10^4$, моль/л с
ММА	—	—	1.2
	0.1	~3–6	1.2
	0.8	~3–6	0.8
БМА	—	—	1.1
	0.1	~10	0.8
	0.2	~10	0.8
	0.4	~10	0.7
БА	—	—	2.1
	0.1	~50	0.1

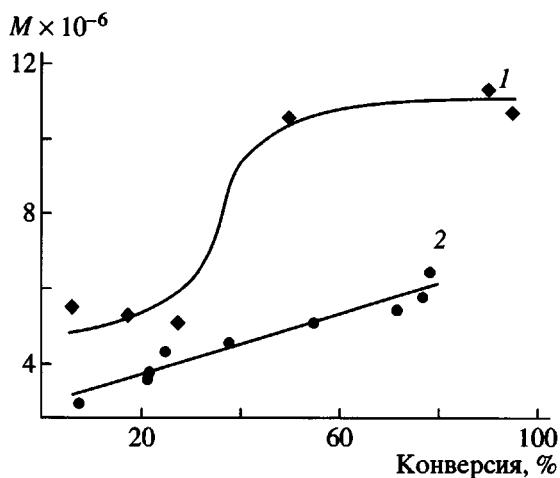


Рис. 2. Зависимость молекулярной массы ПБМА от конверсии. $T = 50^\circ\text{C}$, инициатор ДАК (0.1 мол. %), $[\text{ФБН}] = 0$ (1) и 0.2 мол. % (2).

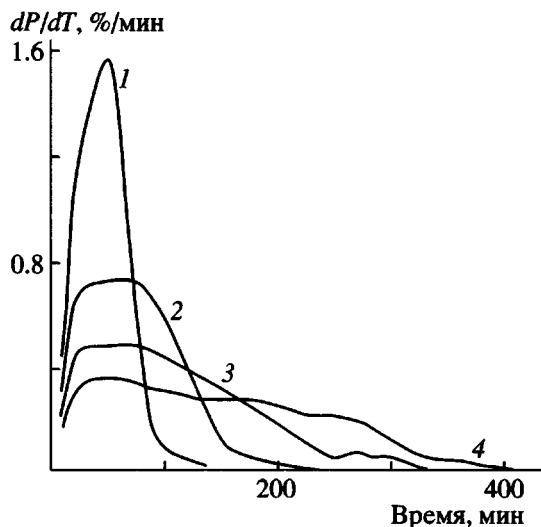


Рис. 3. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации БА в присутствии ФБН при 65°C . Инициатор ДАК (0.1 мол. %), $[\text{ФБН}] = 0$ (1), 0.005 (2), 0.01 (3) и 0.02 мол. % (4).

концентрации ФБН, от степени конверсии мономера приведены на рис. 2. Как следует из представленных результатов, четко выраженное нарастание ММ в момент гель-эффекта для ПБМА, синтезированного на ДАК как инициаторе без добавок ФБН (кривая 1), не проявляется при введении нитрона. Более того, наблюдается линейная зависимость ММ от конверсии (кривая 2). К сожалению, определить среднечисленную ММ полимера и коэффициент полидисперсности синтезированных образцов не представлялось возможным: в связи с ограниченной чувствительностью прибора не зарегистрированы высокомолекулярные фракции образцов ПБМА. Однако из полученных нами данных ГПХ-анализа можно наблюдать, что в случае введения в систему 0.2 мол. % ФБН, с ростом конверсии низкомолекулярное плечо моды смещается в область более высоких ММ. Это характерно для полимеризации по "псевдодживому" механизму.

Интересными оказались результаты полимеризации БА в присутствии ФБН. Установлено (табл. 1), что в отличие от полимеризации ММА и БМА при введении в систему 0.1 мол. % ФБН при 50°C , наблюдается сравнительно большой индукционный период. При этом начальная скорость полимеризации понижается более существенно, чем в случае БМА и ММА (табл. 1).

Изучение кинетики полимеризации БА при 50°C калориметрическим методом показало, что процесс протекает с низкой скоростью. За 10 ч предельная конверсия не превышает 10% даже при уменьшении концентрации ФБН от 0.10 до 0.01 мол. %. В этой связи, а также с целью разработки эффективных методов проведения контролируемого процесса синтеза полибутилакрилата (ПБА) была изучена полимеризация бутилакрилата при более высокой температуре (65°C). Установлено, что в отсутствие ФБН (рис. 3, кривая 1) уже на начальных степенях конверсии процесс протекает с значительным автоускорением. При введении в систему ФБН (0.005 мол. %) скорость процесса на стадии гель-эффекта понижается (кривая 2). С увеличением концентрации ФБН до 0.01 и 0.02 мол. % скорость полимеризации в начальный момент времени несколько увеличивается, а затем выходит на постоянное значение, что свидетельствует о вырождении гель-эффекта в системе (кривые 3 и 4).

Для оценки влияния ФБН на молекулярно-массовые характеристики полимеров были изучены ММР полибутилакрилата. Установлено, что с увеличением конверсии мономера (до 36%) кривые ММР полибутилакрилата, полученного в присутствии ФБН, последовательно сдвигаются в высокомолекулярную область (рис. 4). Полидисперсность ПБА в этом случае несколько уменьшается с глубиной превращения (табл. 2). Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПБА от конверсии носит линейный характер (рис. 5). К сожалению, кривые ГПХ образцов с добавками ФБН, полученные на более глубоких конверсиях мы не смогли зарегистрировать вследствие сшивки полимера после 60%-ной конверсии, в связи с чем образцы ПБА практически не растворяются ни в одном из растворителей. Следует отметить, что в случае полимеризации БА в присутствии

ДАК сшитый полимер образуется уже при 20%-ном превращении мономера.

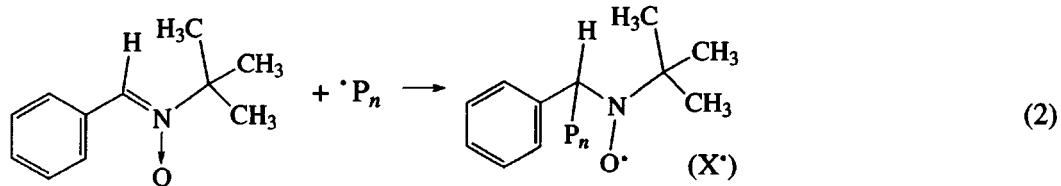
Совокупность приведенных результатов (вырождение гель-эффекта, линейный рост ММ с конверсией и тенденция к уменьшению полидисперсности в ходе полимеризации свидетельствуют о протекании полимеризации БА в присутствии ФБН по механизму "псевдоживых" цепей. Однако следует отметить, что процесс реализуется при более высокой температуре и значительно меньших концентрациях активной добавки, чем в случае MMA и БМА.

Полученные результаты и литературные данные по реакционной способности нитронов как спиновых ловушек [22] позволяют предложить схему роста цепи, аналогичную полимеризации MMA

Таблица 2. Зависимость полидисперсности полибутилакрилата от конверсии и концентрации ФБН (инициатор ДАК (0.1 мол. %), 65°C)

[ФБН], мол. %	Конверсия, %	Коэффициент полидисперсности
0	19.8	>2
0.02	9.2	1.9
0.02	24.1	1.8
0.02	36.1	1.7

в присутствии ФБН [12, 13, 21]. На первой стадии ФБН реагирует с растущим макрорадикалом (P_n^{\cdot}) с образованием стабильного нитроксильного радикала (X^{\cdot})



В спектре ЭПР указанных систем зарегистрирован триплет дублетов с константами расщепления: $a_N = 14.6$ Гц, $a_H = 2.6$ Гц, принадлежащих спин-аддукту (X^{\cdot}).

Далее нитроксильный спин-аддукт (X^{\cdot}) взаимодействует с радикалом роста с образованием лабильной связи – схема реакции аналогична классической схеме протекания полиме-

ризации по "псевдоживому" механизму (реакция (1)).

Наблюдаемые различия в закономерностях полимеризации MMA и БМА, с одной стороны, и БА – 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

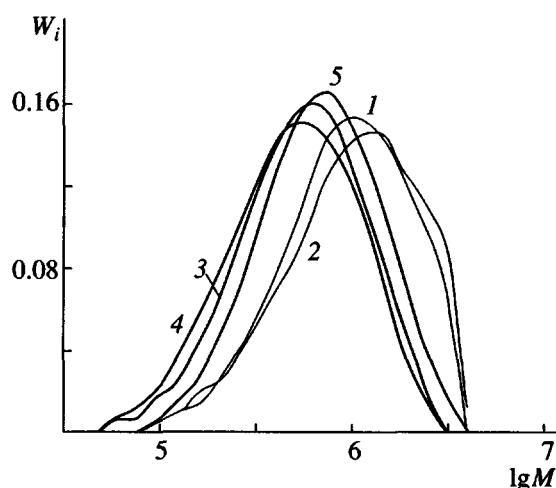


Рис. 4. ММР образцов ПБА, полученных при 65°C в присутствии ДАК (0.1 мол. %) и ФБН (0.02 мол. %) с конверсией 11.7 (без ФБН) (1), 19.8 (без ФБН) (2), 9.2 (3), 24.1 (4) и 36.1% (5).

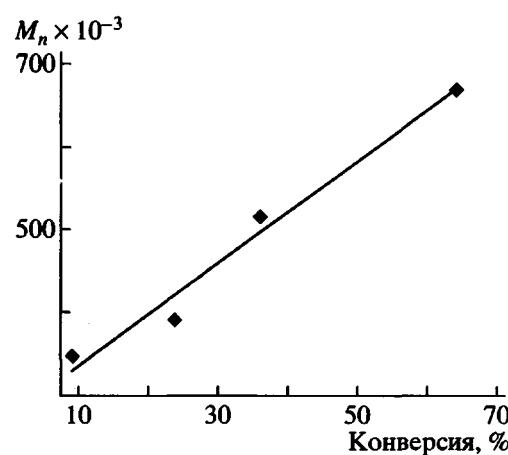


Рис. 5. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПБА от конверсии. Инициатор ДАК (0.1 мол. %) и ФБН (0.02 мол. %). $T = 65^\circ\text{C}$.

макрорадикалы ПММА и ПБМА (третичные радикалы) образуют менее прочную, а значит, более лабильную связь с нитроксильными радикалами, как регуляторами роста (реакция (1)). В случае полимеризации БА связь между нитроксильным спин-аддуктом и растущим макрорадикалом ПБА (вторичный радикал) более прочная и устойчивая к диссоциации. Как следствие, “живой” механизм в случае полимеризации БА реализуется при более высокой температуре. Кроме того, известно [22], что константы скорости акцептирования вторичных и третичных радикалов спиновой ловушкой (ФБН) различаются почти на порядок. Этим, на наш взгляд, обусловлено возникновение большого индукционного периода при полимеризации БА и возможность использования более низких концентраций нитрона как регулятора роста полимерной цепи в случае БА по сравнению с ММА и БМА.

Таким образом, вырождение гель-эффекта при полимеризации БА и БМА, линейный рост молекулярной массы ПБА и ПБМА с конверсией, тенденция к уменьшению полидисперсности для ПБА в ходе процесса полимеризации в присутствии ФБН свидетельствуют об осуществлении полимеризации по механизму “псевдоживых” цепей. Особенностью предложенной добавки является то, что полимеризация протекает в мягком температурном режиме ($50\text{--}65^\circ\text{C}$), нитрон мало влияет на продолжительность полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greszta D., Mardare D., Matyaszewski K. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 97.
2. Hawker C.J. // Accounts Chem. Res. 1997. V. 30. № 9. P. 373.
3. Youshida E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 14. P. 2937.
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. Черникова Е.В., Покатаева З.А., Гарина Е.С. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 530.
6. Yoshida E., Sugita A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. P. 2059.
7. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
8. Johnson C.H.J., Moad S., Solomon D.H., Spurling T.H., Vearing D.J. // Aust. J. Chem. 1990. V. 43. P. 1215.
9. Yoshida E., Tanimoto S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 4018.
10. Youshida E., Takamasa F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. P. 269.
11. Devonport W., Michalak L., Malmstrom E., Mate M., Bulent K., Hawker C.J., Barclay G.G., Sinta R. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 1929.
12. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
13. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
14. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Клейна Г. М.: Мир, 1966. Т. 3.
15. Emmons W.D. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 79. № 5. P. 6522.
16. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 932.
17. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1990.
18. Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.
19. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
20. Moris S. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. № 9. P. 1719.
21. Grishin D.F., Semionicheva L.L., Kolyakina E.V. // Mendeleev Communications. 1999. № 6. С. 45.
22. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984. С. 26.

Effect of C-Phenyl-N-*tert*-butylnitrone Additives on the Radical Polymerization of Butyl Acrylate and Butyl Methacrylate

E. V. Kolyakina, L. L. Semenycheva, and D. F. Grishin

Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—The kinetics of the radical polymerization of butyl acrylate and butyl methacrylate in the presence of C-phenyl-N-*tert*-butylnitrone at $50\text{--}65^\circ\text{C}$ was studied, and the molecular mass characteristics of the resulting polymers were estimated. Based on the data on the degeneration of gel effect, a linear increase in the molecular mass of the produced polymers with conversion, and the results of gel permeation chromatography, it is inferred that polymerization proceeds via the pseudoliving chain mechanism.