

УДК 541(64+515):542.952

ПСЕВДОЖИВАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С УЧАСТИЕМ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НИТРОКСИЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРОНОВ¹

© 2003 г. М. Ю. Заремский, А. П. Орлова, Е. С. Гарина,
А. В. Оленин, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 27.11.2002 г.
Принята в печать 11.02.2003 г.

Методами изотермической калориметрии, ЭПР и ГПХ изучена полимеризация стирола, инициированная пероксидом бензоила, в присутствии фенил-*трет*-бутилнитрона. При высокой температуре (120°C) реакция происходит по механизму обратимого ингибиования растущих радикалов макромолекулярными нитроксилами, образующимися в результате захвата нитроном первичных радикалов роста. Полимеризации присущи типичные черты псевдоживых процессов: после начального короткого периода реакция протекает с постоянной приведенной скоростью, M_n полистирола растет пропорционально конверсии, выделенный ПС реинициирует дальнейшую полимеризацию стирола и бутилакрилата. В последнем случае образуется блок-сополимер, наличие которого доказано методами двухдетекторной ГПХ и селективной экстракции. Определены константы равновесия между “живыми” и “спящими” цепями и константа скорости захвата радикалов роста нитроном.

Большинство известных процессов псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибиования основано на применении в качестве ингибиторов низкомолекулярных нитроксилов, таких как 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО), ди-*трет*-бутилнитроксил и т.д. [1, 2]. Полимеризация в присутствии этих нитроксилов позволяет получать узкодисперсные полимеры стирола и его производных с заданной ММ (в интервале от нескольких до 50 тысяч), а также блок-сополимеры при последовательной полимеризации этих мономеров. При полимеризации низкомолекулярные нитроксины X[·] выполняют роль агентов обратимого обрыва радикалов роста R[·]:



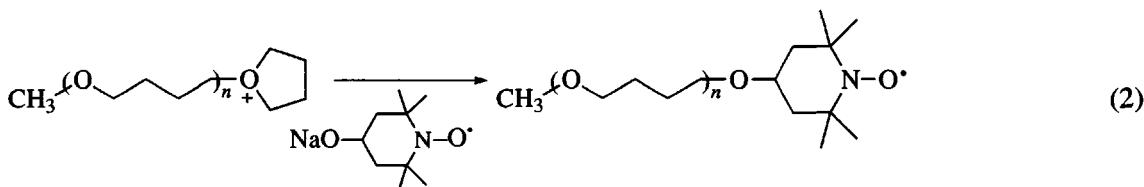
Главное требование, предъявляемое к нитроксилам, состоит в том, чтобы образующаяся в ад-

дукте РХ концевая связь была настолько лабильна, что она могла бы при температуре реакции легко распадаться и обеспечивать тем самым реинициирование полимеризации. Поэтому в последнее время идет интенсивный поиск путей синтеза новых нитроксилов, которые образуют более лабильную связь Р–Х, чем в аддуктах полимер–ТЕМПО. Применение нитроксилов, содержащих объемные заместители или фосфонокси-группу, дало возможность расширить круг мономеров, полимеризующихся по псевдоживому механизму, и осуществить контролируемый синтез полимеров и блок-сополимеров акрилатов, диенов и некоторых других мономеров.

Псевдоживая полимеризация в присутствии высокомолекулярных нитроксилов изучена гораздо меньше. Известны высокомолекулярные нитроксины, которые получают путем химической модификации полимеров [3–5], например при взаимодействии поли-ТГФ-кариона с Na-солю 4-гидрокси-ТЕМПО

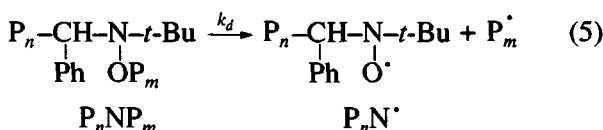
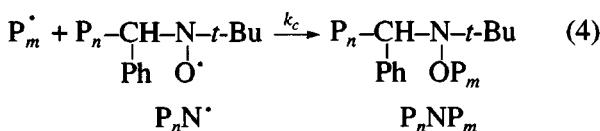
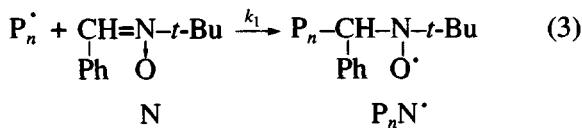
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32183).

E-mail: zaremski@mail.ru (Заремский Михаил Юрьевич).



Использование таких нитроксилов при полимеризации стирола позволяет получить блок-сополимер с высоким выходом, при этом наблюдается рост M_n продукта с конверсией. Как и в случае низкомолекулярных нитроксилов, применение высокомолекулярных аналогов требует проведения полимеризации при высоких температурах (110°C и выше).

Другой подход интенсивно развивается в работах Д.Ф. Гришина с сотрудниками [6–9]. Предлагаемый метод основан на применении макронитроксилов в качестве регуляторов длины цепи при невысоких температурах (50 – 80°C); макронитроксилы образуются *in situ* (реакция (3)) при полимеризации мономеров (прежде всего ММА) в присутствии спиновых ловушек нитронов и нитрозосоединений²



Объединяя реакции (4) и (5) и опуская индексы, получим



Хотя авторы и предполагают для этого процесса псевдоживой механизм полимеризации, кинетика процесса и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров свидетельствует о том, что в условиях низких температур вероятность реинициирования, т.е. распада ад-

² Здесь и далее для удобства все реакции рассмотрены на примере фенил-*трет*-бутилнитрона.

дукта PNP по реакции (5), мала, и образующиеся на первом этапе по реакции (3) макронитроксилы PN^{\cdot} выполняют главным образом функцию агентов вторичного [10], а не обратимого ингибиования.

По аналогии с полимеризацией в присутствии нитроксилов можно предположить, что при полимеризации с участием нитронов для успешной реализации псевдоживого механизма необходимо проведение процесса при повышенных температурах ($>90^\circ\text{C}$), когда становится заметной обратимость реакции обрыва (4) радикалов роста цепи. Первые сведения, подтверждающие такое предположение, были получены совсем недавно [11–14].

Настоящая работа посвящена исследованию механизма и синтетических возможностей высокотемпературной (90 – 120°C) полимеризации при использовании в качестве агентов обратимого ингибиования полимерных нитроксилов, образующихся *in situ* при радикальной полимеризации в присутствии спиновой ловушки – фенил-*трет*-бутилнитрона (**ФБН**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол марки “Gold Label”, фирмы “Fluka” очищали от ингибитора катехола перегонкой в вакууме. Бутилактрилат (**БА**) очищали от ингибитора гидрохинона промыванием 1%-ным раствором NaOH , промывали водой, сушили над CaCl_2 и перегоняли в вакууме. ФБН марки “Sigma” дополнительной очистке не подвергали. Пероксид бензоила перекристаллизовывали из спирта.

Образцы для полимеризации (раствор пероксида бензоила и ФБН в стироле) дегазировали в ампулах путем трехкратного замораживания–размораживания в вакууме до остаточного давления 3×10^{-3} мм рт. ст.; затем ампулы отпаивали. Соотношение ФБН : пероксид бензоила варьировали от 0.7 : 1 до 10 : 1. Полимеризацию проводили при 90 – 120°C .

Макроинициаторы (аддукты PNP) для блок-сополимеризации синтезировали полимеризацией стирола в присутствии 0.17 моль/л ФБН и 0.017 моль/л пероксида бензоила в течение 50 мин при 120°C. Продукт дважды переосаждали в MeOH, затем фракционировали путем дробного добавления EtOH в 1%-ный раствор ПС в хлороформе. Получено две фракции с $M_n = 12300$, $M_w/M_n = 1.4$ (ПС-12300) и $M_n = 3700$, $M_w/M_n = 1.6$ (ПС-3700). Мольная концентрация нитроксильных радикалов в макроинициаторах по данным ЭПР при 20°C составляла соответственно 2.7 и 5.6%.

Блок-сополимеризацию осуществляли в растворе ПС-макроинициатора в БА при 120°C. Концентрация ПС-3700 составляла 3.3×10^{-3} моль/л, ПС-12300 – 1×10^{-2} моль/л. Смесь вакуумировали так же, как и в случае гомополимеризации и по окончании процесса переносили в избыток MeOH. Продукт полимеризации с участием ПС-12300 разделяли на три фракции: гомо-ПБА, блок-сополимер и гомо-ПС путем последовательного растворения тонкой полимерной пленки в растворе BuOH: : MeOH = 1 : 4 (по объему) [15], BuOH : метилэтилкетон = 1 : 0.6 и в хлороформе. Предварительно было показано, что в смеси BuOH : МЭК = 1 : 0.6 происходит только набухание ПС с $M_n = 12300$, но растворения его не наблюдается. ИК-спектральный анализ фракций подтвердил отсутствие полосы поглощения Ph (1600 см^{-1}) во фракции ПБА и отсутствие полосы поглощения C=O (1750 см^{-1}) во фракции ПС.

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1А в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. В кинетических расчетах принимали значение ΔH полимеризации стирола и БА –69 и –79 кДж/моль соответственно [15]. Контроль конверсии осуществляли гравиметрическим методом после лиофильного высушивания полимера в вакууме; продукт блок-сополимеризации дополнительно сушили в вакууме на водяной бане (80–90°C) в течение 3 ч.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1307.

Молекулярно-массовые характеристики лиофильно высущенных полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на хроматографе

“Waters” с рефрактометрическим и УФ-детекторами (254 нм) и колонками, наполненными ультрапаростогелем с размерами пор 10^3 , 10^5 \AA , и линейной. Молекулярную массу ПС и блок-сополимеров рассчитывали на основе калибровки по ПС-стандартам.

ИК-спектры сополимеров стирола с БА регистрировали на спектрофотометре “Specord M-80”. Образцы готовили в виде тонких пленок на поверхности флюоритового стекла. Состав сополимеров рассчитывали, используя в качестве калибровки смесь гомополимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация стирола

Известно [2], что характерными признаками и условиями контролируемой радикальной полимеризации по псевдоживому механизму являются следующие.

Внутренний первый порядок полимеризации по концентрации мономера: $w_{\text{пр}} = w/[M] = \text{const.}$

Значение константы равновесия K_p радикальной диссоциации аддукта PNP (реакция (6)) в интервале 10^{-11} – 10^{-9} моль/л. При $K_p < 10^{-12}$ моль/л равновесие практически полностью смещено в сторону недиссоциированного аддукта, а при $K_p > 10^{-8}$ моль/л становится ощутимым квадратичный обрыв радикалов роста цепи P^\cdot .

Высокая скорость инициирования, обеспечивающая практически одновременное (по сравнению с длительностью процесса) зарождение цепей и протекание основной реакции в режиме постполимеризации.

При выполнении этих условий реализуется главный критерий псевдоживых процессов – пропорциональность степени полимеризации n полимера конверсии q по закону “живых” цепей:

$$n = q[M]_0/[I]_0, \quad (7)$$

где $[M]_0$, $[I]_0$ – исходные концентрации мономера и инициатора.

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии ФБН при различных соотношениях ФБН : пероксид бензоила. Видно, что после короткого начального периода приведенная скорость полимеризации ста-

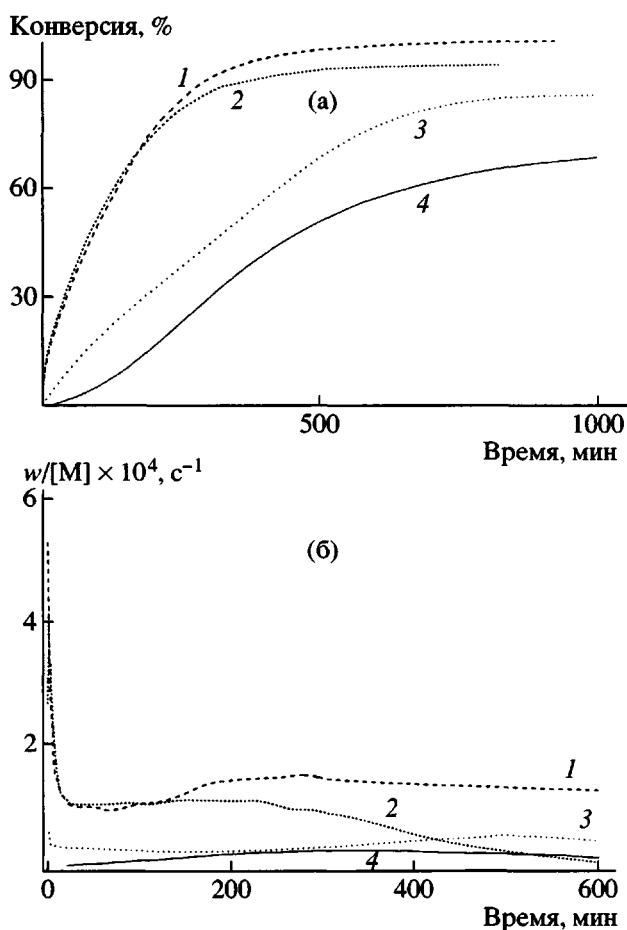


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации стирола.
 1–3: [пероксид бензоила] = 17 ммол/л, [ФБН] :
 : [пероксид бензоила] = 0.7 : 1 (1), 0.9 : 1 (2),
 10 : 1 (3); 4: [пероксид бензоила] = 0, [ФБН] =
 = 170 ммол/л. $T = 120^\circ\text{C}$.

новится постоянной, причем ее величина зависит от исходного соотношения ФБН : пероксид бензоила. Во всех системах $w_{\text{пр}}$ намного выше, чем при полимеризации с ТЕМПО в тех же условиях ($w_{\text{пр}} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [2]). Даже в случае 10-кратного избытка нитрона приведенная скорость в 2.5 раза превышает скорость полимеризации стирола под действием ТЕМПО. При соотношениях ФБН : пероксид бензоила, близких к эквимольному, полимеризация характеризуется высокой начальной скоростью, быстро уменьшающейся до стационарного значения. В случае 10-кратного избытка нитрона процесс практически с самого начала протекает в стационарном режиме.

Полимеризация стирола с ФБН имеет место и в отсутствие инициатора. В данном случае зарождение цепей осуществляется только за счет спонтанного термического инициирования. При этом

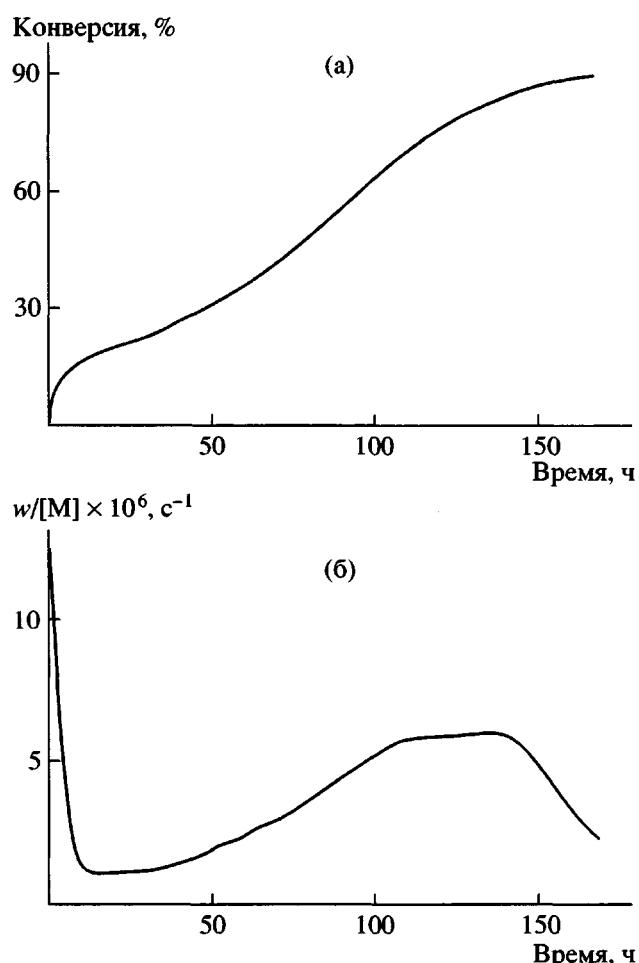


Рис. 2. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кинетические кривые полимеризации стирола.
 [пероксид бензоила] = 10 ммол/л, [ФБН] : [пероксид бензоила] = 4 : 1, $T = 90^\circ\text{C}$.

начальная скорость полимеризации заметно ниже, и полимеризация протекает в нестационарном режиме с автоускорением.

Полимеризация стирола в присутствии нитрона возможна и при понижении температуры до 90°C (рис. 2). При этом процесс длится несколько суток и отличается продолжительным нестационарным начальным участком (~10 ч), обусловленным относительно медленным распадом инициатора ($\tau_{1/2} \sim 2$ ч). На глубоких степенях превращения наблюдается слабый гель-эффект. Однако и в этом случае реакция достигает предельных конверсий (табл. 1). Важно отметить, что при 90°C полимеризация стирола в присутствии ТЕМПО практически не наблюдается, а в присутствии легче отщепляющегося ди-*трет*-бутилнитроксила протекает со скоростью вдвое меньшей [16], чем в присутствии ФБН.

Таблица 1. Результаты полимеризации стирола в присутствии ФБН при 90°C в течение 4 суток

[пероксид бензоила], моль/л	[ФБН], моль/л	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[PNP], моль/л
0.010	0.020	94	82.0	1.6	0.010
0.010	0.040	93	78.5	1.6	0.010
0.010	0.080	92	89.4	1.6	0.009
0.020	0.080	99	57.2	1.5	0.015
0.040	0.080	97	20.3	2.6	0.040

Важнейшим доказательством псевдоживого механизма полимеризации в исследуемой системе является изменение молекулярно-массовых характеристик полимера по ходу процесса. Как видно из рис. 3, M_n полимера, образующегося в системе стирол–пероксид бензоила–ФБН, линейно растет с конверсией как при соотношении ФБН : пероксид бензоила, близком к эквимольному, так и в условиях 10-кратного избытка нитрона. При этом характер роста M_n зависит от соотношения ФБН : пероксид бензоила. При 10-кратном избытке нитрона прямая $M_n = f(q)$ выходит практически из начала координат, а при соотношении ФБН : пероксид бензоила 0.7 : 1 она отсекает на оси ординат отрезок, приблизительно равный 8000. Физический смысл отсекаемого отрезка – это минимальная среднечисленная ММ аддукта PNP, которая достигается от момента зарождения цепей до их обрыва путем захвата радикалов роста P_n^{\cdot} молекулами нитрона с образованием нитроксила P_nN^{\cdot} (реакция (3)) и последующей гибели другого радикала роста P_m^{\cdot} путем рекомбинации с этим нитроксилем (реакция (4)). Если принять, что в начальный момент времени $P_n^{(0)} = P_m^{(0)}$, то можно считать, что PNP при эквимольном количестве ФБН и пероксида бензоила содержит около 80 звеньев стирола, и, следовательно, полимерный нитроксил $P_nN^{\cdot(0)}$, формирующийся на первом этапе реакции, содержит около 40 звеньев стирола. При 10-кратном избытке ФБН образующийся в начале реакции нитроксил включает единичные звенья. Эти первичные нитроксили $P_nN^{\cdot(0)}$ являются агентами обратимого ингибиования – аналогами низкомолекулярных нитроксилов, которые используются в процессах псевдоживой полимеризации.

Распад каждой молекулы пероксида бензоила с точностью до эффективности инициирования при-

водит к образованию двух радикалов роста P^{\cdot} ; каждая молекула аддукта PNP также содержит два радикала P . Поэтому число образующихся при псевдоживой полимеризации цепей должно быть равно числу молекул исходного инициатора пероксида бензоила и не должно заметно меняться по ходу процесса. Таблица 2 показывает, что в пределах ошибки опыта такое правило выполняется независимо от соотношения ФБН : пероксид бензоила.

Данные о минимальной длине $n^{(0)}$ нитроксила PN^{\cdot} , образующегося в начальный момент реакции, позволяют оценить значение константы скорости k_1 спинового захвата радикала стирола:

$$n^{(0)} = k_p[M]/k_1[\text{ФБН}] \quad (8)$$

По нашим оценкам $k_1 = 6 \times 10^4$ л/моль с при 120°C.

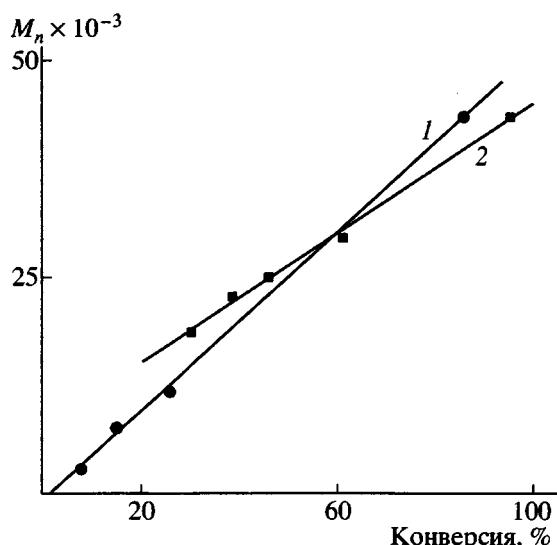


Рис. 3. Зависимость молекулярной массы ПС от конверсии. [пероксид бензоила] = 17 ммоль/л, [ФБН] : [пероксид бензоила] = 10 : 1 (1), 0.7 : 1 (2). T = 120°C.

Таблица 2. Результаты полимеризации стирола в присутствии ФБН при 120°C

[пероксид бензоила], моль/л	[ФБН], моль/л	Время	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[PNP], моль/л
0.017	0.011	1 сутки	98	47.3	2.3	0.018
			94	49.5	2.3	0.016
			94	40.6	2.4	0.020
			86	43.4	2.1	0.017
0.017	0.011	15 мин	30	18.7	1.8	0.014
			39	22.8	1.9	0.015
			46	25.0	1.9	0.016
			63	29.6	2.1	0.019
			98	47.3	2.3	0.018
0.017	0.167	15 мин	8.0	3.0	2.5	0.023
			15.0	7.8	3.7	0.018
			25.0	12.0	2.9	0.019
			86	43.4	2.1	0.017
0	0.167	1 сутки	85	102	1.9	0.0073

Данные о значениях констант скорости спино-вого захвата немногочисленны [17]. Энергии активации для этих реакций нам неизвестны, но можно полагать [18], что величина E достаточно мала – порядка 15–25 кДж/моль. Следовательно, для комнатной температуры значение k_1 уменьшится не более, чем на порядок, и составит $\sim 6 \times 10^3$ л/моль с. Полученная величина ниже ти-

нических значений констант скорости захвата активных радикалов спиновой ловушкой ФБН (10^5 – 10^8 л/моль с), но соответствует значениям для малоактивных радикалов (10^2 – 10^4 л/моль с) [17]. Это естественно связать с низкой активностью радикала стирола. Заметим, что для другой спиновой ловушки – 2-метил-2-нитрозопропана, для которой значение константы захвата стирольного радикала известно (4.6×10^4 л/моль с [19]), наблюдается та же закономерность.

Таблица 3. Значение константы равновесия радикальной диссоциации аддуктов PNP на основе нитрона*

$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	$K_p \times 10^{11}$, моль/л
90	10.5	5.4
	12	4.8
	13.5	3.5
	15	4.2
	16	3.2
	17.5	3.3
	19	3.8
	0.5	68
120	0.9	51
	1.3	41
	2	36
	3	25
	4	29
	6	32

* Значения K_p при полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО при 90 и 120°C соответственно равны 1×10^{-12} и 1.5×10^{-11} моль/л [2].

Полученные данные позволили определить важнейшую количественную характеристику процесса псевдоживой полимеризации – константу равновесия K_p обратимой радикальной диссоциации (реакция (6)) ПС-аддуктов PNP по закону действующих масс

$$K_p = [\text{P}^\cdot][\text{PN}^\cdot]/[\text{PNP}] \quad (9)$$

Концентрацию нитроксила $[\text{PN}^\cdot]$ непосредственно измеряли методом ЭПР, концентрацию радикалов роста $[\text{P}^\cdot]$ рассчитывали из значения скорости полимеризации $w = k_p[\text{P}^\cdot][M]$, а концентрацию PNP находили по конверсии и ММ полимера. Значение K_p составляет $\sim 10^{-10}$ и $\sim 10^{-11}$ моль/л при 120 и 90°C соответственно (табл. 3), что на порядок выше, чем при псевдоживой полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО. Это обстоятельство и определяет более высокую ско-

рость полимеризации в присутствии ФБН (т.е. образующихся *in situ* высокомолекулярных нитроксилов), чем в присутствии низкомолекулярных нитроксилов.

Чтобы радикальная полимеризация протекала по псевдоживому механизму, должны создаться условия, при которых единственной реакцией обрыва является обратимая реакция (5) радикалов роста $P\cdot$ с нитроксилем $PN\cdot$. Поскольку подавить квадратичный обрыв радикалов роста невозможно, преимущество обратимого обрыва может быть обеспечено только за счет сохранения на протяжении всей полимеризации достаточно высокой концентрации нитроксила.

При полимеризации стирола в присутствии ФБН процесс протекает на фоне концентрации нитроксила $PN\cdot$, равной $(0.3\text{--}1.0) \times 10^{-3}$ моль/л (рис. 4). В самом начале реакции происходит генерация нитроксилов, подобно тому, как это наблюдается и при полимеризации в присутствии низкомолекулярных нитроксилов, в частности ТЕМПО [2]. К тому времени, когда инициатор практически полностью израсходован (0.3 ч при 120°C и 10 ч при 90°C), основная часть полимерных (олигомерных) цепей существует в виде аддуктов PNP , около 5% цепей – в виде нитроксилов, что и обеспечивает в дальнейшем процессе существенное преимущество обратимого обрыва над квадратичным и тем самым – возможность роста цепей по псевдоживому механизму.

При полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО после начального нестационарного участка концентрация нитроксила на протяжении всего процесса остается практически постоянной [2]. Как видно из рис. 4, при полимеризации в присутствии нитроксилов на основе ФБН после начального периода увеличения концентрации нитроксила происходит заметное ее снижение по ходу полимеризации. Это связано, по-видимому, с протеканием каких-то побочных реакций. Вероятно, такие реакции приводят к частичной дезактивации аддуктов PNP по ходу процесса, в результате чего ММР получающихся продуктов оказывается заметно более широким (табл. 2), чем в псевдоживых процессах с участием ТЕМПО и других низкомолекулярных нитроксилов.

Природа побочных реакций требует дополнительного исследования. Во всяком случае они не

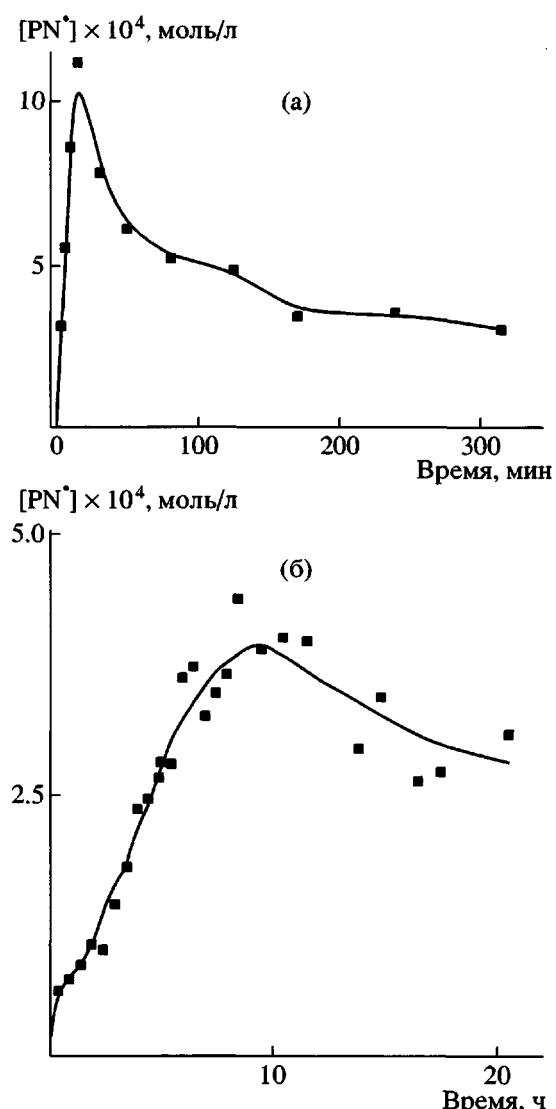


Рис. 4. Зависимость концентрации нитроксильных радикалов от продолжительности полимеризации. а: [пероксид бензоила] = 17 ммоль/л, [ФБН] : [пероксид бензоила] = 10 : 1, $T = 120^\circ\text{C}$; б: [пероксид бензоила] = 10 ммоль/л, [ФБН] : [пероксид бензоила] = 4 : 1, $T = 90^\circ\text{C}$.

связаны с квадратичным обрывом радикалов роста, поскольку такой обрыв приводил бы к высвобождению дополнительного числа свободных нитроксилов [2], т.е. к росту их концентрации, а не к ее уменьшению, как наблюдается на опыте.

Представленные данные однозначно доказывают, что высокотемпературная полимеризация стирола в присутствии полимерных нитроксилов $PN\cdot$ на основе ФБН происходит по псевдоживому механизму. ММР образующегося ПС уже, чем у ПС, полученного при высоких конверсиях путем обычной радикальной полимеризации, но замет-

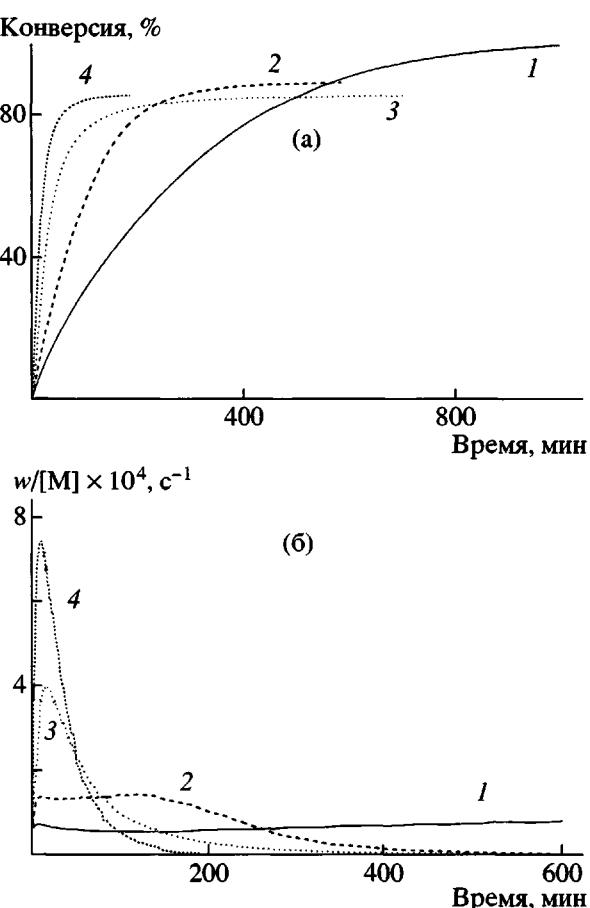


Рис. 5. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации в системах стирол–ПС-3700 (1), стирол–ПС-12300 (2), БА–ПС-3700 (3), БА–ПС-12300 (4). [ПС-3700] = 3.3, [ПС-12300] = 10 ммоль/л. $T = 120^\circ\text{C}$.

но шире, чем при псевдоживой полимеризации в присутствии ТЕМПО.

Полимеризация под действием макроинициаторов на основе ПС

Важнейшей характерной чертой псевдоживой полимеризации является способность выделенных из реакционной смеси полимеров инициировать дальнейшую полимеризацию новой порции мономера. При использовании того же мономера происходит удлинение цепи, а при использовании другого мономера – образование блок-сополимера.

С целью проверки инициирующей активности ПС, синтезированного в присутствии ФБН, была проведена полимеризация стирола, инициированная ПС разных ММ: ПС-3700 и ПС-12300 при 120°C . Этот процесс во многом аналогичен поли-

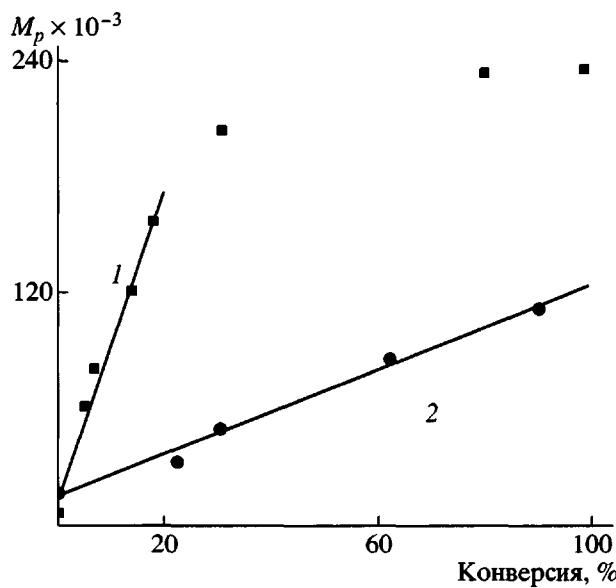


Рис. 6. Зависимость молекулярной массы ПС от конверсии в системах стирол–ПС-3700 (1) и стирол–ПС-12300 (2). [ПС-3700] = 3.3, [ПС-12300] = 10 ммоль/л. $T = 120^\circ\text{C}$.

меризации в системе стирол–пероксид бензоила–ФБН. В обеих системах полимеризация протекает с высокой и примерно одинаковой скоростью (рис. 5) на фоне высокой концентрации нитроксила, и по ходу реакции наблюдается его убыль. ММ продукта возрастает с конверсией (рис. 6 и 7а).

ММР продуктов полимеризации с участием макроинициаторов характеризуется рядом особенностей. При низких концентрациях макроинициатора ($\sim 10^{-3}$ моль/л) ММР полистирола в реакционной среде бимодально. По ходу полимеризации исчезает низкомолекулярная мода, отвечающая исходному ПС-3700, и увеличивается высокомолекулярная мода, соответствующая выросшему ПС, с одновременным сдвигом ее в область высоких ММ. Зависимость массы пика M_p моды выросшего ПС от конверсии имеет линейный характер в области до 150000, затем происходит торможение роста (рис. 6). При высоких концентрациях макроинициатора ($\sim 10^{-2}$ моль/л) раздвоение мод не наблюдается, и по ходу полимеризации кривая постепенно сдвигается в высокомолекулярную область (рис. 7а). Величина M_n образующегося ПС линейно растет до предельных конверсий. Очевидно, что бимодальность ММР в первом случае и унидальность во втором связаны с различием величины “ступеньки”, на которую нарастает цепь за время между реинициированием и обрывом це-

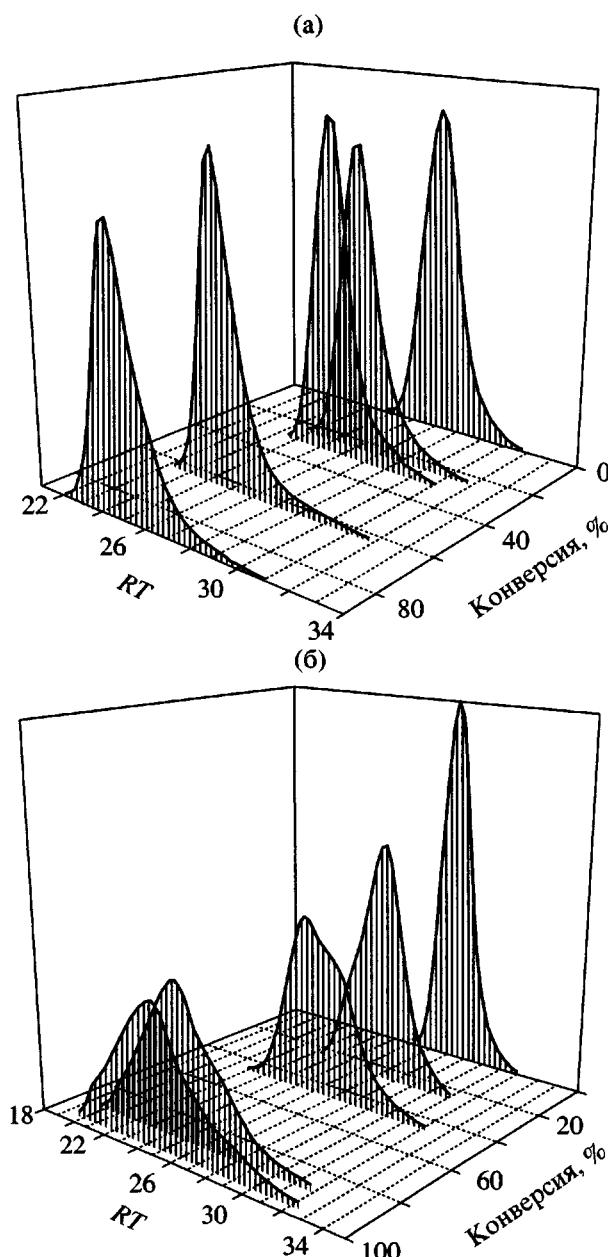


Рис. 7. Изменение кривых ГПХ полистирола, полученного в системе стирол–ПС-12300 (а) и продукта блок-сополимеризации в системе БА–ПС-12300 (б). [ПС-12300] = 10 ммол/л. $T = 120^{\circ}\text{C}$. RT – время удерживания.

пи. При высокой концентрации макроинициатора (и, следовательно, высокой концентрации свободного нитроксила) величина “ступеньки” настолько мала, что обе моды (исходного и выросшего ПС) сливаются.

Эти результаты однозначно доказывают, что полимеризация, инициированная ПС-макроинициаторами на основе ФБН, происходит по псевдоживому механизму.

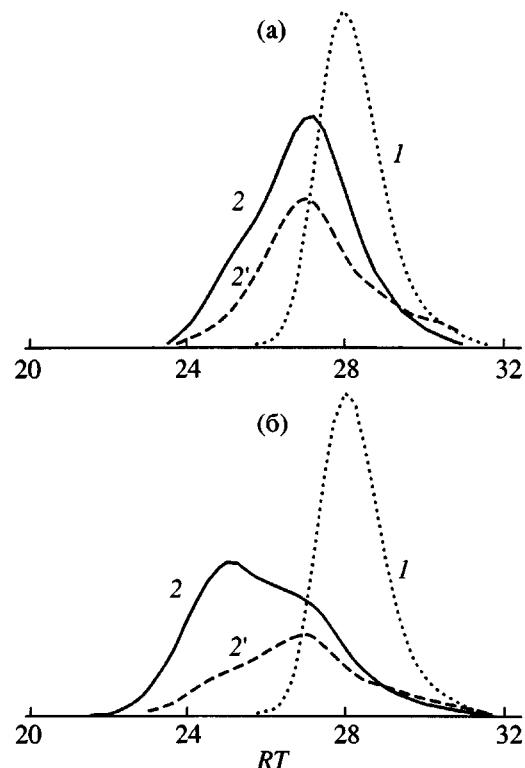


Рис. 8. ГПХ-кривые с рефрактометрическим детектором исходного ПС-12300 (1), а также продуктов блок-сополимеризации, полученных при конверсии 26 (а) и 46% (б), с рефрактометрическим (2) и УФ-детектором (2').

Полученный ПС инициирует не только гомополимеризацию стирола, но и блок-сополимеризацию БА.

Предварительно было показано, что при 120°C БА в присутствии системы пероксид бензоила–ФБН также способен полимеризоваться. Однако в отличие от стирола полимеризация БА не доходит до конца и останавливается на конверсии около 30%.

В качестве инициатора полимеризации БА мы использовали ПС-12300, полученный путем псевдоживой полимеризации в присутствии ФБН.

Из данных ГПХ продукта полимеризации в системе БА–ПС-12300 виден последовательный сдвиг кривых в высокомолекулярную область по ходу реакции (рис. 7б). Из ГПХ-кривых, записанных с УФ-детектором (рис. 8), следует, что поглощение, характерное для фенильных групп стирольных звеньев, наблюдается у существенно более длинных макромолекул, чем те, которые содержались в исходном ПС. Этот результат яв-

Таблица 4. Результаты блок-сополимеризации в системе БА–ПС-3700 (120°C, [ПС-12300] = 0.01 моль/л)

Время, мин	Конверсия, %	Гомо-ПС, %	Гомо-ПБА, %	Блок-сополимер, %	Доля БА в блок-сополимере, %
9	26	31.3	4.1	64.6	51
20	46	6.7	14.2	79.1	69
70	89	Следы	16	84	81

ляется однозначным доказательством того, что во всяком случае часть молекул исходного ПС превратилась в блок-сополимер. Чтобы количественно определить долю молекул ПС-12300, способных к образованию блок-сополимера, мы провели его фракционирование методом последовательной селективной экстракции. Результаты представлены в табл. 4. Видно, что основным компонентом продукта сополимеризации является блок-сополимер. Исходный ПС практически исчезает к концу процесса, а доля гомо-ПБА возрастает до 16%, вероятно, в результате реакции спонтанного инициирования. Содержание звеньев БА в блок-сополимере закономерно повышается до 80% к концу полимеризации, т.е. по мере нарастания длины цепи блока ПБА.

Хотя процесс блок-сополимеризации, по-видимому, несколько сложнее, чем это выражается простыми схемами псевдоживого роста цепи (на что указывают, в частности, неунимодальные ГПХ-кривые продуктов реакции), очевидно, что молекулы полистирольного аддукта ПС-12300 остаются активными и способными к инициированию полимеризации БА с образованием блок-сополимеров ПС–ПБА. Интересно отметить, что при использовании макроинициатора полимеризация БА доходит до глубоких конверсий, тогда как гомополимеризация БА под действием системы пероксид бензоила–ФБН останавливается на средних конверсиях.

Таким образом, нитроксильные на основе нитрона позволяют проводить полимеризацию БА при 120°C по псевдоживому механизму, тогда как ТЕМПО или его низкомолекулярные производные требуют для осуществления эффективной полимеризации акрилатов повышенных температур (>135°C). ПС, полученный в присутствии ФБН, является эффективным макроинициатором не только псевдоживой полимеризации стирола, но и акрилатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

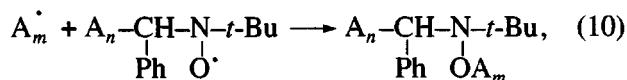
Совокупность полученных нами и известных из литературы результатов радикальной полимеризации под действием нитронов позволяет сделать важные выводы. Во-первых, замена традиционных нитроксилов (ТЕМПО и т.д.) на высокомолекулярные нитроксильные (продукты захвата радикалов роста цепи нитронами) позволяет осуществить полимеризацию по псевдоживому механизму с существенно более высокой скоростью. Во-вторых, появляется возможность расширить круг мономеров, полимеризующихся по псевдоживому механизму, и получать, в частности, различные блок-сополимеры.

На наш взгляд, исследование псевдоживой радикальной полимеризации под действием спиральных ловушек может быть весьма перспективным, так как применение высокомолекулярных нитроксилов на их основе открывает две дополнительные возможности по сравнению с традиционными нитроксилами.

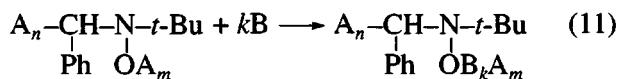
1. Варьируя соотношение нитрон–мономер, можно регулировать строение образующегося нитроксила (уравнение (8)). В самом деле, нитроксил на основе нитрона имеет два заместителя; если первый определяется только природой исходного нитрона (например, *t*-Ви в случае ФБН), то природа и размер (P_n) второго зависит от того, сколько и каких звеньев мономера успеет присоединиться к первичному радикалу до того, как растущий радикал впервые оборвется на молекуле нитрона по реакции (3). Известно, что свойства нитроксилов, и прежде всего лабильность концевой нитроксильной группы в полимере, зависят от строения заместителей при атоме азота [20]. Поэтому можно ожидать, что изменение длины и заместителя в нитроксиле приведет к изменению лабильности концевой группы, и как следствие, – к регулированию скорости полимеризации и механизма ступенчатого роста цепи.

2. В случае блок-сополимеризации применение высокомолекулярных нитроксилов на основе

нитронов может привести к синтезу триблок-сополимера типа АВА. (При использовании низкомолекулярных нитроксилов в этом случае образуется дублок-сополимер типа АВ.) Например, если при полимеризации мономера А на первой стадии формируется бисаддукт, содержащий два макрорадикала A_n и A_m



то на второй стадии при использовании этого бисаддукта в качестве инициатора полимеризации мономера В получается блок-сополимер с внутренним блоком B_k



Длину блоков A_m и B_k можно регулировать по обычным законам "живых" процессов, а длина блока A_n , как уже говорилось выше, зависит от соотношения концентраций мономер А : нитрон.

В заключение сравним основные характеристики высокотемпературной (120°C) псевдоживой радикальной полимеризации в присутствии полимерных нитроксилов на основе ФБН, установленные в настоящей работе, с низкотемпературной (50°C) полимеризацией, описанной в серии статей Д.Ф. Гришина с сотрудниками [6–9].

Высокотемпературная псевдоживая полимеризация в присутствии нитроксилов характерна для стирола и его ближайших аналогов. Концевая связь в данном случае оказывается достаточно лабильной и способной к обратимому разрыву. Другие мономеры (например, акриловые и метакриловые) полимеризуются много труднее или вообще не полимеризуются. Низкотемпературная полимеризация, наоборот, характерна для MMA; сведения о возможности полимеризации стирола в этих условиях противоречивы [14].

Результаты настоящей работы позволяют оценить энергию активации высокотемпературной псевдоживой полимеризации стирола в присутствии ФБН, которая составляет $\sim 120 \text{ кДж/моль}$. Это означает, что при 50°C для завершения полимеризации стирола потребуется около года. Для других мономеров, имеющих более прочную концевую связь в соответствующих аддуктах, время может быть только больше. Следовательно, быстрая (несколько часов) полимеризация при 50°C , описанная авторами работ [6–8], не может проходить по псевдоживому механизму.

Сравнение основных характеристик этих процессов только подтверждает сделанный вывод.

При псевдоживой полимеризации стирола (120°C) количество растущих цепей на протяжении всего процесса остается постоянным и равным количеству исходного инициатора. При полимеризации в присутствии ФБН при 50°C количество полимерных цепей растет по ходу процесса, но даже в конце составляет не более нескольких процентов от количества инициатора.

ПС, выделенный из реакционной смеси при высокотемпературной полимеризации в присутствии ФБН, остается активным и способным инициировать полимеризацию новой порции стирола или другого мономера – БА. Литературные данные об инициирующей активности продуктов низкотемпературной полимеризации не известны. По нашим оценкам, инициирующая активность таких продуктов при 50°C полностью отсутствует.

Инициирование полимеризации при 120°C происходит так, что время распада инициатора много меньше времени полимеризации. При 50°C инициатор распадается на протяжении всего процесса; время распада значительно больше времени полимеризации.

Степень полимеризации стирола в присутствии ФБН при 120°C растет от нескольких единиц до сотен звеньев по ходу процесса и подчиняется законам "живых" цепей. При низкотемпературной полимеризации цепь растет от 2500 звеньев в самом начале полимеризации до 6000 звеньев в конце.

К сожалению, как высокотемпературная, так и низкотемпературная полимеризация не приводят к получению полимеров с узким ММР. При низкотемпературной полимеризации это вообще невозможно, поскольку распад инициатора и соответственно образование новых макромолекул происходит на протяжении всего процесса полимеризации. При высокотемпературной полимеризации причина расширения ММР, по-видимому, не носит столь принципиального характера и определяется протеканием побочных реакций. Поэтому можно ожидать, что выбор оптимальных условий процесса и химической структуры агентов обратимого ингибиования позволит уменьшить влияние неблагоприятных факторов. Действительно, недавно было показано [14], что по аналогии с обычной нитроксильной псевдоживой полимеризацией предварительный прогрев системы при $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ позволяет заметно снизить полидисперсность ПС, полученного в присутствии изопропил-*трет*-бутилнитрона.

Таким образом, механизм низкотемпературной полимеризации пока неясен; она значительно более похожа на "неживую" полимеризацию по механизму вторичного ингибиования, описанную Б.Р. Смирновым [10]. В то же время результаты настоящей работы позволяют однозначно утверждать, что высокотемпературная (90–120°C) полимеризация стирола в присутствии пероксида бензоила и ФБН (т.е. фактически полимерного нитроксила, образующегося *in situ*) происходит по псевдоживому механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
2. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
3. Yoshida E., Sugita A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6422.
4. Yoshida E., Sugita A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 12. P. 2059.
5. Yoshida E., Nakamura M. // Polym. J. 1998. V. 30. № 11. P. 915.
6. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
7. Grishin D.F., Semyonycheva L.L., Kolyakina E.V. // Mendeleev Commun. 1999. № 6. P. 250.
8. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
9. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Соколов К.В., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 7. С. 1263.
10. Ильин А.А., Смирнов Б.Р., Голиков И.В., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 597.
11. Zink M.-O., Kramer A., Nesvadba P. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 21. P. 8106.
12. Nesvadba P., Kramer A., Steinmann A., Stauffer W. // Pat. PCT WO 99/03894. 1999.
13. Catala J.-M., Jousset S., Lamps J.-P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8654.
14. Detrembleur C., Sciannamea V., Koulic C., Claes M., Hoebeke M., Jerome R. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7214.
15. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1974.
16. Catala J.M., Bubel F., Hammouch S.O. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8441.
17. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984. С. 26.
18. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
19. Голубев В.Б., Максименко О.О., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2112.
20. Marque S., Le Mercier C., Tordo P., Fischer H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4403.

Pseudoliving Free-Radical Polymerization Mediated by Macromolecular Nitroxides Based on Nitrones

M. Yu. Zaremskii, A. P. Orlova, E. S. Garina, A. V. Olenin,
M. B. Lachinov, and V. B. Golubev

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

Abstract—Benzoyl peroxide-initiated polymerization of styrene mediated by phenyl-*tert*-butylnitrone was studied by isothermal calorimetry, ESR, and gel permeation chromatography (GPC). At a high temperature (120°C), the reaction follows the mechanism of reversible inhibition of growing radicals by macromolecular nitroxides resulting from the trapping of primary growing radicals by the nitrone. The polymerization shows features typical of pseudoliving processes: after a short initial period, the reaction proceeds at a constant reduced rate, the M_n of polystyrene (PS) increases with conversion, and the isolated PS reinitiates further the polymerization of styrene and butyl acrylate. In the latter case, a block copolymer appears, as is demonstrated by a two-detector GPC and selective extraction. The constant of living–dormant chains equilibrium and the rate constant for the trapping of growing radicals by the nitrone were calculated.