

УДК 541.64:547.233

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ДИ-*трем*-БУТИЛАМИНА¹

© 2005 г. Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин

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

Поступила в редакцию 15.12.2004 г.

Принята в печать 12.07.2005 г.

Изучены особенности синтеза полиметилметакрилата в присутствии ди-*трем*-бутиламина и дицетилпероксидикарбоната, который одновременно выполняет функцию инициатора радикальной полимеризации и окислителя амина до нитроксильного радикала. Показано, что бинарная композиция (вторичный амин + пероксид) способна регулировать кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики ПММА в условиях радикальной полимеризации, протекающей без автоускорения с относительно высокой скоростью.

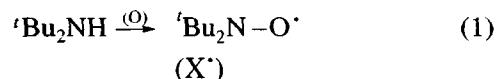
Контролируемая полимеризация по механизму обратимого ингибиования является одним из наиболее перспективных направлений в химии высокомолекулярных соединений последних лет. Указанный подход к синтезу полимеров в условиях радикального инициирования обеспечивает управление ростом цепи, в том числе протекание полимеризации без гелеобразования, дает возможность синтезировать полимерные материалы с относительно узким ММР, получать градиентные и блок-сополимеры [1–3].

Наиболее известным и хорошо изученным обратимым ингибитором, несомненно, является 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (**ТЕМПО**), применение которого наряду с перечисленными выше достоинствами характеризуется и рядом существенных недостатков и ограничений [4–6]. Прежде всего это низкая скорость полимеризации – процесс протекает до глубоких степеней конверсии за 2–3 суток, а также избирательность по отношению к мономерам – ТЕМПО эффективно работает лишь в случае гомо- и сополимеризации стирола и его аналогов и практически не эффективен при синтезе поли(мет)акрилатов, что соответственно накладывает определенные

ограничения на область его применения и перспективы практического использования.

Нитроксильные радикалы, имеющие большие стерические и пространственные затруднения, чем ТЕМПО, оказывают значительно меньший ингибирующий эффект на скорость полимеризации, одновременно обеспечивая высокий контроль молекулярно-массовых характеристик полимеров. В частности, нитроксильные спин-аддукты макрорадикалов с нитронами и нитрозосоединениями [7–11], фосфорсодержащие нитроксильные радикалы [12] и ряд других пространственно затрудненных нитроксильных радикалов [13] позволяют проводить контролируемый синтез полимеров в кинетических режимах и температурных условиях, максимально приближенных к промышленным.

В настоящей работе в плане разработки новых эффективных регуляторов роста цепи предложено использовать пространственно затрудненные вторичные амины, в частности ди-*трем*-бутиламин (**ДБА**). Как известно [14], в присутствии окислителей вторичные амины могут окисляться до нитроксильных радикалов



Окислителями в реакциях этого типа традиционно служат оксиды некоторых переходных ме-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32688) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-884.2004.3).

E-mail: kelena@ichem.unn.ru (Колякина Елена Валерьевна).

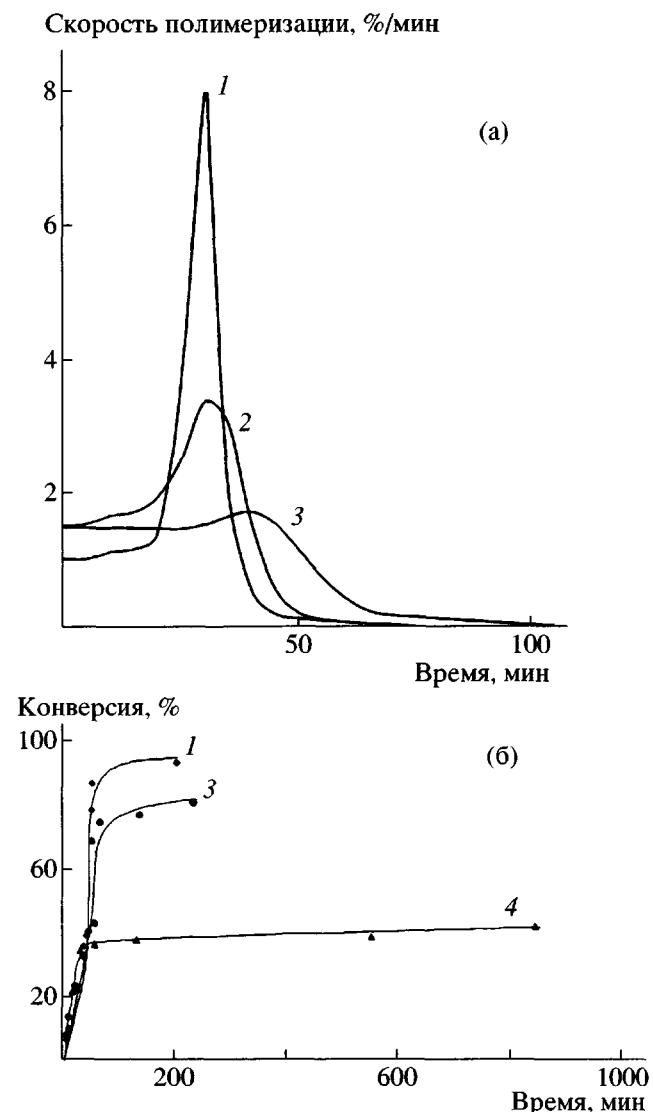
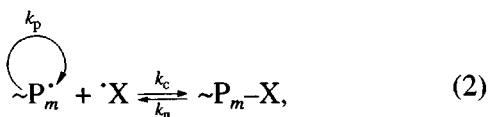


Рис. 1. Дифференциальные (а) и интегральные кинетические кривые (б) полимеризации ММА в присутствии ДБА при 65°C. Инициатор ДПК (0.1 мол. %). Концентрация [ДБА] = 0 (1), 0.10 (2), 0.125 (3) и 0.250 мол. % (4).

таллов, а также пероксид водорода и некоторые другие окислительные агенты. С практической точки зрения представлялось интересным и рациональным использовать в качестве окислителей органические пероксиды, которые одновременно способны выполнять как функцию радикального инициатора, так и окислительного реагента.

Логично предположить, что образующийся непосредственно в реакции ди-*трет*-бутилнитроксил будет способен регулировать рост полимерной цепи по известной схеме [1, 2]



где $\sim P_m$ – макрорадикал роста, X^* – стабильный нитроксильный радикал, k_d – константа скорости диссоциации аддукта, k_c – константа скорости рекомбинации, k_p – константа скорости роста.

В свете изложенного целью настоящей работы – изучение закономерностей полимеризации ММА в присутствии бинарного инициатора-регулятора на основе дицетилпероксидикарбоната (ДПК), активно используемого в промышленности для инициирования полимеризационных процессов, и ДБА как потенциального источника стабильных нитроксильных радикалов – регуляторов роста цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДБА синтезировали по методике [15], физико-химические константы соответствуют литературным данным. ДПК, ДАК, ММА и растворители очищали по стандартным методикам. Контроль кинетики полимеризации осуществляли весовым и термографическим методами [16]. ММ полимеров определяли вискозиметрически [17], а также методом ГПХ на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , 3×10^4 , 10^4 , 10^3 и 250 \AA ("Waters", США). Детектором служил дифференциальный рефрактометр R-403 ("Waters"), элюент ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола [18]. ЭПР-спектроскопические исследования осуществляли на приборе АЭ-4700. В качестве эталона для калибровки магнитного поля использовали ионы марганца в кристаллической решетке оксида магния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что введение в полимеризационную систему ДБА в количестве, соизмеримом с концентрацией инициатора, приводит к вырождению гель-эффекта (рис. 1а). При более высокой концентрации ДБА (0.25 мол.% и выше) полимеризация при 65°C протекает до некоторого предельного значения конверсии (~40%), причем быстрое превращение мономера в полимер до конверсии 30% происходит уже за первые 30 мин.

Дальнейшее проведение синтеза ПММА в течение 40 ч практически не увеличивает выход полимера – предельная конверсия не превышает 40% (рис. 1б). Однако повышение температуры полимеризации MMA до 100°C дает возможность увеличить выход полимера до 85%.

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии ДБА, представлены в табл. 1. Установлено, что как средневязкостная, так и среднечисленная MM полимера, линейно возрастают с увеличением конверсии (рис. 2, кривые 2, 3), что является одним из признаков контролируемой радикальной полимеризации [1–3].

Полученные данные свидетельствуют о том, что образующиеся *in situ* в результате окисления ДБА пероксидным инициатором стабильные нитроксильные спин-аддукты (реакция (1)) принимают непосредственное участие в стадии роста цепи, оказывая влияние как на кинетические параметры полимеризации, так и на молекулярно-массовые характеристики полимеров.

Прямые доказательства образования в исследуемой полимеризационной системе нитроксильных радикалов получены методом ЭПР – зафиксировано наличие триплета с константой расщепления на атоме азота $a_N = 15.5$ Гц. При этом

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПММА ($T = 65^\circ\text{C}$, [ДПК] = 0.1 мол. %)

Опыт, №	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	8.6	86	144	1.7
2	93.0	220	978	4.5
3	13.3	46	74	1.6
4	32.7	62	131	2.1
5	40.3	68	172	2.5
6	76.6	133	462	3.5
7*	85.0	138	653	4.7

Примечание. [ДБА] = 0 (опыты 1, 2), 0.125 (опыты 3–6) и 0.25 мол. % (опыт 7).

* $T = 100^\circ\text{C}$.

указанный спин-аддукт формируется при использовании именно пероксидного инициатора. В случае применения ДАК как инициатора в присутствии ДБА образование нитроксильных радикалов в процессе полимеризации не зафиксировано – азосоединения не способны окислять амины до нитроксилов. Кроме того, при полимеризации MMA в присутствии ДАК как инициатора гель-эффект вырождается при введении в систему значительно большего количества ДБА (3–10%), чем в случае ДПК (рис. 3). В данном случае снятие гель-эффекта, вероятно, обусловлено реак-

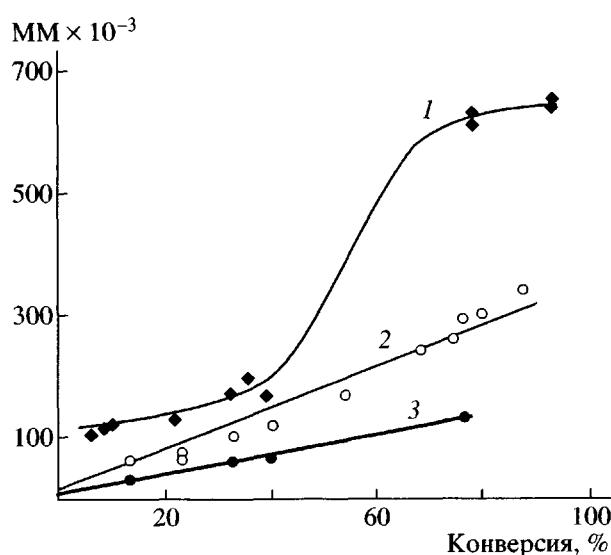


Рис. 2. Зависимость средневязкостной (1, 2) и среднечисленной (3) молекулярной массы ПММА от конверсии. Условия синтеза полимеров: $T = 65^\circ\text{C}$, инициатор ДПК (0.1 мол. %). [ДБА] = 0 (1) и 0.125 (мол. %) (2, 3).

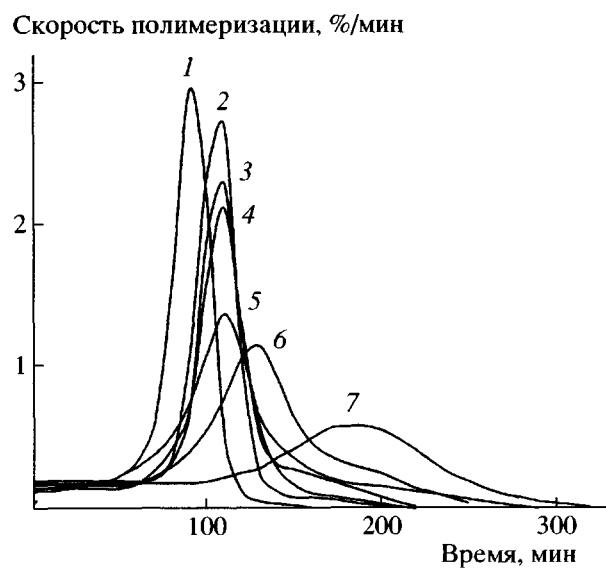


Рис. 3. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии ДБА при 65°C . Инициатор ДАК (0.1 мол. %). [ДБА] = 0 (1), 0.01 (2), 1 (3), 2 (4), 3 (5), 5 (6) и 10 (мол. %) (7).

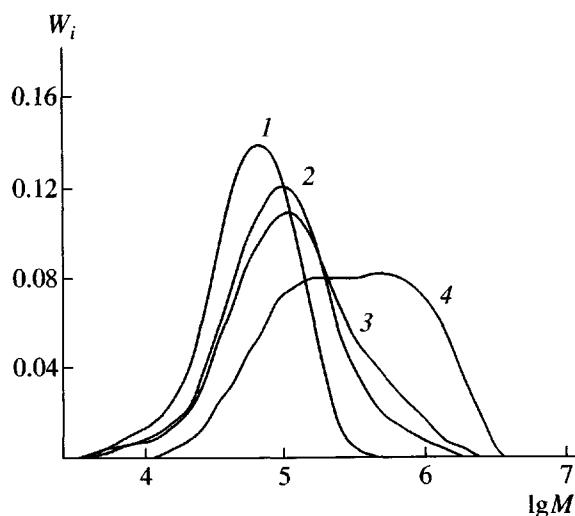


Рис. 4. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения ПММА, синтезированного при 65°C в присутствии 0.1 мол. % ДПК и 0.125 мол. % ДБА. Конверсия 13.3 (1), 32.7 (2), 40.3 (3) и 76.6% (4).

цией передачи цепи на ДБА, благодаря наличию у последнего подвижного водорода при атоме азота



и в меньшей степени за счет атомов водорода метильных групп *трет*-бутильного радикала. Как известно [19], подавление гель-эффекта за счет введения передатчиков цепи является известным методом регулирования кинетических параметров полимеризации.

Кривые молекулярно-массового распределения ПММА, синтезированного в присутствии ДБА, представлены на рис. 4. Как видно, с увеличением конверсий мода последовательно сдвигается в область образования высокомолекулярных продуктов, что характерно для процессов, протекающих в режиме "живых" цепей. Однако также заметно и существенное уширение ММР, вероят-

Таблица 2. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA от концентрации ДБА ($T = 50^\circ\text{C}$, [ДПК] = 0.1 мол. %)

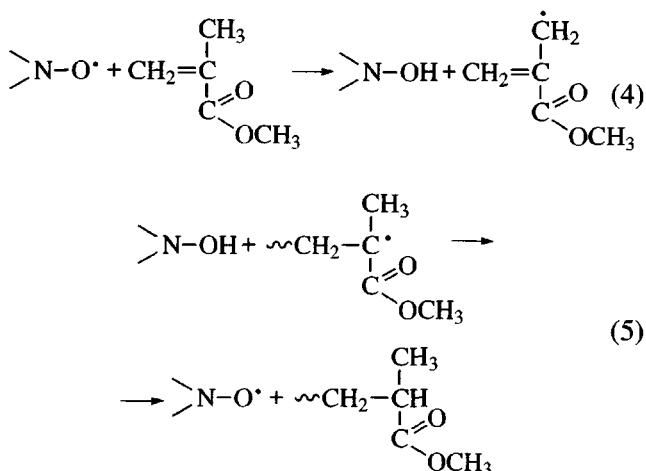
Опыт, №	[ДБА], мол. %	Начальная скорость полимеризации $v_0 \times 10^4$, моль/(л с)
1	0	5.5
2	0.1	8.5
3	0.2	11.1

но, обусловленное параллельным протеканием в системе указанных выше побочных реакций.

Таким образом, образующиеся в системе нитроксильные радикалы регулируют кинетические параметры и молекулярно-массовые характеристики полимера. Следует отметить, что полидисперсность образцов, синтезированных в присутствии ДБА, достаточно высокая, причем отношение M_w/M_n возрастает по ходу полимеризации с повышением конверсии (табл. 1). Такое увеличение коэффициентов полидисперсности, по-видимому, обусловлено протеканием в системе ряда побочных процессов. Как уже отмечено выше, ДБА может служить не только источником стабильных нитроксильных радикалов (реакция (1)), но и выступать в качестве передатчика цепи, благодаря наличию подвижного водорода при атоме азота (уравнение (3)), а также за счет атомов водорода метильных групп *трет*-бутильного радикала, что косвенно подтверждается и результатами, полученными при введении в систему более высоких концентраций амина, с повышением которых полидисперсность образцов значительно возрастает (табл. 1, опыт 7).

Кроме того, известно [20], что третичные амины способны взаимодействовать с пероксидами по реакции одноэлектронного переноса, существенно ускоряя их гомолитический распад. Вероятно, аналогичная реакция характерна и для вторичных аминов. В частности, как следует из данных табл. 2, добавки ДБА значительно увеличивают начальную скорость полимеризации MMA в присутствии пероксидного инициатора (ДПК) как при 50°C , так и при более высокой температуре (65°C) (рис. 1а). Дополнительное радикалообразование в системе и связанное с этим повышение скорости полимеризации в конечном итоге также будет приводить к нежелательному увеличению полидисперсности.

Полученные результаты позволяют предположить, что при полимеризации MMA в присутствии ДБА и ДПК часть полимерных цепей растет по механизму обратимого ингибиования (уравнение (2)), но, очевидно, существенный вклад вносит известное вторичное катализическое ингибиование по приведенным ниже схемам. Согласно литературным данным [21], эти реакции наиболее характерны для метакриловых мономеров:



Кроме того, при полимеризации в присутствии ДБА нитроксильные радикалы образуются в системе (*in situ*) постепенно (во времени), и, как следствие, наряду с регулируемым процессом происходит рост и обрыв цепей по обычному (неконтролируемому) радикальному механизму. Формирование полимера за счет роста цепи по нескольким механизмам при полимеризации MMA в присутствии ДБА и приводит к повышению полидисперсности образцов. Не исключено, что увеличение полидисперсности также обусловлено и параллельным протеканием в системе нескольких регулируемых процессов. В частности, такая оригинальная точка зрения на закономерности полимеризации MMA в присутствии аллоксиаминов на основе ТЕМПО предложена Королевым с сотрудниками [22].

Таким образом, нами установлено, что ДБА в присутствии окислителей является потенциальным источником нитроксильных радикалов, способных контролировать рост полимерной цепи и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Однако в связи с параллельным протеканием в полимеризационной системе ряда побочных процессов с участием амина синтезируемые полимеры характеризуются более широким молекулярно-массовым распределением, чем образцы, полученные в условиях классической "живой" радикальной полимеризации [1, 2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matyjaszewski K. Controlled Radical Polymerization. Oxford: Oxford Univ. Press, 1998.
2. Matyjaszewski K. Controlled / Living Radical Polymerization. Oxford: Oxford Univ. Press, 2000.
3. Otsu T., Matsumoto A. // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 136. P. 75.
4. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
5. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
6. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
7. Grishin D.F., Semyonycheva L.L., Kolyakina E.V. // Mendeleev Commun. 1999. № 6. Р. 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., Колякина Е.В., Полянская В.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 205.
10. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
11. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Соколов К.В., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 7. С. 1263.
12. Le Mercier C., Lutz J.-F., Marque S., Le Moigne F., Tordio P., Lacroix-Desmazes P., Boutevin B., Couturier J.-L., Guerret O., Martschke R., Sobek J., Fischer H. // Controlled Radical Polymerization / Ed. by Matyjaszewski K. ACS Symp. Ser. 768. Washington, DC.: Am. Chem. Soc. 2000. Ch. 8. P. 108.
13. Miura Y., Nakamura N., Taniguchi I. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 447.
14. Розанцев Э.Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.
15. Reno N.C., Fishbein R. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 2066.
16. Арулин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1970. Вып. 2. С. 74.
17. Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.
18. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
19. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
20. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972.

21. Ильин А.А., Смирнов Б.Р., Голиков И.В., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 597.
22. Королев Г.В., Бакова Г.М., Березин М.П., Голубев В.А., Грачев В.П. // Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 3. С. 10.

Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Di-*tert*-butylamine

E. V. Kolyakina and D. F. Grishin

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

Abstract—The salient features of the synthesis of poly(methyl methacrylate) in the presence of di-*tert*-butylamine and dicetylperoxy dicarbonate, which initiates free-radical polymerization and simultaneously oxidizes the amine to the nitroxyl radical, were studied. It was shown that the binary composition (secondary amine + + peroxide) is capable of regulating the kinetic parameters of polymerization and the molecular-mass characteristics of poly(methyl methacrylate) under the conditions of radical polymerization occurring at a relatively high rate without autoacceleration.