

УДК 541(64+14):547.39

## ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ С-ФЕНИЛ-N-*трем*-БУТИЛНИТРОНА<sup>1</sup>

© 2006 г. А. А. Щепалов, 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 05.12.2005 г.

Принята в печать 12.05.2006 г.

Изучено влияние С-фенил-N-*трем*-бутилнитрона как источника нитроксильных радикалов на кинетические параметры радикальной фотополимеризации метилметакрилата и молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера. Показано, что в присутствии указанной добавки при 30°C полимеризация протекает без гель-эффекта, что позволяет синтезировать полиметилметакрилат с более узким ММР, чем в ее отсутствие.

В настоящее время перед химией и технологией полимеров стоит проблема изготовления готовых изделий непосредственно в процессе синтеза полимера [1, 2]. Для получения полимерных материалов, применяемых в электронной промышленности, в оптике, в медицине и других отраслях экономики, в последнее время активно используется полимеризация под воздействием УФ-облучения. При этом к свойствам полимеров постоянно предъявляются все более жесткие требования, особенно по составу и однородности молекулярно-массовых характеристик. Несомненный интерес представляют исследования, связанные с целенаправленным изменением структуры макромолекул на стадии их формирования, а также разработка эффективных методов управления временем жизни полимерной цепи при фотоинициировании. Решение поставленных задач даст возможность контроля ММ и структуры гомо- и сополимеров непосредственно в процессе их синтеза.

Одним из возможных способов решения этих задач является проведение контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибиования [1–5] в условиях фотоинициирования. Для реализации данного механизма

традиционно применяют дитиокарбаматные производные, например S-бензил-N,N-диэтилдитиокарбамат и его аналоги, выступающие в качестве фотоиниерторов [6, 7]. Использование фотоиниерторов позволяет управлять ростом цепи и проводить процесс без автоускорения. Существенный недостаток дитиокарбаматных соединений состоит в том, что их применение способствует получению полимеров со сравнительно широким ММР, например, в случае полистирола  $M_w/M_n > 3$  [6].

Известно, что более узким ММР характеризуются полимеры, синтезированные в условиях обратимого ингибиования в присутствии стабильных нитроксильных радикалов [2–5], в том числе генерируемых непосредственно в процессе полимеризации (*in situ*) из соответствующих нитрозосоединений и нитронов [8–11]. Спиновые ловушки позволяют получать макромолекулы в контролируемом режиме при 50–70°C. При более низкой температуре проведение контролируемого синтеза полимеров в условиях термического инициирования не представляется возможным.

С целью расширения температурного интервала, в котором возможно осуществление управления процессами радикальной полимеризации с использованием спиновых ловушек, и разработки новых эффективных методов контроля за ростом цепи в условиях фотоинициирования нами исследована полимеризация MMA под воздействием УФ-света ближнего диапазона (УФ-А,  $\lambda_{\text{макс}} = 365 \text{ нм}$ )

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32688).

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

в присутствии ДАК как фотоинициатора при 30°C. Источником нитроксильных спин-аддуктов служил С-фенил-N-*трем*-бутилнитрон (ФБН). Немаловажным доводом в пользу выбора ФБН явилось отсутствие у него поглощения при 365 нм ( $\lambda_{\text{макс}} = 295$  нм в бензоле [12]).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA очищали по известной методике [13] многократным промыванием 5–10%-ным раствором щелочи, дальнейшим отмыванием до нейтральной среды дистиллированной водой, сушили над прокаленным хлоридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. ДАК очищали перекристаллизацией из этанола по стандартной методике [14]. ФБН получали по прописи [15] и дополнительно очищали перекристаллизацией из петролейного эфира. Физико-химические константы всех использованных веществ соответствовали литературным данным.

В качестве источника УФ-излучения использовали две люминесцентные лампы Philips TLK 40W/10R R-UVA (350–400 нм,  $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм). Лампы располагали параллельно друг другу, с двух сторон от стеклянного термостата, заполненного дистиллированной водой, при этом достигалась равномерность облучения. Расстояние от центра ламп до облучаемого образца 20 см. Полимеризацию проводили в обычных стеклянных ампулах.

Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим методом. Готовили раствор определенной концентрации инициатора ДАК и добавки ФБН в мономере MMA. Заполненные раствором ампулы присоединяли к вакуумной установке. Ампулы дегазировали до остаточного давления 1.6 Па путем трехкратного цикла замораживание–размораживание. Дегазированную ампулу перепаивали, помещали в термостат на определенное время. По истечении времени ампулу вынимали и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. Полученный образец дважды переосаждали из хлороформа в гексан. Образцы сушили до постоянной массы при пониженном давлении и комнатной температуре.

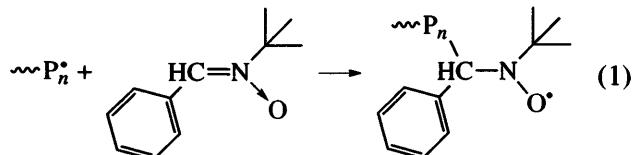
Молекулярно-массовые характеристики полимера определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе “Knauer” с линейной колонкой Phenomenex (США) при 25°C. В качестве детектора

использовали дифференциальный рефрактометр RI Detektor K-2301. Элюентом служил хлороформ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что ФБН как потенциальный источник стабильных нитроксильных радикалов способен эффективно регулировать кинетические параметры фотополимеризации MMA. На рис. 1 представлены полученные гравиметрическим методом кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной ДАК при УФ-облучении при 30°C в присутствии ФБН. Как видно, введение ФБН в количестве, соизмеримом с концентрацией инициатора, приводит к заметному снижению периода автоускорения процесса, причем последовательное увеличение концентрации добавки вызывает соответствующее уменьшение гель-эффекта. Интересно и важно в практическом плане, что ФБН как регулирующая добавка оказывает менее существенное влияние на общую продолжительность процесса фотополимеризации (рис. 1), чем стабильные нитроксильные радикалы типа ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксил) [2], традиционно используемые в качестве регуляторов роста в процессах контролируемого синтеза макромолекул.

Известно [2–5], что отсутствие гель-эффекта при radicalной полимеризации в масле в условиях образования высокомолекулярного продукта является одним из признаков протекания контролируемой полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Данный факт может быть также обусловлен подавлением взаимного бимолекулярного обрыва радикалов роста ( $\sim P_n^{\cdot}, \sim P_m^{\cdot}$ ) реакцией их обрыва на молекулах ФБН и на образующихся стабильных нитроксильных радикалах:



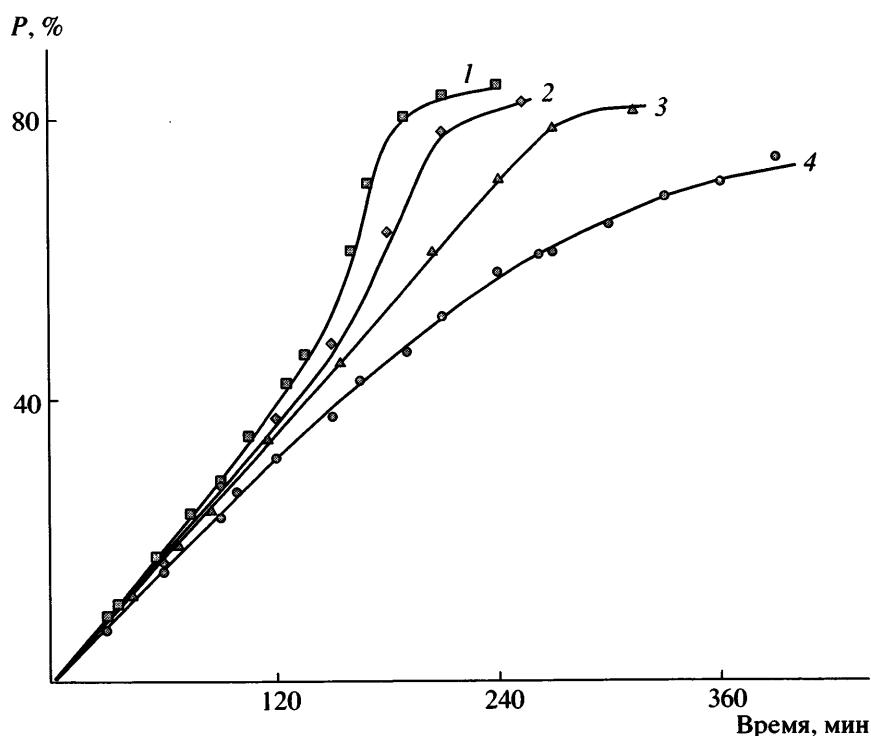
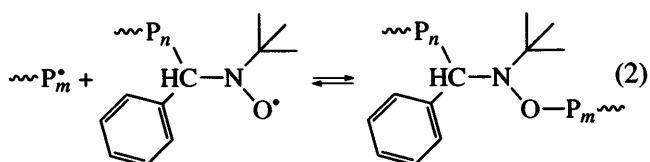


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые фотополимеризации ММА в присутствии ФБН. [ФБН] = 0 (1), 0.18 (2), 0.7 (3) и 1.4 мол. % (4). Здесь и на рис. 2–4: УФ-А,  $T = 30^\circ\text{C}$ , [ДАК] = 0.2 мол. %.



Необходимо заметить, что константа скорости взаимодействия ФБН с третичными углеродцентрированными радикалами  $k_2$  при  $20^\circ\text{C}$  составляет  $10^4$  л/мольс [12]. Подобное значение константы скорости взаимодействия радикалов роста с активной добавкой на порядок превосходит величины, характерные для так называемых слабых ингибиторов [17], при полимеризации с участием которых также наблюдается снятие гель-эффекта.

Важнейшую информацию о возможности реализации того или иного механизма в конкретных условиях эксперимента может дать анализ зависимости молекулярно-массовых характеристик полимерных продуктов от степени конверсии, а также подробное исследование ММР синтезированных образцов.

Нами была изучена зависимость среднечисленной ММ полимера от конверсии (таблица). Как следует из полученных данных, в том случае, когда концентрация ФБН ниже концентрации инициатора, синтезированные полимеры характеризуются высокими значениями коэффициентов полидисперсности ( $M_w/M_n > 5$ ). С увеличением содержания нитрона наблюдается заметное снижение этого параметра ( $M_w/M_n \sim 2$ ). Кроме того, в присутствии 0.7–1.4 мол. % ФБН имеет место линейное наращивание ММ с конверсией, что является одним из характерных признаков контролируемой радикальной полимеризации [1–5]. При этом, как и следовало ожидать, последовательное увеличение концентрации ФБН в системе приводит к некоторому снижению ММ образующегося полимера (рис. 2).

На рис. 3 и 4 представлены ММР образцов ПММА, полученных в присутствии различных концентраций ФБН как регулирующей добавки. Проведение полимеризации при сравнительно низких концентрациях ФБН (0.18–0.35 мол. %) способствует значительному уширению кривых ММР (рис. 3, кривые нормированы на конвер-

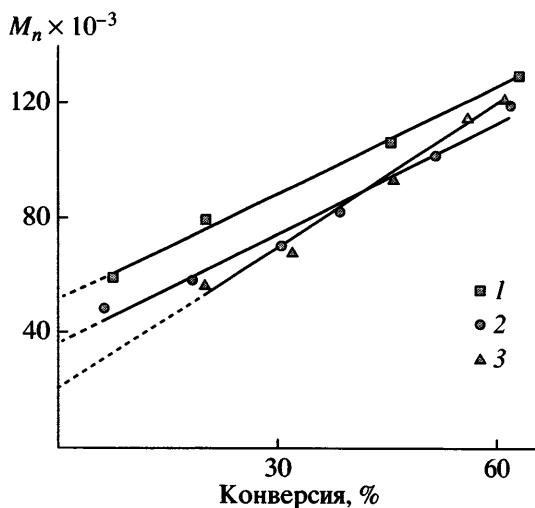


Рис. 2. Зависимость среднечисленной ММ полимера от конверсии. [ФБН] = 0.7 (1), 0.9 (2) и 1.4 мол. % (3).

сию) и, как следствие, к увеличению коэффициентов полидисперсности синтезируемого полимера. Не исключено, что в данном случае полимеризация одновременно протекает по нескольким механизмам, в том числе обычному радикальному (неконтролируемому) и механизму обратимого ингибиования.

С повышением концентрации ФБН вклад полимеризации по механизму обратимого ингибиования в суммарный процесс возрастает. Так, при концентрации ФБН выше 0.7 мол. % ММР образцов являются унимодальными. При этом с увеличением конверсии мономера положение пика на рис. 4 последовательно сдвигается в более высокомолекулярную область. В случае проведения полимеризации в присутствии 0.9 мол. % ФБН и более коэффициент полидисперсности синтезированных образцов становится существенно ниже, чем полимеров, полученных без добавок нитрона (2.0–2.1 и 4.0 соответственно, таблица). Также следует отметить тенденцию к уменьшению полидисперсности ПММА с повышением концентрации ФБН. Тот факт, что в исследуемой системе с ростом степени конверсии коэффициент полидисперсности практически не увеличивается, хорошо коррелирует с описанным выше отсутствием гель-эффекта на глубоких степенях превращения. Однако значения коэффициентов полидисперсности образцов (таблица) являются несколько большими, чем аналогичные параметры для полимеров, синтезированных в

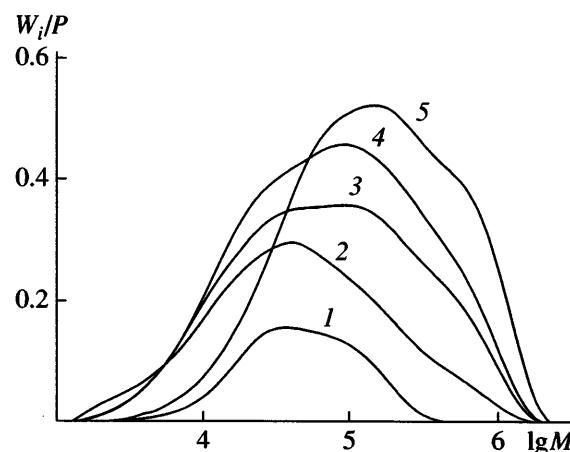


Рис. 3. ММР образцов ПММА. Конверсия 17 (1), 45 (2), 64 (3), 78 (4), 80% (5). [ФБН] = 0.18 (1–4) и 0 мол. % (5).

условиях классической полимеризации в режиме “живых” цепей, для которой  $M_w/M_n$ , как правило, меньше 1.5.

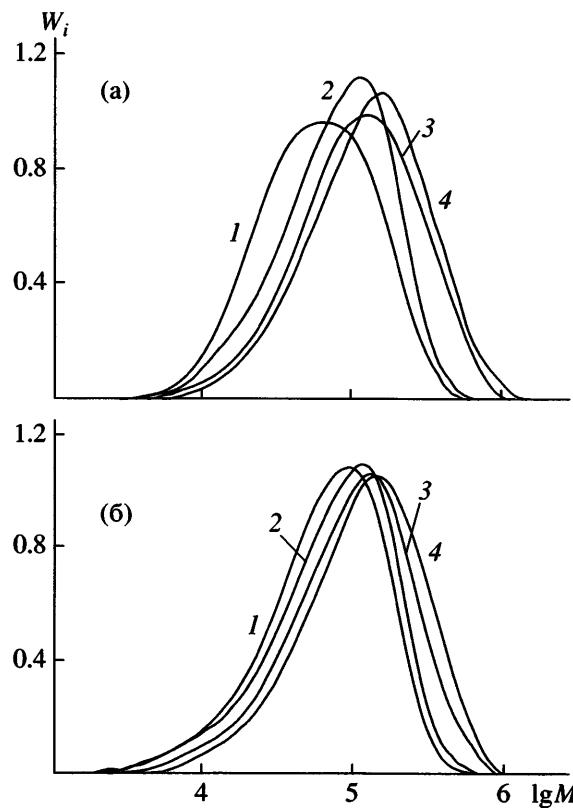


Рис. 4. ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии ФБН. [ФБН] = 0.9 (а) и 1.4 мол. % (б). а – конверсия 18 (1), 34 (2), 52 (3) и 62% (4), б – конверсия 19 (1), 28 (2), 42 (3) и 62% (4).

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии ФБН (УФ-А,  $T = 30^\circ\text{C}$ , [ДАК] = 0.2 мол. %)

[ФБН], мол. %	$P, \%$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
0	80	95	384	4.0
0.18	17	42	90	2.2
	45	30	164	5.5
	64	44	247	5.6
	78	49	261	5.4
	12	46	86	1.9
	25	61	131	2.2
0.35	57	104	335	3.2
	72	113	396	3.5
	8	59	119	2.0
	20	80	149	1.9
0.70	46	106	257	2.4
	63	129	325	2.5
	18	58	122	2.1
	31	70	140	2.0
	38	82	164	2.0
	52	101	213	2.1
0.90	62	119	249	2.1
	20	57	115	2.0
	32	68	137	2.0
	46	94	187	2.0
	56	115	225	2.0
	61	121	264	2.1

Как уже упоминалось, использование классических фотоинициаторов, например тиоинициаторов [6], позволяет получать ПС с довольно высокой полидисперсностью – около 3.0 (УФ-А,  $30^\circ\text{C}$ ). Полимеры из акриловых и метакриловых мономеров обычно имеют еще большие коэффициенты полидисперсности. У образцов ПММА, синтезированных в присутствии ФБН в условиях фотополимеризации, коэффициент полидиспер-

ности на предельной конверсии составил величину около 2.0–2.1, что существенно ниже, чем при проведении синтеза ПММА в тех же условиях, но без добавки С-фенил-N-трет-бутилнитрона (~4.0, таблица, первая строка).

Таким образом, нитроны как потенциальные источники стабильных радикалов способны принимать непосредственное участие в стадии роста полимерной цепи в условиях фотоинициирования (УФ-А,  $30^\circ\text{C}$ ), регулируя молекулярно-массовые характеристики ПММА и кинетические параметры полимеризации, обеспечивая при этом достаточно высокие скорости протекания процесса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsu T., Matsumoto A. // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 136. P. 75.
2. Matyjaszewski K. Controlled/Living Radical Polymerization. Oxford: Oxford Univ. Press, 2000.
3. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
4. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
5. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
6. Otsu T., Matsunaga T., Kuriyama A., Yoshioka M. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 7–8. P. 643.
7. Otsu T., Yoshida M. // Polym. Bull. 1982. V. 7. P. 197.
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. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
10. Гришин Д.Ф., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Колякина Е.В., Щепалов А.А., Павловская М.В., Семенычева Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1742.
11. Grishin D.F., Kolyakina E.V., Pavlovskaya M.V., Semen'ycheva L.L., Razuvaev A.G. // Controlled Radical Polymerization / Ed. by Matyjaszewski K. ACS Symp. Ser. 770. Washington: Am. Chem. Soc., 2002. P. 138.
12. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. Применение в химии, биологии и медицине. М.: МГУ, 1984.
13. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Клейна Г. М.: Мир, 1966. Т. 3.

14. Синтезы органических препаратов / Под ред. Канзанского Б. А. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. Т. 4.
15. Terabe S., Konaka S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1972. P. 2163.
16. Беленъкий Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
17. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.

## Photopolymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of C-Phenyl-N-*tert*-butylnitrone

**A. A. Shchepalov and D. F. Grishin**

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia  
e-mail: grishin@ichem.unn.runnet.ru*

**Abstract**—The effect of C-phenyl-N-*tert*-butylnitrone as a source of nitroxyl radicals on the kinetic parameters of radical photopolymerization of methyl methacrylate and the molecular mass characteristics of the resulting polymer was studied. It was shown that the polymerization at 30°C in the presence of this additive proceeds without the gel effect, thus making it possible to synthesize poly(methyl methacrylate) with a narrower molecular-mass distribution as compared to the additive-free process.