

УДК 541(64+14):547.241

ФОТО(СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ *бис*-(ТРИФЕНИЛФОСФИНО)-3,6-ДИ-*трет*- БУТИЛБЕНЗОСЕМИХИНОНА-1,2 МЕДИ(I)¹

© 2005 г. О. А. Шаменкова*, Н. А. Копылова*, Ю. Д. Семчиков*, Ю. А. Курский**,
В. К. Черкасов**, 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 19.01.2005 г.

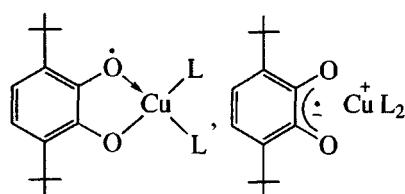
Принята в печать 28.06.2005 г.

В присутствии аддукта стабильного радикала *бис*-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинона-1,2 меди(I) при 25°C и УФ-ионизации осуществлена блок-сополимеризация стирола с бутилметакрилатом на активном полистироле ($M_w/M_n = 1.32$), полученном в тех же условиях, а также азеотропная сополимеризация стирола с бутилметакрилатом. Методом ЯМР найдено, что при фотоинициируемой полимеризации метилметакрилата *бис*-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинона-1,2 меди(I) оказывает заметное влияние на микротактичность полимера. В отсутствие УФ-облучения указанные эффекты не проявляются. Предположено, что влияние семихинолятного комплекса на элементарный акт роста цепи связано с фотоиндуцируемым внутримолекулярным переносом электрона, который сопровождается переходом Cu(I) —> Cu(II).

В настоящее время под понятием контролируемая радикальная полимеризация подразумевается, прежде всего, контроль молекулярно-массовых характеристик полимера [1]. Наиболее известные агенты контролируемой полимеризации, и в первую очередь нитроксильные радикалы не влияют на состав сополимера [2–4] и, следовательно, на реакцию роста цепи. Между тем, в многочисленных работах [5] было показано, что при радикальной полимеризации и сополимеризации мономеров, образующих координационные связи с кислотами Льюиса, существенно изменяются как абсолютные, так и относительные значения констант скорости роста, а в присутствии веществ, содержащих атомы переходных металлов изменяется также микротактичность цепи [6, 7]. Из изложенного следует, что введение в состав молекулы стабильного радикала атома металла может привести к расширению

сферы контроля элементарных реакций радикальной полимеризации.

Цель настоящей работы – проверка указанного предположения на примере изучения полимеризации виниловых мономеров в присутствии стабильного радикала *бис*-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинона-1,2 меди(I) (СХМ).

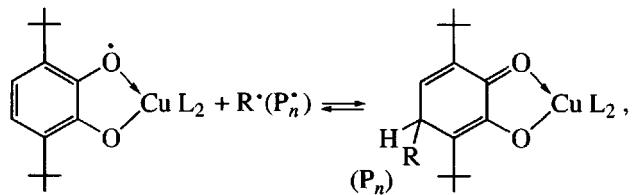


(L – трифенилфосфиновый лиганд)

Ранее нами [8] при изучении инициируемой радикальной полимеризации бутилметакрилата (БМА) в присутствии СХМ ($T = 90\text{--}125^\circ\text{C}$) обнаружен типичный признак контролируемой радикальной полимеризации – линейный рост ММ полимера с конверсией, что было связано с образованием аддукта и последующим обратимым ингибиением в процессе роста цепи:

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33030) и программы “Развитие научного потенциала Высшей школы” (проект 4671).

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



где R^{\cdot} – первичный радикал, L – трифенилfosфин, P_n^{\cdot} – радикал роста.

Довольно значительная полидисперсность $M_w/M_n = 1.6$ объяснена параллельным протеканием реакции передачи цепи путем отрыва атома водорода от аддукта; доля этой реакции растет с увеличением температуры. С целью понижения вклада указанного процесса была проведена фотополимеризация стирола при 25°C в присутствии СХМ и найдено, что $M_w/M_n = 1.32$.

Данная работа посвящена выявлению признаков контроля за реакцией роста цепи при фотополимеризации в присутствии СХМ. С этой целью изучали влияние последнего на состав сополимера при сополимеризации стирола с БМА и на триадный состав (стереохимию звеньев) при полимеризации метилметакрилата (ММА). Для подтверждения “псевдоживого” характера фотоконтролируемой радикальной (ко)полимеризации была осуществлена блок-сополимеризация на основе активного ПС, полученного в присутствии СХМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры промышленного производства подвергали дополнительной очистке. Стирол, БМА, MMA сушили безводным сульфатом натрия. Затем MMA перегоняли при атмосферном давлении, а стирол и БМА – при пониженном ($T_{\text{кип}} = 35^{\circ}\text{C}/0.8 \text{ кПа}$ для стирола и $62^{\circ}\text{C}/0.7 \text{ кПа}$ для БМА). Инициатор ДАК дважды перекристаллизовывали из диэтилового эфира. СХМ синтезировали по методике [9]. Растворители очищали по общепринятым методикам [10].

При получении аддукта реакционную смесь, содержащую стирол, ДАК (1×10^{-2} моль/л) и СХМ (1.5×10^{-3} моль/л), заливали в ампулу, освобождали от кислорода воздуха трехкратным погружением жидким азотом при пониженном давлении и отпаивали. Смесь прогревали при 70°C до окончания индукционного периода, которое совпадает с исчезновением ЭПР-сигнала. Затем ампулу охлаждали и помещали в стеклянный термостат, заполненный водой. Фото(ко)полиме-

ризацию проводили при 25°C , облучение вели с помощью лампы ПРК.

По достижении конверсии 7% ПС выделяли из реакционной смеси и очищали трехкратным пересаждением метанолом из раствора в хлороформе. Высушенный полимер, по данным ГПХ, имел $M_w/M_n = 1.32$, $M_n = 46.8 \times 10^3$. Для проведения блок-сополимеризации готовили растворы ПС в БМА, заливали их в ампулы-дилатометры, дегазировали в вакууме и проводили процесс под УФ-облучением при 25°C . Аналогично, т.е. через стадию образования аддукта, и при тех же концентрациях СХМ и ДАК осуществляли сополимеризацию различных мономеров до конверсии 7%.

Молекулярно-massовые характеристики полимеров и сополимеров определяли методом ГПХ на гель-проникающем хроматографе “Waters” с рефрактометрическим и УФ-детекторами. Блок-сополимер ПС–ПБМА отделяли от гомополимера ПБМА методом селективной экстракции на аппарате Сокслета изопропиловым спиртом, который при комнатной температуре селективно растворяет ПБМА. Состав сополимеров стирол–БМА находили методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре “Specord IR-75”. Спектры ЯМР снимали на спектрометре “Bruker Avance DPX-200”.

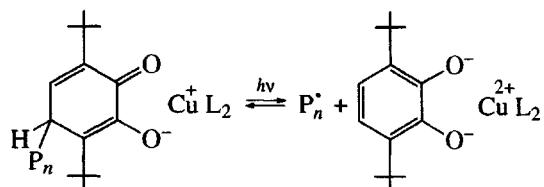
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из тестов, позволяющих объективно судить о возможном влиянии каких-либо факторов на константы скорости роста цепи, является сополимеризация, так как состав сополимера и относительная активность мономеров определяется отношением соответствующих констант роста. Известно, что контролируемая полимеризация характерна для узкого круга мономеров, к которым в первую очередь относятся стирол и метакрилаты; они и были выбраны нами для (ко)полимеризации.

На рис. 1 представлены кривые состава, отвечающие контролируемой фотосополимеризации стирола и БМА в присутствии СХМ и инициируемой без СХМ (по данным [11]). Видно, что в первом случае кривая состава близка к линии азеотропа, т.е. отвечает азеотропной сополимеризации, однако этот результат, по-видимому, имеет частный характер, поскольку при сополимеризации стирола с MMA влияние СХМ на состав сополимера не обнаружено, а при сополимеризации с БА оно весьма незначительное.

Другой характеристикой полимеризационного процесса, целиком связанной с реакцией роста, является стереохимия макромолекулы. Влияние СХМ на стереохимию макромолекулы изучали на примере ПММА, синтезированного в присутствии указанного комплекса. Известно, что триадный состав ПММА, полученного методом свободнорадикальной полимеризации, существенно зависит от температуры синтеза и подчиняется статистике Бернулли [12], поэтому полимеры синтезировали при двух температурах – 25 и 70°C. Из таблицы 1 видно, что при 70°C и вещественно-термическом инициировании СХМ не влияет на триадный состав макромолекул ПММА, тогда как при фотополимеризации MMA в присутствии СХМ это влияние вполне определено.

Уменьшение вероятности мезо-присоединения, т.е. уменьшение вероятности формирования изотриад в случае фотополимеризации MMA, может быть связано с образованием донорно-акцепторных комплексов СХМ с реагентами. Имеется в виду донорно-акцепторное взаимодействие атомов кислорода эфирной группы с атомом меди СХМ. Однако координационная сфера в СХМ насыщена, так как координационное число Cu(I) равно четырем. Поскольку для Cu(II) координационное число достигает 5 и 6 [13], следует допустить, что в условиях фотоконтролируемой (со)полимеризации в присутствии СХМ наблюдается переход Cu(I) → Cu(II), вызванный фотоиндуцированным переносом электрона:



Гипотеза о возможности протекания такого процесса изложена нами в предшествующей работе [8].

Триадный состав ПММА, полученного радикальной полимеризацией в различных условиях ($[ДАК] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л)

Условия полимеризации		Доли триад, %		
T, °C	[СХМ] × 10 ³ , моль/л	изо-	синдио-	гетеро-
70	1.2	6.8/6.8	54.7/54.7	38.5/38.5
25*	1.2	4.4/3.6	62.4/65.6	33.2/30.8
25*	4.0	4.4/2.9	62.4/68.7	33.2/28.4

Примечание. В числителе – теоретические данные, в знаменателе – экспериментальные.
* УФ-облучение.

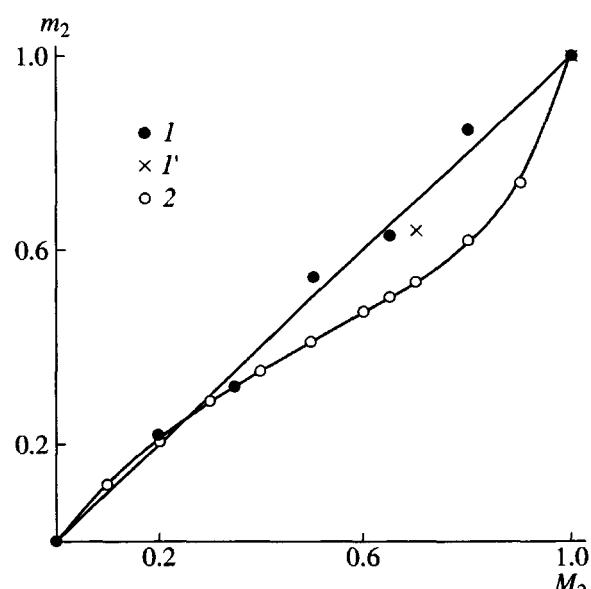
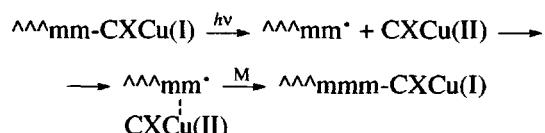


Рис. 1. Кривые состава сополимера стирол–БМА (M_2). 1, 1' – УФ, $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{СХМ}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 10^{-2}$ моль/л. 1 – ИК, 1' – ЯМР-анализ; 2 – [дициклопроксидикарбонат] = $= 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 25^\circ\text{C}$, ИК-анализ.

Поглощение кванта света приводит к образованию катехолатного дианиона и неустойчивого колебательно-возбужденного радикала, который быстро реагирует с любой из молекул окружения; при этом дианион оказывается координационно-связанным с предконцевым или концевым звеном, что стерически наиболее благоприятно. Затем неустойчивый катехолатный анион претерпевает спонтанный внутримолекулярный перенос электрона, сопровождаемый переходом $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$, одновременно восстанавливается лабильная связь СХМ с радикалом роста. Обобщенную схему процесса можно представить следующим образом



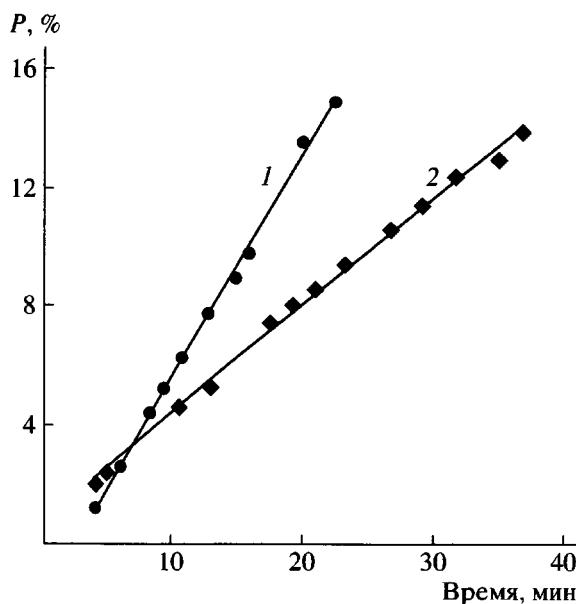


Рис. 2. Изменение во времени конверсии БМА при его блок-сополимеризации с ПС под действием УФ-облучения; $T = 25^\circ\text{C}$, $\omega_{\text{ПС}} = 5$ (1) и 3.6% (2).

Одним из основных признаков контролируемой “псевдоживой” радикальной полимеризации является способность выделенных из реакционной смеси полимеров инициировать дальнейшую полимеризацию новой порции мономера. Для проверки инициирующей способности ПС ($M_w/M_n = 1.32$, $M_n = 46800$), полученного нами ранее [8] в присутствии СХМ (УФ, 25°C), в тех же условиях была проведена полимеризация БМА, инициированная указанным ПС. Концентрация ПС составляла 5 и 3.6% по массе (полученные продукты полимеризации упоминаются далее как образцы 1 и 2 соответственно). Уменьшение концентрации активного ПС привело к снижению как индукционного периода от 140 до 60 мин, так и скорости полимеризации от 0.72 до 0.36%/ч; кинетические кривые имеют линейный характер (рис. 2). Образец 1 ($\omega_{\text{ПС}} = 5\%$) с конверсией 15% был подвергнут фракционированию. Доля выделенного блок-сополимера 68%, ПБМА – 32%; ПС в образце не обнаружено, т.е. весь исходный ПС вступает в реакцию блок-сополимеризации с БМА. Образование ПБМА обусловлено фотоинициируемой полимеризацией БМА.

Образец 2 ($\omega_{\text{ПС}} = 3.6\%$) с конверсией 20% изучали методом ГПХ. На рис. 3 приведена его хроматограмма и, для сравнения, хроматограмма исходного ПС. Оказалось, что ММР образца 2 име-

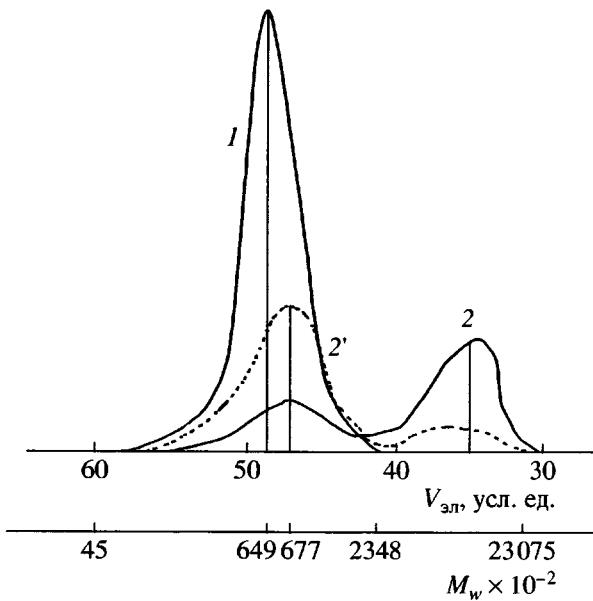
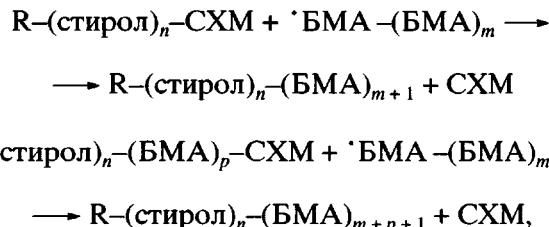


Рис. 3. Гель-хроматограммы исходного макроинициатора ПС (1) и блок-сополимера ПС-ПБМА (2, 2'). 2 – рефрактометрический, 2' – УФ-детектор.

ет бимодальный характер. С использованием УФ-детектора было зафиксировано наличие звеньев стирола во фракциях, соответствующих обеим модам (условно высокомолекулярная и низкомолекулярная фракции, соответственно $M_w = 23.1 \times 10^5$ и 67.8×10^3). Наличие звеньев стирола в высокомолекулярной фракции не вызывает удивления и достоверно указывает на образование блок-сополимера путем контролированного роста цепи. Присутствие стирола в низкомолекулярной фракции не согласуется с результатами фракционирования образца 1, из которых следует, что весь исходный ПС является активным. Мы полагаем, что существование стирола в этой фракции обусловлено образованием блок-сополимера в результате вытеснения СХМ из аддукта на конце цепи низкомолекулярными радикалами роста БМА, образующимися вследствие фотоинициирования.



где n, m – степень полимеризации активного ПС и радикала роста БМА, p – число звеньев БМА, присоединившихся к активному ПС.

Значения m и p , по-видимому, невелики, поскольку M_w низкомолекулярной фракции незначительно превышает M_w макроинициатора, также следует отметить, что содержание фенильных звеньев в данной фракции преобладает (рис. 3). Имеются подтверждения возможности протекания приведенной реакции. Так, мы обнаружили [14], что при образовании аддукта 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (**ТЕМПО**) с первичными радикалами и(или) низкомолекулярными радикалами роста в системе ТЕМПО–ММА–ДАК (75°C) при относительно большом избытке последнего, ЭПР-сигнал ТЕМПО сначала исчезает, а затем по прошествии определенного времени вновь появляется. Это было объяснено вытеснением стабильного радикала из аддукта радикалами, возникающими вследствие распада инициатора, продолжающегося после образования аддукта. На возможность протекания “реакции вытеснения” указывали также в работе [15], при этом подчеркивали, что она характерна лишь для низкомолекулярных радикалов роста.

Таким образом, из настоящей работы следует, что при определенных условиях в рамках контролируемой “псевдоживой” полимеризации можно влиять не только на молекулярно-массовые характеристики полимера посредством обратимого ингибирования, но и на элементарный акт роста цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
2. Baumann M., Schmidt-Naake G. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. P. 2751.
3. Baethge H., Butz S., Chang-Hun Han, Schmidt-Naake G. // Angew. Makromol. Chem. 1999. № 267. S. 52.
4. Butz S., Baethge H., Schmidt-Naake G. // Angew. Makromol. Chem. 1999. № 270. S. 42.
5. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
6. Bamford C.H., Blackia M.S. // Chem. Ind. London. 1962. P. 1763.
7. Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Прокудина Е.М., Мусухов Р.Р., Колесов С.В. // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 1. С. 69.
8. Копылова Н.А., Спирина С.Г., Черкасов В.К., Крашилина А.В., Семчиков Ю.Д., Абакумов Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 6. С. 1082.
9. Муравьев В.А., Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 3. С. 620.
10. Вайсбергер А., Прокудаэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
11. Egorochkin G.A., Semchikov Yu. D., Smirnova L.A., Karyakin N. V., Kutin A.M. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 6. P. 681.
12. Fox T.G., Schnecko H.W. // Polymer. 1962. V. 3. № 4. P. 574.
13. Котон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 1.
14. Зеленцова Н.В., Зеленцов С.В., Семчиков Ю.Д., Кузнецов М.В., Копылова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1426.
15. Goto M., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5183.

Photo(co)polymerization of Vinyl Monomers in the Presence of [bis(Triphenylphosphino)(3,6-di-*tert*-butylbenzosemiquinone-1,2) Copper(I)]

O. A. Shamenkova*, N. A. Kopylova*, Yu. D. Semchikov*, Yu. A. Kurskii**,
V. K. Cherkasov**, and G. A. Abakumov**

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

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

Abstract—In the presence of an adduct of a stable radical [bis(triphenylphosphino)(3,6-di-*tert*-butylbenzosemiquinone-1,2)copper(I)] at 25°C under UV initiation, the block copolymerization of styrene with butyl methacrylate was conducted using an active polystyrene ($M_w/M_n = 1.32$) prepared under the same conditions, as well as the azeotropic copolymerization of styrene with butyl methacrylate. NMR studies showed that, in the photoinduced polymerization of methyl methacrylate, [bis(triphenylphosphino)(3,6-di-*tert*-butylbenzosemiquinone-1,2)copper(I)] strongly affects the microtacticity of the polymer. In the absence of UV irradiation, the above effects are not observed. It was proposed that the effect of the semiquinolate complex on the elementary event of chain growth is related to the photoinduced intramolecular electron transfer that is accompanied by the Cu(I) → Cu(II) transition.