

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 6, с. 1082–1087

УДК 541.64:547.538.141:546.562

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ *бис-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трем-** **БУТИЛБЕНЗОСЕМИХИНОНА-1,2 МЕДИ (I)¹**

© 2004 г. Н. А. Копылова*, С. Г. Спирин*, В. К. Черкасов**,
А. В. Крашилина**, Ю. Д. Семчиков*, Г. А. Абакумов**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 24.06.2003 г.

Принята в печать 17.02.2004 г.

*Бис-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трем-*-бутилбензосемихинон-1,2 меди (I) при 70°C эффективно ингибирует процесс полимеризации стирола и бутилметакрилата, инициируемый ДАК. При термической полимеризации (95, 125°C) и фотополимеризации (25°C) стирола, проведенной по окончании индукционного периода, обнаружены признаки псевдоживой радикальной полимеризации – линейная зависимость ММ от конверсии в первом случае, $M_w/M_n = 1.32$ – во втором. Предложены схемы контролируемого роста цепи.*

До настоящего времени основными агентами псевдоживой или контролируемой радикальной полимеризации без переноса атома остаются нитроксильные радикалы [1–3], а полимеризация стирола в присутствии одного из них 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксила (**ТЕМПО**) считается примером идеальной контролируемой полимеризации. Однако использование нитроксильных радикалов ограничено по причине их избирательности по отношению к мономеру и высокой температуре контролируемой полимеризации, заметно превышающей 100°C. Поэтому поиск новых ста-

бильных радикалов, способных образовывать с радикалами роста аддукты с лабильной связью, является актуальной задачей. В соответствии с этим нами изучено влияние *бис-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трем-*-бутилбензосемихинона-1,2 меди (I)* (**СХМ**) на радикальную полимеризацию стирола и бутилметакрилата (**БМА**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед использованием мономеры подвергали очистке. Стирол сушили безводным CaCl_2 , БМА – безводным Na_2SO_4 и перегоняли при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 35^\circ\text{C}/0.8 \text{ кПа}$ для стирола и $62^\circ\text{C}/0.7 \text{ кПа}$ для БМА). Используемые растворители и инициатор ДАК очищали в соответствии с общепринятыми методиками [4]. Чистоту стирола, БМА и растворителей контролировали хроматографически, содержание основного вещества составляло не менее 99.5%. СХМ синтезирова-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32934), Научной программы “Университеты России” (проект УР.05.01.033) и гранта Конкурсного Центра фундаментального естествознания при СПбГУ (грант Е02-5.0-208).

E-mail: semchikov@ichem.unn.runnet.ru (Семчиков Юрий Денисович).

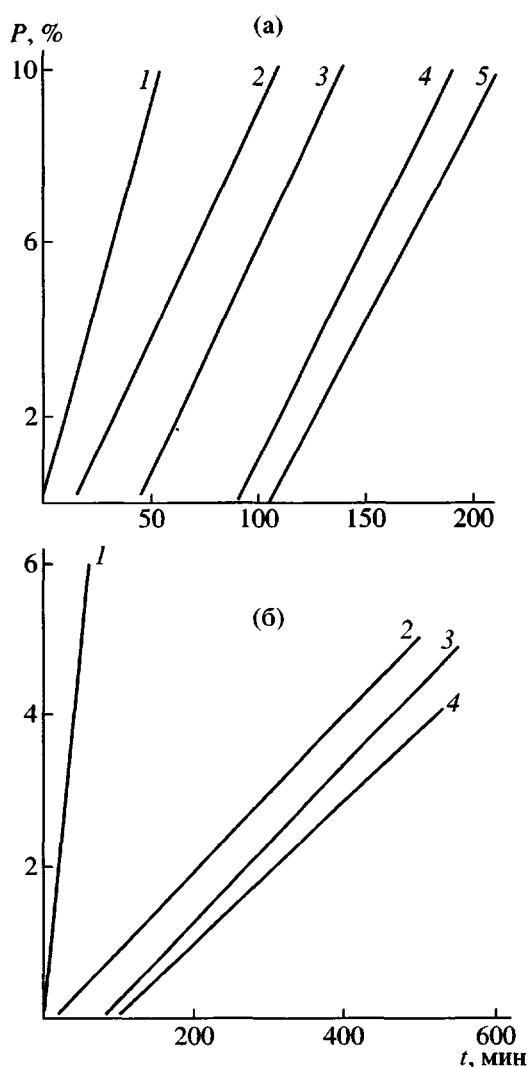
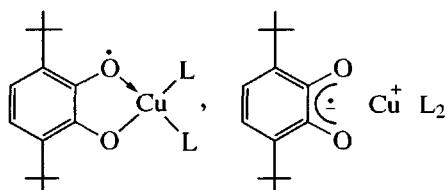


Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени при полимеризации стирола (а) и БМА (б) при 70°C , $[\text{ДАК}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л и разной концентрации CXM. а: $[\text{CXM}] \times 10^3 = 0$ (1), 0.56 (2), 2.5 (3), 5.6 (4) и 6.7 моль/л (5); б: $[\text{CXM}] \times 10^3 = 0$ (1), 4.0 (2), 10.0 (3) и 15.0 моль/л (4).

ли по методике [5]. Он представлял собой темно-фиолетовый порошок, устойчивый на воздухе и хорошо растворимый в исследуемых мономерах. Строение CXM обычно представляют следующими формулами:



(L – трифенилфосфин).

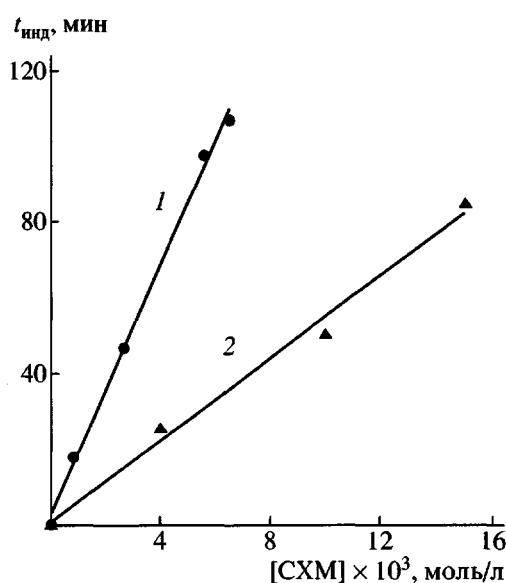


Рис. 2. Зависимость индукционного периода от концентрации CXM при полимеризации стирола (1) и БМА (2). $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

Полимеризацию мономеров, инициируемую ДАК, изучали дилатометрическим (70°C) и гравиметрическим (95 и 125°C) методами. Фотоинициируемую полимеризацию проводили при 25°C . Исходные реакционные смеси предварительно очищали трехкратным перемораживанием в вакууме. По достижении нужной конверсии ампулы охлаждали жидким азотом для прекращения реакции. Полученные полимеры очищали трехкратным переосаждением метанолом из раствора в хлороформе и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. ММ полимеров определяли методом ГПХ и вискозиметрии. Спектры свободных радикалов регистрировали с помощью радиоспектрометра АЭ-4700. Вид спектра соответствовал приведенному ранее в работе [5]. УФ-облучение осуществляли с использованием лампы ПРК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные, характеризующие CXM как ингибитор радикальной полимеризации. И при полимеризации стирола, и при полимеризации БМА индукционный период пропорционален концентрации ингибитора (рис. 2), однако при одной и той же концентрации ингибитора индукционный период больше в первом слу-

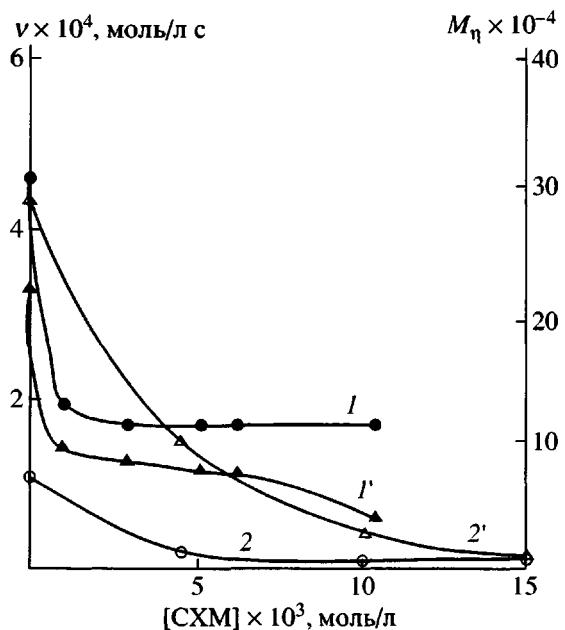


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола (1) и БМА (2), а также молекулярной массы ПС (1') и ПБМА (2') от концентрации СХМ. $T = 70^\circ\text{C}$, [ДАК] = 1×10^{-2} моль/л, конверсия 7%.

чае. По окончании индукционного периода скорость полимеризации не равна таковой в отсутствие ингибитора. Из этого следует, что СХМ не является “идеальным ингибитором”, т.е. оказывает влияние на полимеризационный процесс и по окончании индукционного периода. Такое влияние характеризуется данными, представленными на рис. 3, согласно которым СХМ существенно уменьшает как скорость, так и степень полимеризации ПС и ПБМА. Для этих эффектов характерны две особенности.

1. Скорость и степень полимеризации не изменяются симбатно, что можно было ожидать, исходя из представлений об идеальной радикальной реакционной способности. Если степень полимеризации прогрессивно уменьшается с увеличением концентрации ингибитора, то скорость полимеризации практически не зависит от последней, оставаясь существенно меньшей по сравнению с неингибиранной полимеризацией.

2. Упомянутые выше эффекты наиболее ярко выражены для БМА. В соответствии с представлениями о роли полярного фактора в радикальной (со)полимеризации данное обстоятельство может указывать на то, что в реакции с радикала-

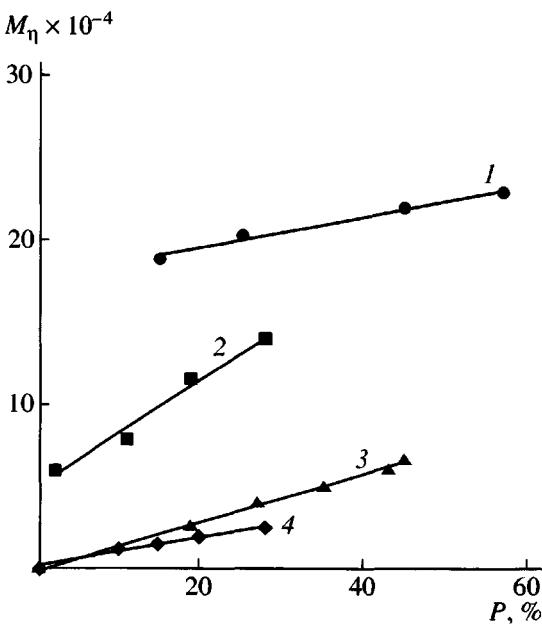


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы ПС от конверсии: 1, 2 – спонтанная полимеризация, 3, 4 – инициированная полимеризация. [СХМ] = 0 (1), 3.0×10^{-3} (2) и 1.5×10^{-2} моль/л (3); [ДАК] = 1×10^{-2} моль/л; $T = 125$ (1–3), 95°C (4).

ми СХМ выступает в качестве электронодонорного реагента (т.е., согласно схеме $Q-e$, полярный параметр СХМ $e < 0$). Это связано с наличием в молекуле последнего двух третбутильных групп и двух атомов кислорода, вызывающих индукционные эффекты и эффекты $\pi-p$ -сопряжения соответственно.

Возможность контролируемой радикальной полимеризации в присутствии СХМ была проверена на примере стирола. Известно, что наиболее существенным признаком псевдоживой радикальной полимеризации является линейная зависимость ММ от конверсии. Из рис. 4 следует, что указанная зависимость выполняется при термическом и вещественном инициировании полимеризации стирола в присутствии СХМ, причем в последнем случае при температуре как ниже, так и выше 100°C . При полимеризации, инициируемой ДАК, зависимость ММ от конверсии в обеих сериях экспериментов при 95 и 125°C экстраполируется в начало координат, что имеет принципиальное значение. В таблице приведены данные, характеризующие полидисперсность ПС, синтезированного при термическом и вещественном инициировании полимеризации стирола в присутствии ингибитора. Полидисперсность полученного ПС выше, чем при “идеальной псевдоживой” по-

Молекулярно-массовые характеристики ПС, полученного при термическом, вещественном и фотохимическом инициировании полимеризации в присутствии СХМ ($[ДАК] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л)

$[СХМ]$, моль/л	$T, ^\circ C$	Конверсия, %	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
1.5×10^{-2}	95	13	3.07	1.81	1.70
		20	3.47	2.04	1.70
3×10^{-3}	125*	10	8.00	5.00	1.60
1.5×10^{-3}	70, 25**	6	6.20	4.68	1.32
-	25	20	14.31	6.04	2.37

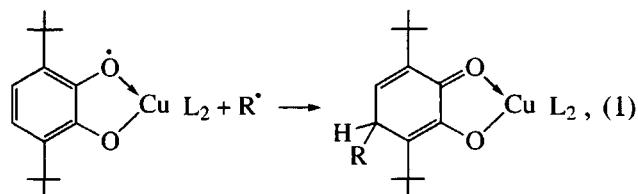
* В отсутствие ДАК.

** Получение аддукта при $70^\circ C$ (50 мин) с последующим УФ-облучением при $25^\circ C$ (25 ч).

лимеризации, наблюдаемой в присутствии ТЕМПО, что будет обсуждено ниже.

В целом участие СХМ в полимеризационном процессе может быть представлено следующими реакциями.

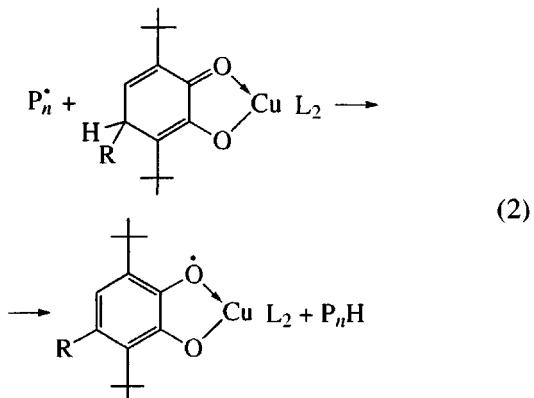
Первичное ингибиование радикальной полимеризации



где R^{\cdot} – радикалы, образующиеся при распаде инициатора.

В течение индукционного периода уменьшается интенсивность сигнала ЭПР бис-(трифенилfosфино)-3,6-ди-*терт*-бутилбензосемихинона-1,2 меди (I) (рис. 5). Поэтому первичное ингибиование, подавляющее полимеризацию, по-видимому, связано с представленной выше реакцией.

Вторичное ингибиование радикальной полимеризации



(P_n^{\cdot} – радикалы роста).

По окончании индукционного периода скорость и степень полимеризации существенно меньше по сравнению с полимеризацией в отсутствие СХМ, что указывает на наличие вторично-го ингибиования, которое может осуществляться по реакции (2).

Рост цепи

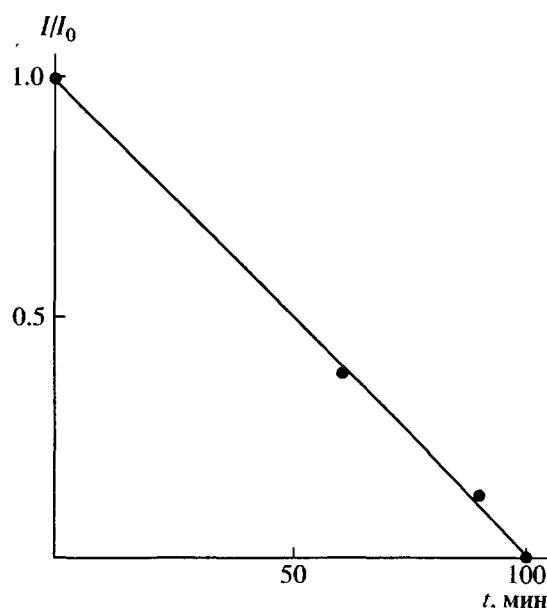
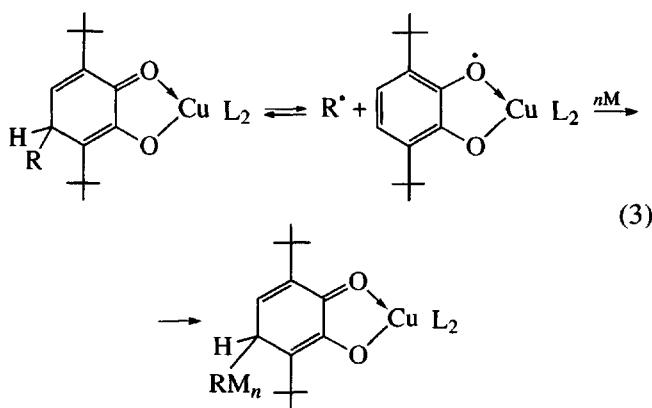


Рис. 5. Изменение относительной интенсивности сигнала ЭПР бис-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*терт*-бутилбензосемихинона-1,2 меди (I) в растворе стирола за время индукционного периода. $[СХМ] = 6.7 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДАК] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, $T = 70^\circ C$.

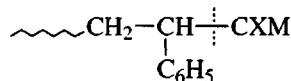


При повышенной температуре аддукт, образующийся в реакции (1), становится способным к обратимому росту цепи, поскольку содержит лабильную связь, способную к диссоциации.

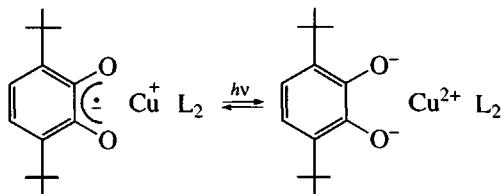
Конкуренция реакций (2) и (3), по-видимому, препятствует более эффективному контролю ММ полимера. Чтобы уменьшить относительный вклад реакции (2), необходимо понизить температуру полимеризации. Известно, что присоединение к ТЕМПО хромофорных групп позволило в некоторых случаях реализовать контролируемую радикальную полимеризацию [6]. Поскольку для СХМ характерна широкая область поглощения в видимой и УФ-части спектра, была предпринята попытка фотополимеризации стирола в присутствии аддукта СХМ при 25°C. Оказалось, что стирол в таких условиях полимеризуется, при этом величина параметра полидисперсности существенно ниже по сравнению с термическим и вещественным инициированием при более высоких температурах (таблица).

Мы полагаем, что в условиях УФ-облучения механизм контролируемой полимеризации стирола

ла в присутствии СХМ иной по сравнению с изложенным выше. На это указывает ряд обстоятельств. Во-первых, трудно предположить, что возможен гомолитический разрыв лабильной связи

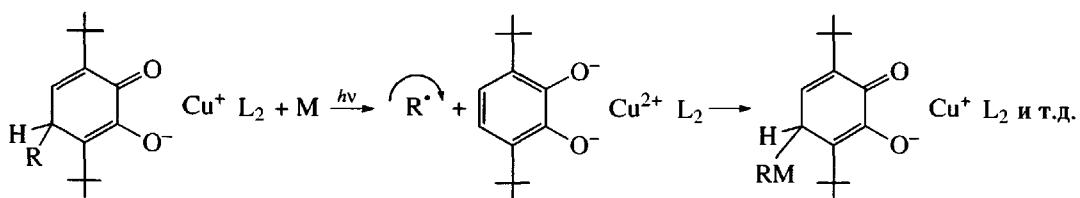


при 25°C. Во-вторых, для СХМ характерен внутримолекулярный перенос электрона, сопровождаемый переходом $\text{Cu}(\text{I}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{II})$, причем имеются указания на стимулирование этого процесса ультрафиолетом. О последнем свидетельствуют результаты следующего опыта². Ампулу диаметром 4 мм, заполненную раствором СХМ в стироле концентрацией 1×10^{-3} моль/л, облучали 20 мин УФ-светом в условиях, соответствующих условиям полимеризации (25°C). В результате фиолетовая окраска, присущая СХМ и его растворам, превращалась в светло-желтую, а сигнал ЭПР исчезал. Описанный выше процесс может быть представлен реакцией



Менее вероятна реакция, аналогичная реакции (1), где R^{\cdot} являлись бы продуктом фотолиза стирола (ввиду фильтрующего действия некварцевого стекла ампул и термостата).

С учетом приведенных фактов фотополимеризация стирола (M) в присутствии аддукта СХМ может быть представлена следующим образом:



Следует заметить, что катехолатный комплекс $\text{Cu}(\text{II})$, фигурирующий в обеих реакциях, по-видимому, существует лишь в фотовозбужденном короткоживущем состоянии. Поэтому при стационарном режиме контролируемой фотополимеризации $[\text{Cu}(\text{II})] \ll [\text{Cu}(\text{I})]$. В целом предлагаемый

механизм контроля ММ существенно отличается от двух основных механизмов псевдоживой радикальной полимеризации с участием стабильных радикалов типа ТЕМПО [7] и ATRP [8, 9].

²Данная часть работы выполнена Н.В. Зеленцовой, за что авторы выносят ей глубокую благодарность.

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. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
5. Мураев В. А., Абакумов Г. А., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 3. С. 620.
6. Hu S., Malpert J.H., Yang X., Neckers D.C. // Polymer. 2000. V. 41. № 2. P. 445.
7. Georges M.K., Verergin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2987.
8. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1721.
9. Wang J.S., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 20. P. 5614.

**Free-Radical Polymerization of Styrene
and Butyl Methacrylate in the Presence
of [bis(Triphenylphosphino)(3,6-di-*tert*-butylbenzosemiquinone-1,2)copper(I)]**

N. A. Kopylova*, S. G. Spirin*, V. K. Cherkasov**, A. V. Krashilina**,
Yu. D. Semchikov*, and G. A. Abakumov**

* Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, korp. 2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

** Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—At 70°C, [bis(triphenylphosphino)(3,6-di-*tert*-butylbenzosemiquinone-1,2)copper(I)] efficiently inhibits AIBN-induced polymerizations of styrene and butyl methacrylate. After the end of the induction period, thermal (95, 125°C) and photoinduced (25°C) polymerization of styrene exhibits features typical of pseudo-living radical polymerization, namely, the linear relation between the polymer molecular mass and conversion, in the first case, and $M_w/M_n = 1.32$, in the second. Schemes of controlled chain propagation are suggested.