

УДК 541.64:547(538.141+39)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ 2,2-ДИЭТИЛ-4,5,5-ТРИМЕТИЛ-2,5- ДИГИДРОИМИДАЗОЛ-1-ОКСИЛА¹

© 2008 г. М. В. Павловская*, И. А. Кирилюк**, А. А. Щепалов*,
И. А. Григорьев**, Д. Ф. Гришин*

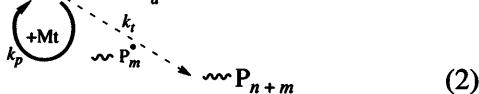
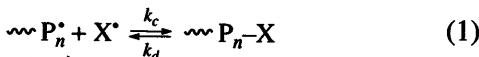
**Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*

****Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
603090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9**

Поступила в редакцию 06.12.2007 г.
Подписана в печать 05.03.2008 г.

Изучена полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии 2,2-диэтил-4,5,5- trimетил-2,5-дигидроимидазол-1-оксила. Установлено, что данный нитроксильный радикал позволяет контролировать рост цепи при полимеризации стирола и синтезировать полимер с относительно низкими значениями коэффициентов полидисперсности (<1.4). Полимеризацию метилметакрилата в контролируемом режиме осуществить не удалось вследствие протекания побочной реакции, связанной с переносом атома водорода.

Разработка эффективных методов управления временем жизни полимерной цепи с целью синтеза высокомолекулярных соединений с заданными молекулярно-массовыми характеристиками – актуальная проблема химии полимеров [1]. Одним из путей ее решения является полимеризация виниловых мономеров по механизму “живых” цепей [2–4], в основе которого лежит обратимое взаимодействие стабильных радикалов (или их источников) с радикалами роста (P_n') с образованием лабильного аддукта $[P_n \cdots X]$, который распадается в определенных условиях с регенерацией того же макрорадикала роста:



Здесь X^* – стабильный радикал, k_p , k_t , k_c и k_d – константы скоростей роста и обрыва цепи, образования и диссоциации аддукта соответственно.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-12017).

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

В качестве регуляторов времени жизни растущей цепи наиболее часто используют ТЕМПО и его замещенные аналоги [1–4], такие как 4-метокси-ТЕМПО, 4-гидрокси-ТЕМПО и т.д. Контролируемую/“псевдоживую” полимеризацию в присутствии стабильных нитроксильных радикалов на основе ТЕМПО успешно реализуют в случае стирола и его аналогов лишь при достаточно высоких температурах (100–140°C), что несколько понижает практическую значимость указанного подхода к управлению ростом цепи. Необходимо отметить, что в случае полимеризации (мет)акриловых мономеров нитроксильные радикалы значительно менее эффективны как регуляторы роста цепи [5]. Например, в статье [6] приведены данные о том, что 2,2-дифенил-3-фенилиминоиндол-1-оксил позволяет проводить полимеризацию ММА в контролируемом режиме, однако при использовании указанного нитроксила доля “живых” цепей незначительна. В этой связи поиск новых активных добавок, способных эффективно контролировать элементарные стадии синтеза макромолекул, представляет несомненный интерес.

В работе [7] для управления ростом цепи при полимеризации стирола предложено использовать дигидроимидазольные нитроксили: 2,2,5,5-

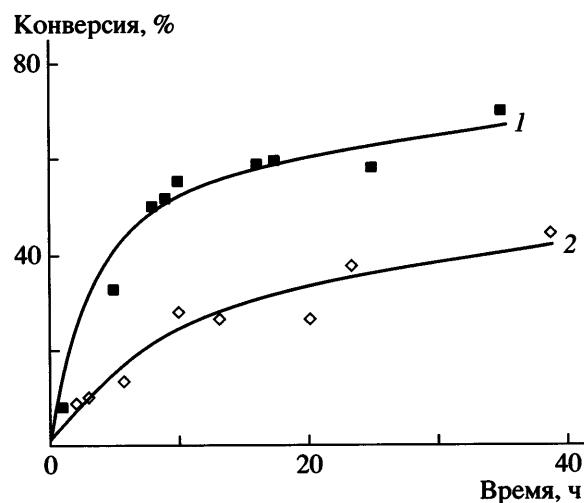
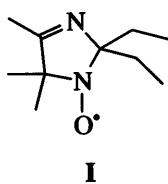


Рис. 1. Зависимость конверсии стирола от времени полимеризации. [ДАК] = 1.0, [I] = 1.5 мол. %, $T = 120$ (1) и 90°C (2).

тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил и 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксил. Установлено, что указанные соединения позволяют синтезировать полистирол в блоке с относительно низкими значениями полидисперсности (1.2–1.3) и заданной ММ.

С целью дальнейшего исследования закономерностей контролируемого синтеза макромолекул и поиска новых эффективных регуляторов роста цепи на основе нитроксильных радикалов нами была изучена полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии 2,2-диэтил-4,5,5- trimetil-2,5-дигидроимидазол-1-оксила



Указанный радикал в отличие от ТЕМПО содержит в своем составе не шестичленный цикл, а пространственно затрудненный пятичленный цикл и нитроксильную группу. Логично предположить, что благодаря наличию заместителей в цикле и связанных с ними стерических затруднений нитроксильный радикал I будет образовывать достаточно лабильную связь с растущим макрорадикалом (реакции (1), (2)), что будет спо-

собствовать протеканию полимеризации виниловых мономеров в режиме “живых” цепей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитроксильный радикал I синтезировали по методике [8]. Мономеры и растворители очищали стандартными способами [9, 10]; их физико-химические константы соответствовали литературным данным. В качестве инициатора использовали ДАК, который очищали по известным методикам [9]. Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах предварительно дегазированных трехкратным перемораживанием в вакууме. Ампулы выдерживали в термостате с определенной температурой ($\pm 1^\circ\text{C}$) до нужной конверсии, после чего выделяли полимер, который очищали двукратным переосаждением из раствора в хлороформе в изопропиловый спирт и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход полимера определяли гравиметрическим методом. Полимеризацию стирола в присутствии нитроксила I проводили при 70 , 90 и 120°C и соотношении концентрации [ДАК] : [I] = 1 : 1.5.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров [11] выполняли на жидкостном хроматографе “KNAUER”, снабженном гель-проникающей колонкой, с использованием стандартных ПС-образцов с $M = (2.9 \times 10^3)$ –(1.2×10^6).

Квантово-химические расчеты выполняли в программном пакете Gaussian 98 (Revision A.3) [12] в рамках теории функционала плотности с использованием трехпараметрового функционала Becke совместно с корреляционным функционалом Perdew 86 (B3P86) [13–15]. При оптимизации геометрии всех структур применяли базисный набор 6-31G(d). Радикальные системы изучали в рамках формализма неограниченной волновой функции. Все стационарные состояния охарактеризованы расчетом колебательных частот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами исследовано влияние нитроксильного радикала I на полимеризацию стирола в интервале 70 – 120°C (рис. 1).

Как и следовало ожидать, скорость полимеризации стирола в присутствии нитроксила I при 120°C существенно выше, чем при 90 и 70°C , при-

чем при 120°C процесс протекает без гель-эффекта до глубокой конверсии, тогда как при 90°C конверсия за 38 ч не превышает 40% (рис. 1). Полимеризация стирола при 70°C протекает с еще более низкой скоростью, и за 75 ч конверсия стирола достигает лишь 27%. Вероятно, такие различия связаны с активным влиянием температуры на обратимость реакции (1). Так, в случае более высокой температуры равновесие смешено в сторону образования "живых" цепей. Кроме того, в пользу полимеризации стирола по механизму обратимого ингибиования свидетельствует и тот факт, что зависимость M_n образцов ПС, синтезированных при 90 и 120°C, от конверсии носит линейный характер (рис. 2).

Поскольку при 120°C период полураспада ДАК составляет ~3 мин [16], можно утверждать, что инициатор практически полностью расходуется уже через 30 мин (10 периодов полураспада) после начала процесса. Следовательно, образование ПС после указанного времени непосредственно связано с участием в синтезе макромолекул аллоксиамина ($P_n \cdots X$), возникающего в полимеризационной системе в начальный период времени (уравнение (1)).

При 90°C период полураспада ДАК как инициатора гораздо продолжительнее и составляет 25 мин [16]. Таким образом, полный распад инициатора происходит в течение ~250 мин. Сравнительно высокий для процессов контролируемой радикальной полимеризации индекс полидисперсности образцов, выделенных на низкой глубине конверсии, по-видимому, связан с длительным периодом инициирования, а также с образованием мертвого полимера за счет необратимого бимолекулярного обрыва цепи в начальный период времени. Подтверждением реализации механизма обратимого ингибиования при полимеризации стирола при 90°C служит уменьшение коэффициентов полидисперсности образцов по мере роста конверсии. Не случайно, что при конверсии ~40% значения указанных параметров для образцов полимеров, полученных при 90 и 120°C, совпадают (табл. 1).

Как видно из табл. 1, значения коэффициентов полидисперсности ПС, полученного при 120°C, не превышает 1.4 на всем протяжении процесса. Для образцов ПС, синтезированных при 90°C, значения коэффициентов полидисперсности составля-

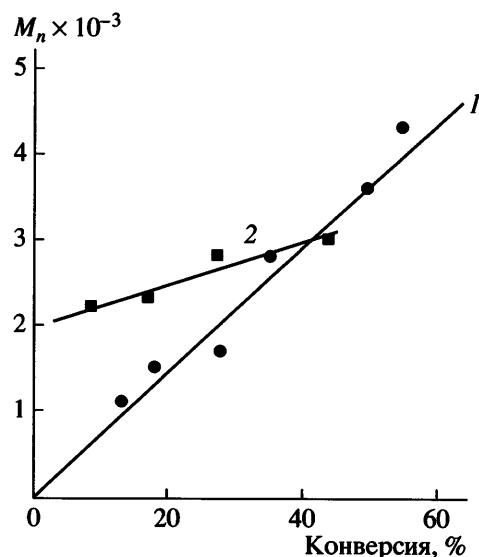


Рис. 2. Зависимость от конверсии M_n полистирола, синтезированного в присутствии 1 мол. % ДАК и 1.5 мол. % нитроксила I. $T = 120$ (1) и 90°C (2).

ют 1.6 на начальных конверсиях и 1.4 при конверсии 44%, достигнутой за 40 ч, т.е. в данном случае процесс образования ПС протекает за счет обратимой диссоциации аллоксиамина ($P_n \cdots X$).

Коэффициент полидисперсности ПС, полученного при 70°C, составляет 1.6 (27% конверсии за 75 ч).

Кривые молекулярно-массового распределения синтезированных полимеров являются уни-

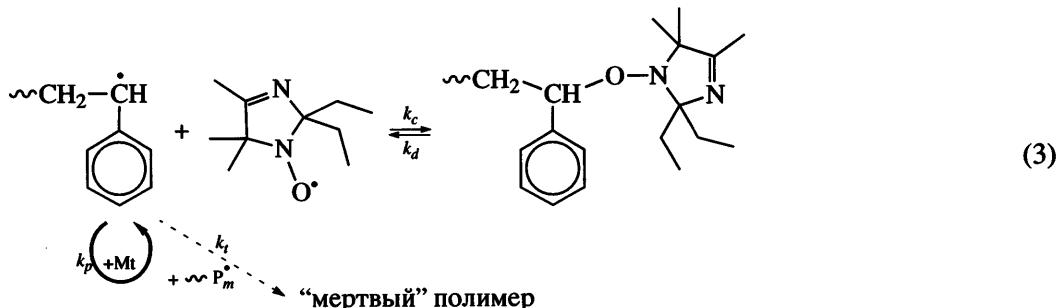
Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии ДАК (1.0 мол. %) и нитроксила I

$T, ^\circ\text{C}$	[I], мол. %	Конверсия, %	M_w/M_n
120	0	69.0	8.3
		8.0	1.40
		18.0	1.39
		28.0	1.39
		42.0	1.38
		49.0	1.35
		66.0	1.39
		71.0	1.38
90	0	28.0	2.0
		85.0	6.0
		10.0	1.51
		17.0	1.56
90	1.5	28.0	1.58
		44.0	1.38
		44.0	1.38
		27.0	1.60
70	1.5	-	-

модальными как при 90°C, так и при 120°C (рис. 3). При этом мода смещается в область более высоких ММ с ростом конверсии.

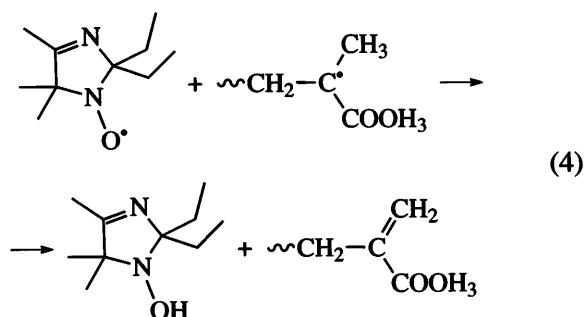
Полученные данные свидетельствуют о том, что при полимеризации стирола в присутствии

нитроксильного радикала I происходит образование аллоксиамина, который в дальнейшем принимает непосредственное участие в стадии роста цепи по механизму обратимого ингибиования:



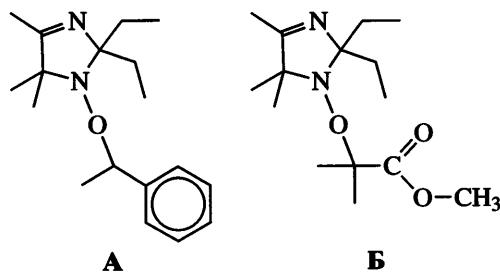
Для оценки влияния строения растущего макрорадикала на равновесие (3) в сравнимых условиях нами была проведена полимеризация метилметакрилата в присутствии нитроксила I и ДАК как инициатора. Установлено, что полимеризация MMA при 90°C (соотношение [ДАК] : [I] = 1 : 0.5) протекает с гель-эффектом. Данный факт обусловлен низкой концентрацией нитроксила, недостаточной для полного связывания нитроксилем растущего макрорадикала с образованием аллоксиамина ($P_n \rightarrow X$). В случае повышения концентрации нитроксила (соотношение [ДАК] : [I] = 1 : 1.5) полимеризация прекращается на конверсии ниже 40%. Аналогичная ситуация наблюдается и при увеличении температуры синтеза до 120°C.

Молекуллярно-массовые характеристики синтезированных образцов ПММА приведены в табл. 2. Значения коэффициентов полидисперсности ПММА (1.5–3.3) свидетельствуют о том, что полимеризация MMA в данных условиях и при данных концентрациях ДАК и I по механизму псевдоживых цепей затруднена из-за протекания ряда побочных реакций, в частности переноса атома водорода [5, 6] с образованием гидроксиамина:



Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в случае MMA в присутствии нитроксила I полимеризация идет через образование аллоксиаминов, но обрывается из-за переноса атома водорода (схема (4)), тогда как при полимеризации стирола дигидроимидазольный нитроксил достаточно эффективно контролирует рост полимерной цепи, что приводит к образованию полимера с относительно низкими значениями коэффициентов полидисперсности (≤ 1.4).

С целью подтверждения возможности реализации механизма "живых" цепей при полимеризации в присутствии нитроксила I были проведены расчеты значений энергий связей в аллоксиаминах, образованных исследуемым нитроксильным радикалом и углеродцентрированными радикалами, моделирующими радикалы роста стирола (A) и метилметакрилата (B). Полученные результаты представлены в табл. 3.



Из табл. 3 следует, что энергия связи $C-ON <$ в аллоксиамине А выше энергии этой же связи в аллоксиамине Б. Логично предположить, что диссоциация связи $C-ON <$ в аллоксиамине Б (метил-

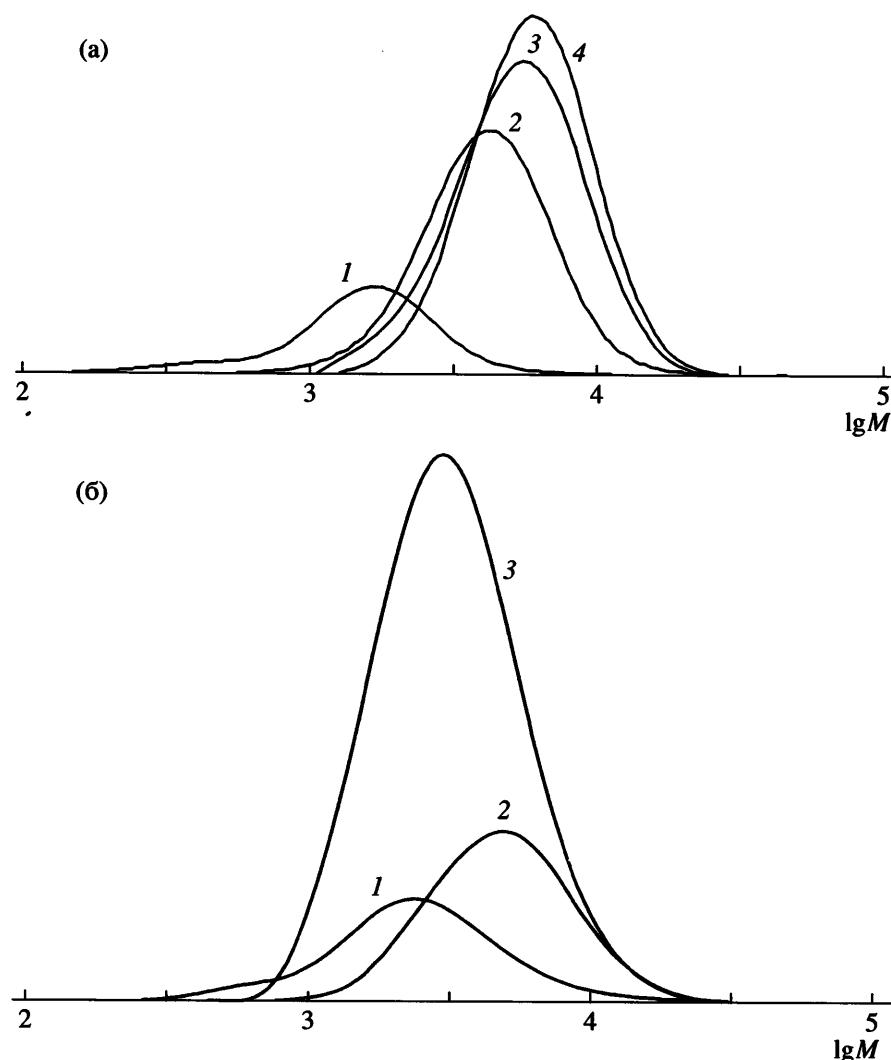


Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения образцов ПС, синтезированных при 120 (а) и 90°C (б).
а: конверсия 18 (1), 50 (2), 66 (3) и 71% (4); б: конверсия 9 (1), 13 (2) и 44% (3).

метакрилатный радикал) вполне реальна и теоретически должна происходить при более низких температурах, чем в случае стирола (модельный радикал А). Следовательно, псевдоживой ме-

ханизм синтеза полиметилметакрилата может реализовываться при более низких температурах. Отклонения от классических закономерностей, характеризующих полимеризацию в режиме “жи-

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии ДАК (1.0 мол. %) и нитроксила I

$T, ^\circ\text{C}$	[I], мол. %	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
120	0.5	38.0	3.5	6.8	2.0
	1.5	34.0	3.5	5.4	1.5
90	0.5	89.0	5.1	16.4	3.3
	1.5	38.0	5.4	11.6	2.1
60	0.5	68.0	4.6	12.3	2.7
	1.5	11.0	3.3	8.9	2.7

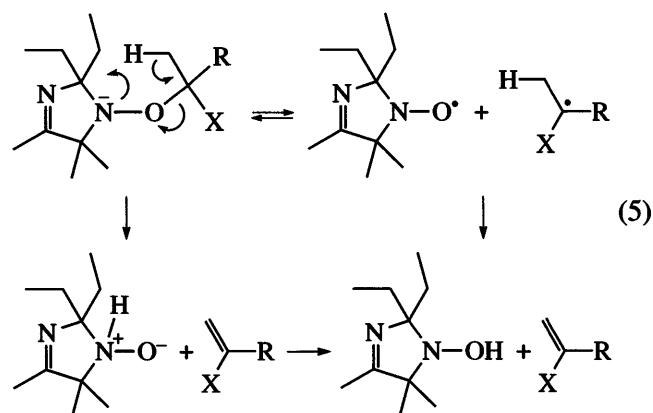
Таблица 3. Энергетические параметры связей (кДж/моль) в аллоксиаминах А и Б и для реакции (4)

Аллоксиамин	Связь C-ON<		Связь CO-N<		Реакция (4)	
	$E_{\text{св}}$	$H_{\text{св}}(298)$	$E_{\text{св}}$	$H_{\text{св}}(298)$	ΔE_r	$\Delta H_r(298)$
А	136	123	189	174	103	94
Б	125	114	182	168	87	79

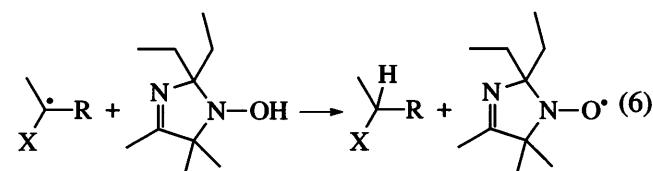
Примечание. Расчет выполнен методом B3P86/6-31G(d).

вых” цепей [2, 3], возможно, связаны с активно протекающей в присутствии радикалов ПММА реакцией (4), приводящей к образованию гидроксиламина и гибели растущих макрорадикалов.

Кроме того, образование гидроксиламина может протекать и через аллоксиамин:



Накапливающийся гидроксиламин сам может обрывать цепи [17] по схеме



Совокупность процесса (4) и реакций (5) и (6) приводит к прекращению полимеризации.

Кроме того, существует точка зрения [18], что малая доля “живых” цепей при полимеризации MMA в присутствии некоторых нитроксидов связана с разрывом в аллоксиамине связи >CO-N<, а не >C-ON<. Однако проведенные нами расчеты и сравнение значений энергий связей CO-N< и C-ON< (табл. 3) позволяют сделать вывод о том, что при полимеризации стирола и MMA в присутствии нитроксильного радикала I преимуще-

ственno должна идти именно диссоциация связи C-ON<.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать заключение, что радикальная полимеризация стирола в присутствии 2,2-диэтил-4,5,5- trimethyl-2,5-dигидроимидазол-1-оксила при температурах выше 100°C протекает в контролируемом режиме, тогда как в случае MMA при таких же концентрациях инициатора и нитроксила в идентичных температурных условиях контролируемый рост цепи осуществить не удается вследствие побочных процессов обрыва цепи, связанных с реакцией переноса атома водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moad G., Solomon D.H. The Chemistry of Free Radical Polymerization. London: Pergamon Press, 1995.
2. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
3. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
4. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
5. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3661.
6. Gigmes D., Gaudel-Siri A., Marque S.R.A., Bertin D., Tordo P., Astolfi P., Greci L., Rizzoli C. // Helv. Chim. Acta. 2006. V. 89. № 10. P. 2312.
7. Лазарев М.А., Кирилюк И.А., Григорьев И.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 9. С. 1735.
8. Zubenko D., Tsentalovich Yu., Lebedeva N., Kirilyuk I., Roshchupkina G., Zhurko I., Reznikov V., Marque S.R.A., Bagryanskaya E. // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 16. P. 6044.

9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 520.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1976. Т. 1.
11. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
12. Gaussian 98, Revision A.3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Pittsburgh, PA, 1998.
13. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
14. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 12. P. 8822.
15. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
16. Bawn C.E.H., Mellish S.F. // Trans. Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 1216.
17. Gridnev A.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7651.
18. Клименко М.В., Багрянская Е.Г., Марк С. Тез. докл. Третьей Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием. СПб, 2007. С. 51.

Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in the Presence of 2,2-Diethyl-4,5,5-Trimethyl-2,5-Dihydroimidazol-1-Oxyl

M. V. Pavlovskaya^a, I. A. Kirilyuk^b, A. A. Shchepalov^a, I. A. Grigoriev^b, and D. F. Grishin^a

^a Institute of Chemistry, Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^b Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 9, Novosibirsk, 603090 Russia

e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Abstract—The polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of 2,2-diethyl-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydroimidazol-1-oxyl has been studied. It has been demonstrated that the nitroxyl radical makes it possible to control chain propagation in the polymerization of styrene and to synthesize polymers with relatively low polydispersity coefficients (<1.4). The polymerization of methyl methacrylate in the controlled mode cannot be performed because of the occurrence of a side reaction related to hydrogen atom transfer.