

УДК 541(64+515):543.27

# СПЕКТРЫ ЭПР И СТРУКТУРА РАДИКАЛЬНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 2005 г. В. Б. Голубев, Е. В. Черникова, Е. А. Леонова, А. В. Морозов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горыПоступила в редакцию 09.09.2004 г.  
Принята в печать 22.02.2005 г.

Методом ЭПР изучен процесс образования радикальных интермедиатов в ходе полимеризации различных мономеров (стирола и его дайтеропроизводных, *n*-бутилакрилата, N-винипирролидона и т.д.) в присутствии агентов обратимой передачи цепи (*тремт*-бутилдитиобензоата и ди-*тремт*-бутилтриниокарбоната) и различных инициаторов. Предложена интерпретация спектров этих интермедиатов. Интенсивность наблюдаемых спектров решающим образом зависит от природы и концентрации агентов обратимой передачи цепи, концентрации и активности радикального инициатора, температуры и природы мономера. Предложена методика раздельного определения концентрации интермедиатов, образующихся в ходе процесса.

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы заметно возрос интерес к нетрадиционным методам проведения радикальной полимеризации, позволяющим осуществлять контролируемый синтез полимеров [1–3]. Один из таких методов основан на использовании специфических агентов обратимой передачи цепи<sup>2</sup> (ОПЦ), которые взаимодействуют с макрорадикалами и переводят их в неактивное или “спящее” состояние [4–15].

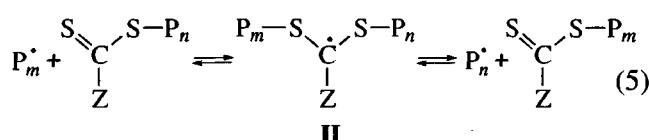
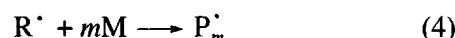
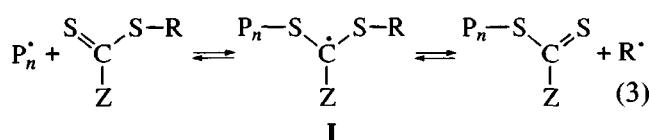
В качестве ОПЦ-агентов обычно используют серосодержащие соединения общей формулы Z–C(=S)–S–R, где Z – стабилизирующая группа, R – уходящая группа. Принятый в настоящее время механизм полимеризации мономера M в присутствии ОПЦ-агента и инициатора I может быть представлен следующей схемой [9]:



<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-32183 и 05-03-33069).

<sup>2</sup>В англоязычной литературе для обозначения этого метода используется термин Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT).

E-mail: chernikova\_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).



Согласно этой схеме, макрорадикал  $P_n^{\cdot}$  присоединяется к ОПЦ-агенту Z–C(=S)–S–R и образуется интермедиат I. Его фрагментация приводит к отрыву уходящей группы в виде радикала R<sup>·</sup> (реакция (3)), реинициирующего полимеризацию (реакция (4)); при этом образуется полимерный ОПЦ-агент Z–C(=S)–S–P<sub>n</sub>. Активность ОПЦ-агента в контролируемом синтезе полимеров определяется природой групп R, Z и мономера. Если значение эффективной константы передачи цепи достаточно высоко (~100 и выше), то уже на малых конверсиях исходный ОПЦ-агент полностью превращается в полимерный ОПЦ-агент, кото-

рый участвует в аналогичной последовательности реакций присоединения и фрагментации (реакция (5)). В этих реакциях в качестве промежуточного продукта образуется интермедиат II. При его распаде происходит регенерация (“оживание”) макрорадикалов, которые способны продолжать реакцию роста цепи до следующего акта присоединения их к ОПЦ-агенту. Следствием чередования процессов присоединения–фрагментации является последовательное ступенчатое увеличение ММ полимера по ходу реакции. Многократное повторение этих циклов с участием полимерного ОПЦ-агента обеспечивает выравнивание макромолекул по длине и, следовательно, узкое ММР получаемого полимера. Реакции квадратичного обрыва радикалов роста, приводящие к уширению ММР при обычной радикальной полимеризации, в рассматриваемом процессе не играют определяющей роли. Введение ОПЦ-агента в концентрации  $10^{-2}$  моль/л и более приводит к уменьшению стационарной концентрации радикалов роста; соответственно резко уменьшается квадратичный обрыв макрорадикалов.

Оказалось, что радикальные интермедиаты I и II, образующиеся по ходу полимеризации, относительно малоактивны (по сравнению, например, с радикалами роста цепи), и их стационарная концентрация в определенных условиях оказывается достаточной для наблюдения методом ЭПР.

Возможность изучения прямым методом структуры этих интермедиатов и кинетики их образования и гибели весьма существенна для доказательства механизма полимеризации в присутствии ОПЦ-агентов. Однако до настоящего времени успешные попытки наблюдения интермедиатов остаются единичными [16–20]. Так, при полимеризации *n*-бутилакрилата и стирола в присутствии кумидитиобензоата наблюдали спектры ЭПР, отнесенные авторами ко второму интермедиату [16–18]. При этом первый интермедиат авторам зафиксировать не удалось. Наблюдать оба интермедиата, насколько нам известно, удалось только в одном случае – при полимеризации стирола в присутствии бензилдиэтоксифосфонил дитиоформиата [19], однако его эффективность при полимеризации оказалась незначительной.

В настоящей работе изложены результаты исследования методом ЭПР интермедиатов, возникающих при полимеризации *n*-бутилакрилата,

стирола, N-винилпирролидона и некоторых других мономеров в присутствии ОПЦ-агентов – *трем*-бутилового эфира дитиобензойной кислоты и ди-*трем*-бутилового эфира тритиоугольной кислоты.

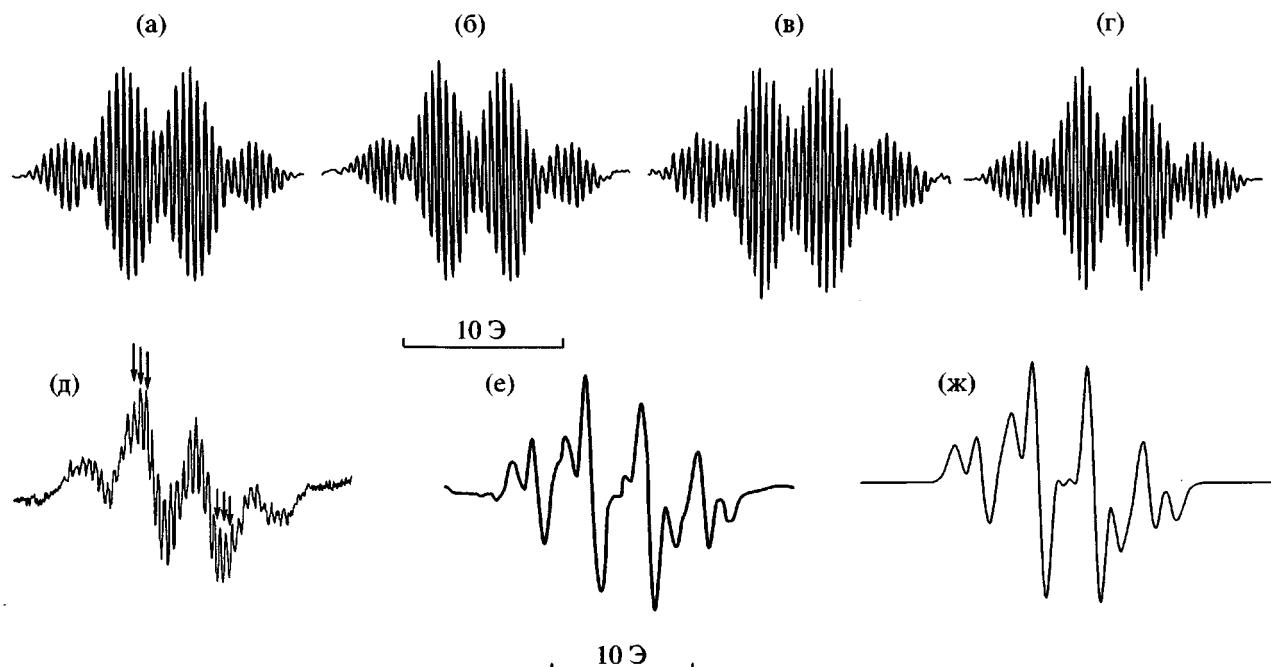
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры стирол, *n*-бутилакрилат (БА), N-винилпирролидон (ВП) и винилацетат (ВА) перегоняли в вакууме перед использованием. Стирол-*d*<sub>8</sub> получали деполимеризацией в вакууме полистирола-*d*<sub>8</sub> при 140°C; структура мономера подтверждена методом ЯМР. Винилацетат-*d*<sub>6</sub> (ТУ 95.669-79) и стирол-*ad* фирмы “Aldrich” использовали без дополнительной очистки. ДАК и перекись лауроила перекристаллизовывали из метанола.

Для синтеза *трем*-бутилдитиобензоата (БТБ) 0.05 моль S-(тиобензоил)тиогликолевой кислоты растворяли в водном растворе NaOH (0.25 моль/л) и при перемешивании (25°C) прибавили 0.055 моля *трем*-бутилмеркаптана. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 ч. После окончания реакции БТБ экстрагировали эфиром. Органический экстракт промывали 0.1 N водным раствором щелочи и водой, сушили над безводным MgSO<sub>4</sub>, отфильтровывали и упаривали. Продукт высушивали в вакууме (0.01 мм рт. ст., 40°C, 12 ч). Выход БТБ, представляющего собой масло темно-вишневого цвета, 90%. ЯМР <sup>13</sup>C (ацетон-*d*<sub>6</sub>, 50 МГц); δ, м.д.: 28.24, 52.63, 127.19, 128.91, 132.64, 147.71, 231.10.

Для синтеза ди-*трем*-бутилтритиокарбоната<sup>3</sup> (БТК) 0.0114 моля бис-карбоксиметил тритиокарбоната растворяли в водном растворе NaOH (0.25 моль/л); к образовавшемуся желтому раствору добавляли при перемешивании 0.025 моль *трем*-бутилмеркаптана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Затем маслянистый продукт оранжевого цвета экстрагировали эфиром. Органический экстракт промывали 0.1 N водным раствором щелочи и водой, сушили над безводным MgSO<sub>4</sub>, отфильтровывали и упаривали. Продукт сушили в вакууме (0.01 мм рт. ст., 40°C, 12 ч). Выход БТК, представляющего собой твердое вещество оранжевого

<sup>3</sup> Синтез был выполнен доктором Ви Chong (университет Пьера и Мари Кюри, Париж, Франция), которому авторы выражают свою благодарность.



**Рис. 1.** Спектры ЭПР, полученные при полимеризации в присутствии ДАК и БТБ при 90°C. [ДАК] = 0.5, [БТБ] = 1 моль/л, время полимеризации 1 мин: а – БА; б – стирола- $\alpha$ d; в – БТБ + ДАК в отсутствие мономера или растворителя; г – модельный спектр интермедиата I; д, е – спектр ЭПР, полученный через 15 (д) и 100 мин (е) после начала полимеризации БА; ж – модельный спектр интермедиата II.

цвета ( $T_{\text{пл}} = 65.8^{\circ}\text{C}$ ), 50%. ЯМР  $^{13}\text{C}$  (хлороформ-d, 50 МГц);  $\delta$ , м.д.: 29.29, 54.01, 223.90.

Образцы готовили растворением рассчитанных количеств БТБ или БТК и инициатора (ДАК или перекиси лауроила) в соответствующем мономере. Растворы заливали в ампулы для снятия спектров ЭПР. Внутренний диаметр ампул зависит от диэлектрических свойств мономера: 4 мм – для стирола и его димеропроизводных; 2.6 мм – для БА, ВА и ВА- $d_6$ ; 1.6 мм – для ВП. После дегазации путем повторения циклов замораживания–размораживания ампулы заполняли аргоном под атмосферным давлением для предотвращения выброса реакционной смеси в верхнюю часть ампулы при нагревании ее в резонаторе радиоспектрометра, затем ампулы отпаивали.

Все результаты, описанные в настоящей работе, получены на образцах, подготовленных по приведенной методике. Оказалось неожиданным, что вид спектра ЭПР интермедиатов не меняется, если опыты проводить без дегазации реакционной смеси. Это связано, по-видимому, с относительно малым количеством кислорода в реакционной смеси при 90°C; первые активные радикалы, образующиеся в системе, уничтожают остатки кислорода, а дальнейшее его поступле-

ние путем диффузии в узкие ампулы – достаточно медленный процесс.

Для регистрации спектров ЭПР использовали радиоспектрометр РЭ-1307. Терmostатирование образцов проводили, пропуская воздух, нагретый до 90°C, через тефлоновую трубку, проходящую через резонатор. Температуру контролировали в точке расположения образца. Количество радикалов определяли двойным интегрированием по программе EPR (версия 2.3), моделирование спектров осуществляли с использованием программного обеспечения Bruker Win-EPR.

Ширина линий спектров интермедиатов I и II заметно различается (рис. 1). При записи спектра с малой амплитудой ВЧ-модуляции магнитного поля (менее 0.2 Э) спектр первого интермедиата фиксируется практически без искажений; интенсивность спектра второго интермедиата оказывается слишком малой, и его вклад в суммарный спектр, особенно на начальном этапе реакции, определяется с большой ошибкой. Поэтому для раздельного определения концентрации интермедиатов при записи спектров использовали амплитуду модуляции, соизмеримую с константой расщепления спектра первого интермедиата (0.4 Э). Линии спектра первого интермедиата уширяются, но еще хорошо идентифицируются, а спектр

второго интермедиата оказывается достаточно заметным.

Методика определения соотношения концентраций первого и второго интермедиатов состояла в следующем. Для спектров, записанных в первые минуты после начала нагревания и заведомо принадлежащих интермедиату I, нашли среднее значение фактора формы  $f$ , равного отношению интегральной интенсивности спектра  $J_1$  к сумме  $D$  амплитуд шести компонент ( $f = J_1/D$ ), отмеченных стрелками на рис. 1д. Компоненты выбраны так, чтобы они минимально искашивались при наложении широкого спектра интермедиата II. В дальнейшем для каждого спектра находили величину  $D$  и через значение  $f$  рассчитывали интегральную интенсивность  $J_1 = fD$  спектра, принадлежащего интермедиату I. Вклад интермедиата II ( $J_2$ ) находили по разности значений общего интеграла  $J$  данного спектра и рассчитанного значения  $J_1$ . Точность определения соотношения концентраций составляет  $\pm 20\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Радикальные интермедиаты, образующиеся при полимеризации с участием БТБ*

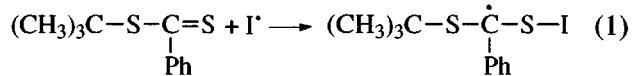
Ранее было показано, что БТБ является эффективным ОПЦ-агентом при полимеризации БА при 60–90°C [21, 22]. Молекулярная масса ПБА, образующегося в присутствии БТБ, растет пропорционально конверсии и соответствует теоретически рассчитанной по уравнению для “живой” радикальной полимеризации. Полученный полимер характеризуется узким ММР ( $M_w/M_n \approx 1.1$ –1.3 в широком интервале конверсий мономера).

При полимеризации БА в присутствии БТБ уже через 15–20 с после начала нагревания появляется, в течение 10–11 мин растет, а затем медленно уменьшается по интенсивности мультиплетный спектр ЭПР, приведенный на рис. 1а. Спектр состоит из четырех основных компонент сверхтонкой структуры с соотношением интенсивности 1:3:3:1, расщепленных в свою очередь не менее чем на 14 компонент каждая. При охлаждении образца ниже 60°C спектр полностью исчезает и восстанавливается снова при повторном нагревании.

Точно такой же по структуре спектр возникает при замене БА на другие мономеры – стирол, ВП, ВА, а также растворители – бензол и этил-

бензол. Спектр не меняется при замене мономеров их дейтерированными аналогами (стиролом-d<sub>6</sub> (рис. 1б), стиролом-d<sub>8</sub>, винилацетатом-d<sub>6</sub>). Наконец, такой же спектр наблюдается при нагревании до 90°C раствора ДАК (рис. 1в) или перекиси лауроила в БТБ в отсутствие мономеров или растворителей. Эти результаты однозначно показывают, что сверхтонкая структура спектра не содержит компонент, связанных с протонами полимерных радикалов, присоединяющихся к БТБ. По нашей оценке, вклад  $\gamma$ -протонов не может быть более 0.1 Э.

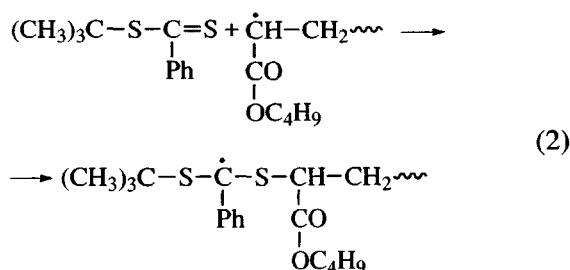
От природы мономера или растворителя решающим образом зависит интенсивность наблюдаемого спектра ЭПР. В присутствии БА или стирола спектр удается наблюдать при концентрации компонентов вплоть до 10<sup>-2</sup> моль/л, тогда как в случае бензола их концентрация должна превышать 1 моль/л. Очевидно, что в отсутствие мономера или в среде относительно инертного бензола полученный спектр может принадлежать только радикальному интермедиату, возникающему в результате прямого присоединения радикалов инициатора I<sup>·</sup> к БТБ:



Такие радикалы оказываются неустойчивыми, и их стационарная концентрация при 90°C даже при огромной концентрации ДАК и БТБ составляет не более 10<sup>-7</sup> моль/л.

В присутствии БА или других мономеров интенсивность спектров возрастает в десятки и сотни раз. Это не может быть связано только с изменением природы растворителя; очевидно, что меняется химическая природа самого радикального интермедиата. Естественно предположить, что при наличии реакционноспособного мономера с концентрацией, на порядки превышающей концентрацию ОПЦ-агента, радикалы инициатора успевают прореагировать с мономером, и к БТБ присоединяются олигомерные радикалы роста цепи. При этом образуется интермедиат I (реакция (2)), более стабильный (по-видимому, вследствие стерических ограничений), чем интермеди-

ат, возникающий по реакции (1) при прямом присоединении радикалов инициатора к БТБ:



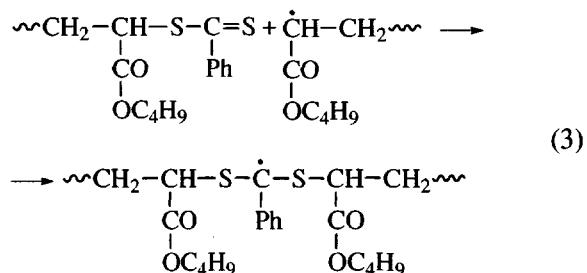
Сверхтонкая структура спектра ЭПР интермедиата I в первую очередь определяется взаимодействием неспаренного электрона с протонами бензольного кольца. Это может привести к появлению в спектре не более 18 сверхтонких компонент ( $3 \times 3 \times 2$ ), что существенно меньше, чем наблюдается в экспериментальном спектре (рис. 1а-1в). Поскольку, как это было показано выше, протоны полимерного заместителя в спектре не проявляются, необходимо допустить, что в спектре ЭПР наблюдается расщепление от протонов уходящей *тремт*-бутильной группы; других протонов в молекуле просто нет. Моделирование полученного спектра показало хорошее согласие рассчитанного в этом предположении спектра с экспериментальным (рис. 1г,  $g = 2.0041$   $\mathfrak{E}$ ,  $a_{\delta\text{H}} = 0.42$   $\mathfrak{E}$ ,  $a_{o\text{H}} = 3.65$   $\mathfrak{E}$ ,  $a_{m\text{H}} = 1.34$   $\mathfrak{E}$ ,  $a_{p\text{H}} = 3.99$   $\mathfrak{E}$ ,  $a_{\text{CH}} = 0.1$   $\mathfrak{E}$ ).

Отсутствие заметного вклада протонов полимерного заместителя в сверхтонкую структуру спектра ЭПР ранее было отмечено также в работе [19]. Таким образом, можно считать установленным, что спектр ЭПР, возникающий при нагревании до 90°C раствора БТБ и ДАК в БА, принадлежит интермедиату I.

Важно отметить, что в этих опытах непосредственно наблюдаются “живые” интермедиаты, существующие лишь постольку, поскольку в системе происходит постоянная генерация активных радикалов при распаде инициатора<sup>4</sup>. Повышение температуры приводит к росту концентрации интермедиатов.

По мере продолжения процесса спектр ЭПР постепенно деформируется (рис. 1д). Компоненты убывающего по интенсивности спектра интермедиата I накладываются на растущий более широкий (в основном также четырехкомпонентный)

спектр, который затем становится единственным (рис. 1e). Он определяется только сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с протонами бензольного кольца, что подтверждается его моделированием (рис. 1ж,  $g = 2.0043$  Э,  $a_{\text{OH}} = 3.66$  Э,  $a_{\text{mH}} = 1.34$  Э,  $a_{\text{pH}} = 3.96$  Э,  $a_{\gamma\text{H}} = 0.1$  Э). Этот спектр естественно отнести к интермедиату II, в структуре которого уже нет уходящей *трет*-бутильной группы, но присутствуют два полимерных заместителя:



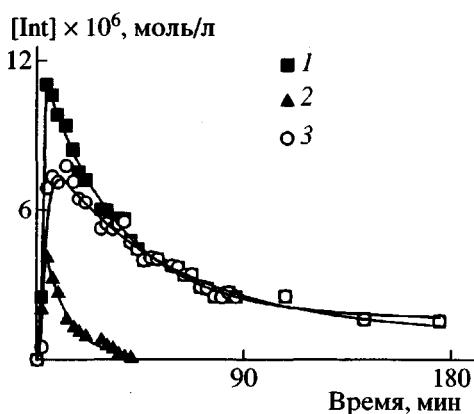
Как и раньше, сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с протонами указанных заместителей практически отсутствует.

Однозначное доказательство принадлежности спектра (рис. 1e) интермедиату II мы получили, используя полимерный ОПЦ-агент. Из реакционной смеси после окончания полимеризации был выделен продукт, представляющий собой ПВА с  $M_n = 1200$  и  $M_w/M_n = 1.13$  и содержащий на концах макромолекул дитиобензоатную группу. Такие макромолекулы также являются агентами ОПЦ и способны продолжать полимеризацию при добавлении новой порции того же или другого мономера и радикального инициатора. Однако в данном случае образование интермедиата I уже невозможно.

Спектр ЭПР, который наблюдается в этой системе, совпадает со спектром, который наблюдали при полимеризации на более поздней стадии процесса; он может быть однозначно отнесен к интермедиату II (рис. 1e).

Ранее аналогичный спектр был описан в работах [16–18] при полимеризации БА и стирола в присутствии кумилдитиобензоата. Поскольку этот ОПЦ-агент отличается от использованного нами только уходящей группой, естественно, что структуры интермедиатов II в обоих случаях идентичны, следовательно, идентичны и их спектры ЭПР. Заметим, что авторы [16] при интерпретации спектра ЭПР постулировали вклад (0.28 Э) в сверхтонкую структуру двух протонов полимерных заместителей. Однако он мал и приво-

<sup>4</sup> В некоторых случаях необходимо учитывать возможность дополнительного образования радикалов за счет спонтанного инициирования.



**Рис. 2.** Кинетические кривые изменения суммарной концентрации интермедиатов (1) и концентрации интермедиатов I (2) и II (3), образующихся при полимеризации БА в присутствии ДАК и БТБ при 90°C. [ДАК] = 0.05, [БТБ] = 0.3 моль/л.

дит не к реальному расщеплению линий, а лишь к их некоторому уширению, что на самом деле может быть следствием и других причин. Таким образом, допущение о наличии заметного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с протонами полимерных заместителей в интермедиате II (как и в интермедиате I) при интерпретации спектров ЭПР не является необходимым. По нашим оценкам, как уже отмечалось, константа сверхтонкого расщепления на протонах полимерных заместителей не может быть больше 0.1 Э.

Если вместо БТБ взять бензилдитиобензоат, отличающийся природой уходящей группы (бензильная вместо *трет*-бутильной), то, как и авторы [16], в опытах которых уходящая группа была кумильной, интермедиата I нам наблюдать не удалось. Лишь спустя значительное время, как и в экспериментах [16], мы зафиксировали спектр, характерный для интермедиата II.

Таким образом, природа уходящей группы решающим образом влияет на стабильность интермедиата I.

Странное на первый взгляд обстоятельство – более сильное сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона интермедиата I с протонами более удаленной *трет*-бутильной группы (по сравнению с более близкими протонами полимерного заместителя) – может быть связано с конформационным сворачиванием молекулы интермедиата I, поскольку их прямое взаимодействие через три или четыре одинарных связи практически невозможно. По-видимому, из-за

конформационной скрученности молекул интермедиата орбитали протонов *трет*-бутильной группы могут перекрываться с *p*-орбиталью неспаренного электрона и участвовать таким образом в формировании сверхтонкой структуры спектра ЭПР интермедиата I. При этом формально более близкий  $\gamma$ -протон полимерного заместителя оказывается пространственно более удаленным, лежит ближе к узловой плоскости *p*-орбитали и реального вклада с сверхтонкую структуру не дает, что и характерно для  $\gamma$ -протонов ациклических заместителей.

Различие в виде спектров интермедиатов I и II позволило раздельно определить изменение их концентрации в ходе процесса. Пример кинетической кривой изменения концентрации этих интермедиатов для системы БА–БТБ–ДАК, содержащей 0.3 моль/л БТБ и 0.05 моль/л ДАК, приведен на рис. 2.

#### Радикальные интермедиаты, образующиеся при полимеризации с участием БТК

Аналогичные результаты получили при исследовании полимеризации ВП в присутствии БТК в качестве ОПЦ-агента, который отличается от БТБ природой группы Z, но имеет такую же уходящую группу. Ранее было показано [23, 24], что в присутствии БТК удается осуществить контролируемую полимеризацию ВП. В частности, таким путем можно получить ПВП с низкой ММ, что методами обычной радикальной полимеризации осуществить сложно.

Как и в предыдущем случае, при обычных для проведения контролируемого синтеза концентрациях компонентов ( $[ДАК] \leq 10^{-2}$  моль/л,  $[БТК] \leq 10^{-1}$  моль/л) при 80°C спектры ЭПР оказываются достаточно слабыми, чтобы их можно было надежно расшифровать. Низкая интенсивность спектра в данном случае в значительной степени связана также и с сильными диэлектрическими потерями в полярном мономере.

При повышении концентраций ДАК до 0.5 моль/л и БТК до 1 моль/л удалось зафиксировать спектр ЭПР, приведенный на рис. 3а.

В этом спектре наблюдаются 11 разрешенных компонент сверхтонкой структуры. Очевидно, что часть компонент на крыльях спектра потеряна из-за неполного разрешения и недостаточной интенсивности спектра. Сигнал ЭПР также возникает сразу после включения нагревания образца; кон-

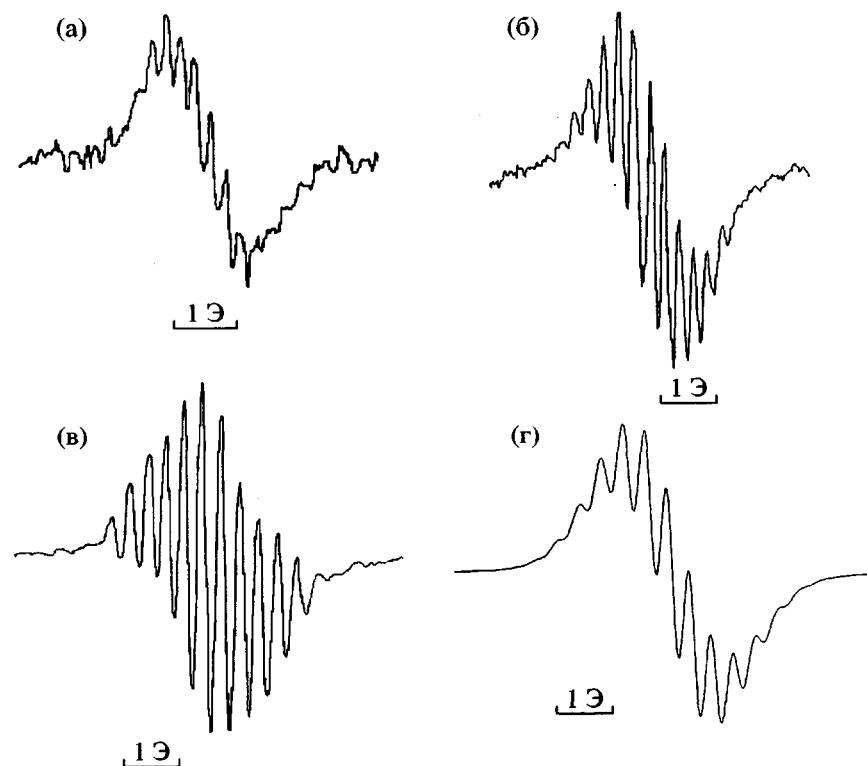


Рис. 3. Спектры ЭПР, полученные при полимеризации в присутствии ДАК и БТК при 80°C. [БТК] = 1, [ДАК] = 0.5 моль/л. а – ВП; б – винилацетата- $d_6$ ; в – БТК + ДАК в отсутствие мономера или растворителя; г – модельный спектр ЭПР интермедиата I'.

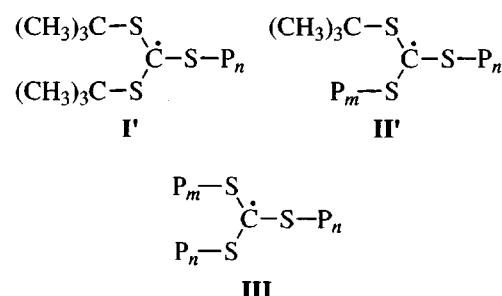
концентрация радикалов достигает максимального значения  $2.3 \times 10^{-5}$  моль/л в течение нескольких минут, затем сигнал медленно спадает до уровня шумов спектрометра ЭПР. При прекращении нагревания образца сигнал ЭПР исчезает и восстанавливается снова при возобновлении нагревания.

Все закономерности изменения спектра ЭПР, описанные для БТБ, сохраняются и для БТК. Если ВП заменить другими мономерами – стиролом, стиролом- $\alpha d$ , стиролом- $d_8$  (рис. 3б), БА, то возникающие спектры при одинаковой концентрации ДАК и БТК заметно различаются по интенсивности, но не различаются по параметрам в пределах ошибки их измерения ( $a_H = 0.38 \pm 0.03$ ). Такой же спектр, хотя и заметно более слабый, возникает при нагревании БТК до 80°C (выше температуры его плавления) в присутствии радикальных инициаторов (ДАК или перекиси лауроила) даже тогда, когда какие-либо мономеры или растворители в системе отсутствуют (рис. 3в). Добавление к этой реакционной смеси относительно инертного растворителя бензола приводит к незначительно-

му уменьшению интенсивности спектра ЭПР, в то время как при введении ВП его интенсивность существенно возрастает.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что и в случае БТК сверхтонкая структура спектра ЭПР не связана с  $\alpha$ -протонами радикалов роста цепи или инициатора, присоединившихся к БТК по ходу процесса. Она возникает только при взаимодействии неспаренного электрона с  $\delta$ -протонами уходящих *трет*-бутильных групп.

В присутствии БТК возможно образование трех видов радикальных интермедиатов.



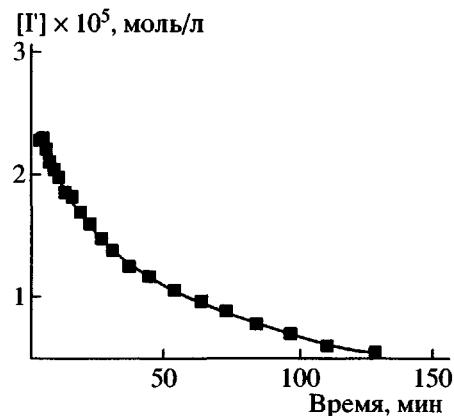


Рис. 4. Кинетическая кривая изменения концентрации интермедиата, образующегося при полимеризации ВП в присутствии ДАК и БТК при  $80^\circ\text{C}$ .  $[\text{БТК}] = 1$ ,  $[\text{ДАК}] = 0.5$  моль/л.

Кроме протонов полимерных заместителей, не участвующих в формировании спектра ЭПР интермедиата, в его структуру входят только протоны двух эквивалентных *трем*-бутильных групп (для интермедиата Г') или одной (для интермедиата Г''), и наблюдаемая сверхтонкая структура спектра ЭПР может быть связана только с ними. В таком случае спектр интермедиата Г' должен содержать 19 линий от 18 эквивалентных протонов двух *трем*-бутильных групп; спектр интермедиата Г'' – 10 линий от 9 протонов одной *трем*-бутильной группы. Спектр интермедиата III должен быть синглетным. Так как в полученном спектре наблюдается больше 10 линий, он может принадлежать только интермедиату Г'. Моделирование ЭПР-спектра для интермедиата Г' показало хорошее совпадение полученного спектра с ожидаемым для интермедиата Г' (рис. 3г) ( $g = 2.0052$  Э,  $a_{\delta\text{H}} = 0.41$  Э).

Естественно, что в спектре реально все 19 линий не наблюдаются, так как при биномиальном распределении интенсивность крайних линий на несколько порядков меньше интенсивности центральных.

Спектры ЭПР, отвечающие интермедиатам Г'' и III, ни при каких условиях не появлялись. Интенсивность спектров интермедиата Г' падает со временем (рис. 4), но структура его не изменяется.

При использовании полимерного ОПЦ-агента, выделенного из реакционной системы, в присутствии мономера (ВП) и инициатора (ДАК) заметного спектра ЭПР мы также не наблюдали.

Это означает, что в отличие от относительно устойчивого интермедиата Г', интермедиаты Г'' и III менее устойчивы, и их стационарная концентрация при любом содержании компонентов реакционной системы лежит ниже порога чувствительности спектрометра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различные ОПЦ-агенты, относящиеся к эфирам дитиобензойной и тритиоугольной кислот, в присутствии различных мономеров и инициаторов образуют радикальные интермедиаты, которые могут быть обнаружены методом ЭПР. Приведенная в настоящей работе интерпретация этих спектров соответствует предложенным в литературе структурам интермедиатов, что можно рассматривать как убедительное доказательство в пользу правильности рассматриваемого механизма полимеризации в присутствии ОПЦ-агентов.

Интенсивность наблюдаемых спектров решающим образом зависит от природы (структуре уходящей и стабилизирующей групп) и концентрации ОПЦ-агентов, концентрации и активности радикального инициатора, а также от температуры и природы мономера. В ряде случаев, особенно при концентрации компонентов, близкой к применяемой в реальных полимеризационных процессах, интенсивность спектров оказывается слишком незначительной, чтобы их можно было уверено интерпретировать. Повышение концентрации ОПЦ-агента и инициатора, а также использование более активных инициаторов позволяет многократно увеличить интенсивность спектра, сохраняя неизменной природу соответствующего интермедиата.

Надежные спектры, заведомо относящиеся ко второму интермедиату, можно зафиксировать, используя в качестве ОПЦ-агента полимер, выделенный из реакционной системы и после очистки введенный в новую порцию мономера, содержащую инициатор.

Обнаружение и надежная интерпретация спектров интермедиатов в процессах контролируемой радикальной полимеризации в присутствии ОПЦ-агентов является эффективным средством исследования механизма этого перспективного процесса, позволяющего реально осуществить синтез полимеров с заданной ММ и узким ММР.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3661.
2. Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 2921.
3. Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S.Z., Biadatti T., Bouhadir G. // Macromol. Symp. 2000. V. 150. P. 23.
4. Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong J., Chong Y.K., Moad G., Thang S.H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 6977.
5. Moad G., Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Polym. Int. 2000. V. 49. P. 993.
6. Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2256.
7. Ladaviere C., Dörr N., Clavierie J.P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 16. P. 5370.
8. Chiefary J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M.A., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 2273.
9. Chiefary J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
10. Chiefary J., Mayadunne R.T.A., Thang S.H. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 2000. V. 768. P. 278.
11. Moad G., Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Skidmore M.A., Thang S.H. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 2003. V. 854. P. 520.
12. Vana P., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. P. 823.
13. Barner-Kowollik C., Coote M.L., Davis T.P., Radom L., Vana P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 2828.
14. Monteiro M.J., de Brouwer H. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 349.
15. Calitz F.M., McLeary J.B., McKenzie J.M., Tonge M.P., Klumperman B., Sanderson R.D. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 9687.
16. Hawthorne D.G., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5457.
17. Kwak Y., Goto A., Tsujii Y., Murata Y., Komatsu K., Fukuda T. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 8. P. 3026.
18. Calitz F.M., Tonge M.P., Sanderson R.D. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 1. P. 5.
19. Alberti A., Benaglia M., Laus M., Macciantelli D., Sparnacci K. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 3. P. 736.
20. Du F.S., Zhu M.Q., Guo H.Q., Li Z.Ch., Li F.M. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 17. P. 6739.
21. Морозов А.В., Леонова Е.А., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Черникова Е.В. // Тез. докл. III Всерос. Каргинской конференции "Полимеры 2004". М., 2004. Т. 1. С. 109.
22. Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.
23. Черникова Е.В., Охлопков А.А., Леонова Е.А., Голубев В.Б. // Тез. докл. III Всерос. Каргинской конференции "Полимеры 2004". М., 2004. Т. 1. С. 159.
24. Chernikova E., Leonova E., Okhlopkov A., Golubev V. // Proc. 40 Int. Symp. on Macromolecules. Paris, 2004. Section 2.1. Session 2.1.6.

## Controlled Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization: ESR Spectra and Structure of Radical Intermediates

V. B. Golubev, E. V. Chernikova, E. A. Leonova, and A. V. Morozov

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

**Abstract**—The formation of radical intermediates in the course of polymerization of diverse monomers, namely, styrene, its deuterated derivatives, *n*-butyl acrylate, N-vinylpyrrolidone, etc., in the presence of reversible chain-transfer agents (*tert*-butyl dithiobenzoate and di-*tert*-butyl trithiocarbonate) and various initiators was studied by ESR spectroscopy. The spectra of these intermediates were interpreted. The intensity of the spectra was shown to be strongly dependent on the nature and concentration of reversible chain-transfer agents, the concentration and activity of radical initiators, temperature, and the monomer nature. A technique providing separate determination of the concentration of intermediates arising in the course of polymerization was suggested.