

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2008, том 50, № 4, с. 565–578

СИНТЕЗ,

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):547.39

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ДИТИОБЕНЗОАТОВ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ¹

© 2008 г. Е. В. Черникова, А. В. Тарасенко, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 30.05.2007 г.
Принята в печать 12.09.2007 г.

Изучена псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата в массе в присутствии в качестве агентов обратимой передачи цепи дитиобензоатов с различными уходящими группами. Показано, что полимеризация протекает в условиях низкой стационарной концентрации радикальных интермедиатов, что приводит к быстрому установлению постоянной скорости процесса уже на начальных конверсиях. Замедление полимеризации, наблюдаемое при высоких концентрациях агентов обратимой передачи цепи, связано, по-видимому, с протеканием реакций обрыва с участием интермедиатов, что подтверждено на модельной реакции. Автоускорение полимеризации подавляется при увеличении концентрации агентов обратимой передачи цепи. Предложен эффективный способ синтеза узкодисперсного ПММА с контролируемой молекулярной массой.

ВВЕДЕНИЕ

Для контролируемого синтеза полимеров в настоящее время активно используют процесс псевдоживой радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимой передачи цепи – ОПЦ (в русскоязычной литературе аббревиатура ОПЦ, по аналогии с английской аббревиатурой RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer), используется для обозначения как процесса, так и самого агента обратимой передачи цепи) [1–6]. Большинство работ в этом направлении посвящено исследованию мономеров винилового ряда, та-

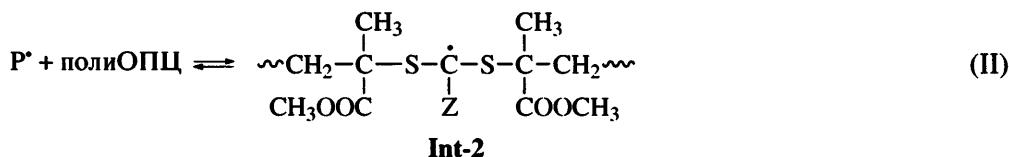
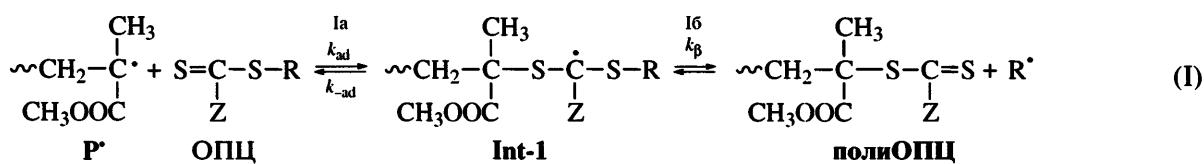
ких как стирол и производные акриловой кислоты [1–3]; данных об ОПЦ-полимеризации метакрилатов, и в частности ММА, существенно меньше [4, 5]. Одной из основных проблем в ОПЦ-полимеризации ММА (в отличие от полимеризации виниловых мономеров) является трудность подбора ОПЦ-агентов, в присутствии которых можно эффективно провести управляемый синтез ПММА [4]. Так, в полимеризации стирола высокой активностью в качестве ОПЦ-агентов обладают дитиобензоаты ($\text{Ph}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{R}$) с уходящими группами R ($-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ и т.д.) [3]. При по-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33069).

E-mail: chernikova_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).

лимеризации MMA из перечисленных выше дитиобензоатов относительно активными оказались только соединения с R = $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ и $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [4].

Согласно ОПЦ-механизму [7], кинетическая схема классической радикальной полимеризации дополняется обязательными специфическими стадиями передачи цепи (реакции (I) и (II)).



Первая стадия реакции (I) передачи цепи в ОПЦ-полимеризации состоит в присоединении полимерного (олигомерного) радикала роста P^\bullet к ОПЦ-агенту с образованием радикального интермедиата Int-1 (реакция (Ia)). Этот процесс обратим, но только частично, поскольку существует и другой путь (Iб) распада Int-1 – с отрывом уходящей группы в виде радикала R^\bullet и образованием нового ОПЦ-агента (полиОПЦ), содержащего полимерный заместитель P^\bullet . Процесс (Iб), вообще говоря, обратим, но в реальном процессе равновесие смещено вправо, так как радикал R^\bullet в присутствии мономера необратимо присоединяется к нему (реакция (I')) и начинает новую цепь. Наличие этой стадии приводит к тому, что Int-1 постепенно и необратимо расходуется, переходя в Int-2 (реакция (II)).

Эффективность исходного ОПЦ-агента определяется соотношением скоростей двух процессов Ia и Iб распада Int-1. Чем легче при полимеризации мономера отщепляется уходящая группа R, тем эффективнее данный ОПЦ-агент в псевдоживой полимеризации мономера; чем активнее радикал роста, тем менее вероятен его отрыв от Int-1 и сильнее равновесие сдвинуто влево, т.е. в сторону возврата к исходному ОПЦ-агенту (в предельном случае вместо ОПЦ-полимеризации

мы будем наблюдать обычную радикальную полимеризацию). Это обстоятельство и объясняет трудность подбора ОПЦ-агентов для полимеризации таких мономеров, как метакрилаты или винилацетат; наоборот, стирол, радикал роста которого относительно малоактивен из-за значительного сопряжения с заместителем, полимеризуется по псевдоживому механизму с большим числом ОПЦ-агентов различной природы².

Естественно, что все сказанное относится лишь к исходному ОПЦ-агенту и соответственно к реакциям с участием Int-1. По мере протекания полимеризации исходный ОПЦ-агент расходуется и переходит в полиОПЦ, образующий при реакции с радикалом роста P^\bullet интермедиат Int-2. В его структуре оба заместителя по природе эквивалентны, и любая реакция полиОПЦ с P^\bullet является эффективной. Именно это обстоятельство и

² Кинетика реакций радикального присоединения, как известно, определяется не только идеальной реакционной способностью, но и соотношением полярности реагирующих частиц. Влияние этого фактора на значения кинетических констант элементарных реакций может достигать многих порядков величины. Существенную роль в протекании таких реакций могут играть и стерические препятствия, создаваемые группой R для радикальной атаки. Поэтому априорные предсказания активности ОПЦ-агента в полимеризации данного мономера могут быть достаточно затруднительными.

определяет казавшуюся ранее непонятной более высокую эффективность полимерного ОПЦ-агента по сравнению с исходным [8–10].

Очевидно, что эффективность любых дитиобензоатных ОПЦ-агентов на второй стадии должна быть одинаковой, поскольку свои уходящие группы R, которыми они различаются, ОПЦ-агенты уже потеряли на первом этапе реакции. Но для того, чтобы полиОПЦ в системе начал активно функционировать, должна накопиться по реакции (II) его заметная концентрация, а это в значительной степени зависит от природы уходящей группы R.

Можно предполагать, что оптимальный для синтеза узкодисперсного ПММА методом ОПЦ-полимеризации процесс должен быть двустадийным. На первом этапе условия синтеза подбираются так, чтобы в результате по возможности полно перевести низкомолекулярный ОПЦ-агент в олигомерный по реакции (I) и, выделив его, вести процесс по реакции (II) без осложнений, связанных с наличием “плохой” уходящей группы R.

Цель настоящей работы – исследование кинетических закономерностей ОПЦ-полимеризации MMA в присутствии дитиобензоатов с различными уходящими группами и поиск условий для контролируемого синтеза узкодисперсного ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA перед использованием перегоняли в вакууме. ДАК перекристаллизовывали из метанола. Дитиобензоаты общей формулы $\text{PhC}(=\text{S})-\text{S}-\text{R}$ – бензилдитиобензоат (**БТБ**, R = $-\text{CH}_2\text{Ph}$), *трет*-бутилдитиобензоат (**ТБТБ**, R = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4-S-дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты (**ЦКТБ**, R = $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), циан-*изо*-пропилдитиобензоат (**ЦТБ**, R = $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$) получали³ по известным методикам [11–13].

Для синтеза полиметилметакрилатдитиобензоата (**ПТБ**) в свежеперегнанном MMA растворяли ДАК (10^{-3} моль/л) и ЦКТБ (10^{-1} моль/л). Реакционную смесь заливали в ампулу (~20 мл), дегазировали до остаточного давления $\sim 5 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.

³ Синтез ЦТБ и ЦКТБ выполнен Н.А. Сивовым (ИНХС РАН, Москва), которому авторы выражают искреннюю благодарность.

и отпавали. Ампулу помещали в термостат и нагревали в течение 1.5 ч при 80°C, затем охлаждали в жидким азоте и вскрывали; образовавшийся полимер высаждали в 10-кратный избыток холодного метанола и отфильтровывали. Полимер растворяли в 10-кратном избытке бензола и сушили лиофильно. По данным ГПХ, $M_n = 2.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.18$.

Образцы для полимеризации готовили растворением рассчитанных количеств ОПЦ-агента и инициатора ДАК (10^{-3} моль/л) в мономере. Растворы заливали в ампулы, и после дегазации путем повторения циклов замораживания–размораживания ампулы отпавали. Полимеризацию проводили при 80°C. Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола; конверсию определяли гравиметрически.

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения в изотермических условиях при 60 и 80°C. На основании калориметрических данных рассчитывали кинетические параметры полимеризации с использованием программ, разработанных на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова. В расчетах брали значение энталпии полимеризации $\Delta H = -57.8$ кДж/моль [14].

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим и УФ-детекторами и колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор 10^3 , 10^5 Å, и линейной колонкой. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе “Data Module-730” с использованием калибровки по ПС-стандартам. Пересчет средних ММ от калибровки по ПС-стандартам к ПММА проводили по формуле $M_{\text{ПММА}} = 0.644 M_{\text{ПС}}^{1.019}$ [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Методом ГПХ мы исследовали ММ-характеристики полимеров, полученных полимеризацией MMA при 80°C, инициированной ДАК (10^{-3} моль/л), в присутствии дитиобензоатов в качестве ОПЦ-

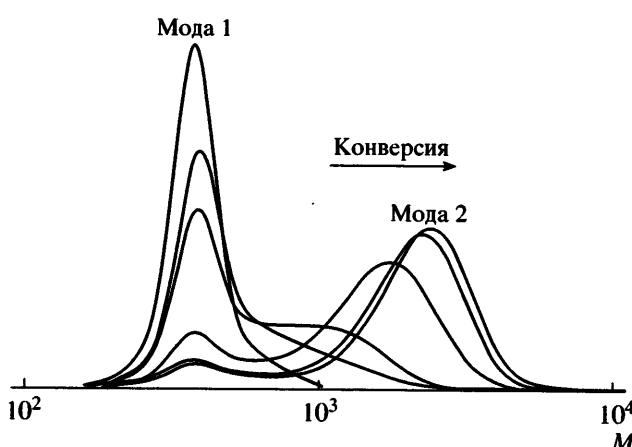


Рис. 1. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые ПММА, полученного при полимеризации ММА в массе при 80°C, инициированной ДАК (10^{-3} моль/л), в присутствии ЦКТБ (10^{-1} моль/л).

агентов, взятых в одинаковой концентрации (10^{-1} моль/л) и различающихся уходящей группой R.

Оказалось, что полимеры, полученные в присутствии ТБТБ, БТБ, ЦКТБ и ЦТБ, характеризуются бимодальными хроматограммами в широкой области конверсии мономера. Типичные для этих систем ГПХ-кривые ПММА, нормированные к единичной площади, представлены на рис. 1.

Мода 1, находящаяся в низкомолекулярной области хроматограмм, отвечает исходному ОПЦ-агенту; мода 2, лежащая в высокомолекулярной области, – образующемуся ПММА. По ходу процесса площадь моды 1 постепенно уменьшается, но ее положение не изменяется. В то же время площадь моды 2 последовательно возрастает, и с увеличением конверсии мода сдвигается в область высоких ММ, что характерно для псевдооживых радикальных процессов.

Для оценки моментов ММР моды 2, изменяющей свое положение в ходе полимеризации, моды 1 и 2 были графически разделены, а ММ пересчитаны от ПС-стандартов к ПММА. На рис. 2 приведены нормированные хроматограммы, отвечающие “выросшему” ПММА, образующемуся в указанных выше системах. Хроматограммы полимеров, полученных в присутствии ТБТБ (рис. 2а) и БТБ (рис. 2б) на начальных конверсиях, лежат в более высокомолекулярной области, чем хроматограммы ПММА, образующегося в присут-

ствии ЦКТБ (рис. 2в) или ЦТБ (рис. 2г) в аналогичных условиях. Это свидетельствует о разной активности исследованных ОПЦ-агентов в полимеризации ММА (ЦТБ ~ ЦКТБ \gg ТБТБ ~ БТБ).

На рис. 3 показаны зависимости M_n образующегося ПММА от конверсии. Видно, что для всех систем M_n последовательно увеличивается с конверсией, однако темп роста ММ и ее абсолютное значение также зависят от природы уходящей группы в ОПЦ-агенте.

По мере расходования исходного ОПЦ-агента реакция постепенно переходит во вторую стадию, где в отличие от первой процесс обеспечивается полимерным ОПЦ-агентом. Эту стадию можно смоделировать в чистом виде, если из реакционной среды выделить полимер (полиОПЦ) и ввести его в полимеризацию новой порции мономера, содержащего инициатор. Как было отмечено выше, для второй стадии безразлично, какой ОПЦ-агент был использован на первом этапе синтеза полиОПЦ. В настоящей работе мы синтезировали полиОПЦ (ПТБ) полимеризацией ММА в присутствии ЦКТБ и ДАК.

На рис. 2д представлены нормированные ГПХ-кривые ПММА, образующегося при полимеризации ММА в присутствии ПТБ, взятого в той же концентрации (10^{-1} моль/л), что и предыдущие ОПЦ-агенты. В отличие от рассмотренных выше систем уже на ранних конверсиях (~1%) мода 1, отвечающая исходному ПТБ, практически полностью исчезает, и хроматограммы оказываются унимодальными. По ходу процесса они последовательно сдвигаются в область высоких ММ. Таким образом, полимерный ОПЦ-агент ПТБ действительно гораздо более активен, чем низкомолекулярные ОПЦ-агенты, использованные в настоящей работе.

Активность ОПЦ-агента в полимеризации определяется величиной его константы передачи цепи $C_{tr} = k_{tr}/k_p$, где k_{tr} и k_p – константы скорости реакций передачи и роста цепи соответственно. Для реакции (I), являющейся сложным многоступенчатым процессом, константа скорости k_{tr} является эффективной величиной, зависящей от соответствующих элементарных констант, и определяется выражением

$$k_{tr} = k_{ad} \frac{k_\beta}{k_{-ad} + k_\beta}$$

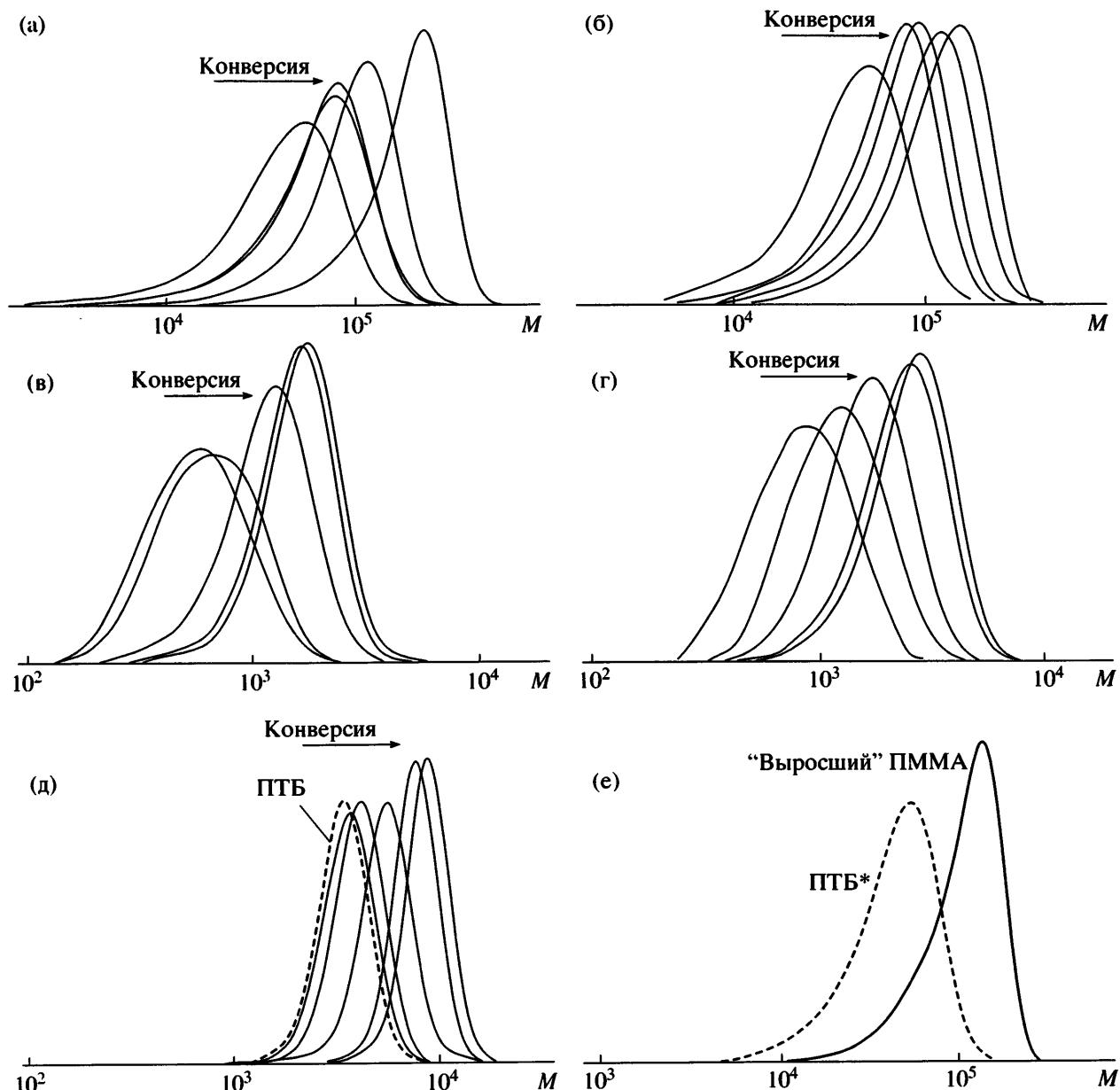


Рис. 2. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые “выросшего” ПММА, полученного при полимеризации ММА в массе при 80°C, инициированной ДАК (10^{-3} моль/л), в присутствии ТБТБ (а), БТБ (б), ЦКТБ (в), ЦТБ (г) и ПТБ (д) ($[ОПЦ]_0 = 10^{-1}$ моль/л); ПТБ* ($M_n = 2.7 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.48$, $[ПТБ^*] = 10^{-2}$ моль/л) (е).

Здесь k_{ad} – константа скорости присоединения макрорадикала к ОПЦ-агенту, k_b и k_{-ad} – константы реакции распада интермедиата [16].

Для оценки C_{tr} используют различные подходы. В случае малоактивного ОПЦ-агента на начальных конверсиях, когда расходом ОПЦ-агента и мономера М можно пренебречь, применяют метод Майо [17]. Для активного ОПЦ-агента величину C_{tr} оценивают по методу Чонга [16].

В общем случае для активного ОПЦ-агента ($C_{tr} \gg 1$) зависимость M_n от конверсии определяется выражением [18]

$$M_n^{teor} = M_{OПЦ} + \frac{q[M]_0}{[OПЦ]_0 + [ДАК]_0(1 - e^{-k_b t})} M_M, \quad (1)$$

где q – конверсия мономера, $M_{OПЦ}$, M_M – молекулярная масса ОПЦ-агента и мономера, $[M]_0$, $[OПЦ]_0$ и $[ДАК]_0$ – начальные концентрации мо-

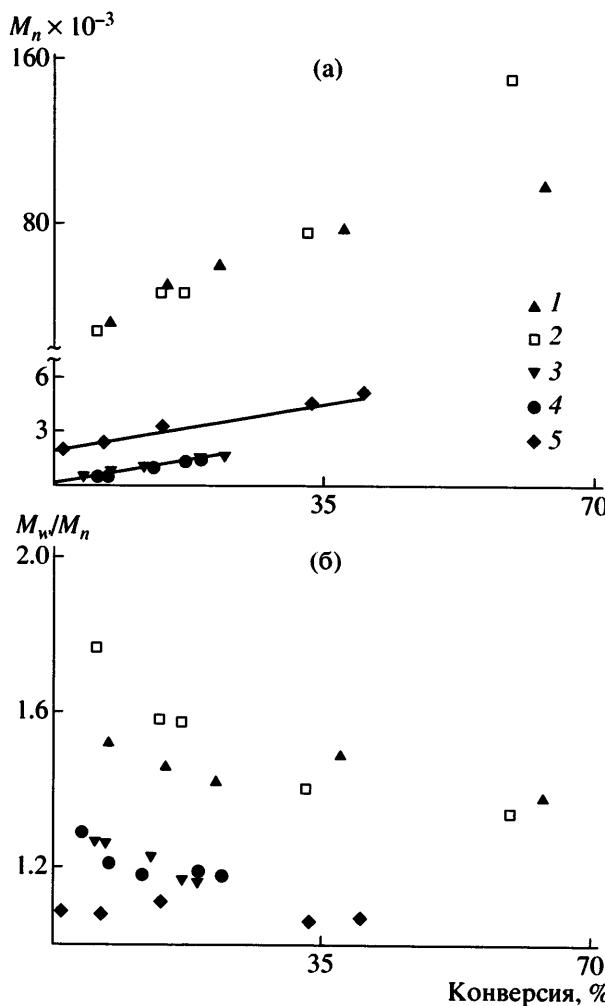


Рис. 3. Зависимость M_n (а) и M_w/M_n (б) от конверсии мономера при полимеризации MMA в массе при 80°C, инициируемой ДАК, в присутствии БТБ (1), ТБТБ (2), ЦКТБ (3), ЦТБ (4) и ПТБ (5). $[ОПЦ]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л.

номера, ОПЦ-агента и инициатора соответственно, k_i – константа скорости распада ДАК, t – время полимеризации.

Если образованием цепей от распада ДАК можно пренебречь (при $[ДАК]_0 \ll [ОПЦ]_0$ или в

Таблица 1. Значения C_{tr} для дитиобензоатов с различными уходящими группами

ОПЦ-агент	Уходящая группа	C_{tr}
БТБ	$-CH_2C_6H_5$	0.2
ТБТБ	$-C(CH_3)_3$	0.7
ЦКТБ	$-C(CH_3)(CN)CH_2CH_2COOH$	40
ЦТБ	$-C(CH_3)_2CN$	>50
ПТБ	-ПММА	>300

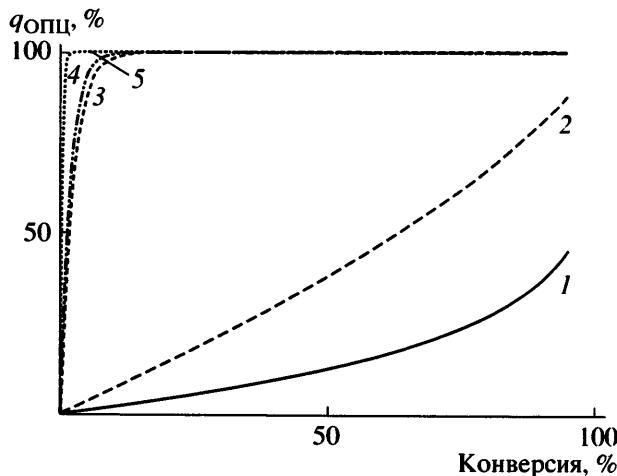


Рис. 4. Зависимость конверсии ОПЦ-агента от конверсии мономера для БТБ (1), ТБТБ (2), ЦКТБ (3), ЦТБ (4) и ПТБ (5).

условиях медленного распада инициатора, когда $\tau_{1/2, DAK} \gg t$), это выражение упрощается:

$$M_n^{\text{теор}} = M_{\text{опц}} + \frac{q[M]_0}{[ОПЦ]_0} M_M \quad (2)$$

Экспериментальные значения M_n полимеров, полученных в присутствии ЦКТБ, ЦТБ и ПТБ, хорошо описываются теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнению (2) (рис. 3а, прямые линии), т.е. для них выполняется условие $C_{tr} \geq 1$. В то же время экспериментальные значения M_n полимеров, полученных в присутствии ТБТБ и БТБ, многократно превышают теоретические значения, рассчитанные по уравнению (2), т.е. для них характерны низкие значения C_{tr} ($C_{tr} < 1$).

На основании полученных экспериментальных данных, используя метод Майо [17] для систем, содержащих ТБТБ и БТБ, и метод Чонга [16], подробно описанный нами в работе [18], для систем, содержащих ЦКТБ, ЦТБ и ПТБ, мы оценили значения⁴ C_{tr} для каждого из указанных ОПЦ-агентов, которые представлены в табл. 1. Видно, что наиболее активным ОПЦ-агентом, как и ожидалось, является ПТБ. Используя полученные значения C_{tr} , мы построили зависимость

⁴ Полученные результаты коррелируют с литературными данными об активности изученных ОПЦ-агентов в полимеризации MMA [4, 5, 19], но не всегда совпадают с ними. Причины этих расхождений мы здесь не обсуждаем.

конверсии $q_{\text{опц}}$ ОПЦ-агента от конверсии мономера q [16]

$$q_{\text{опц}} = 1 - (1 - q)^{C_{\text{tr}}}$$

Как видно из рис. 4, в системах, содержащих ЦКТБ и ЦТБ, ОПЦ-агенты практически полностью расходуются к конверсии мономера $\sim 15\text{--}20\%$, т.е. концентрация "живых" цепей относительно быстро становится практически равной исходной концентрации ОПЦ-агента. Напротив, в системах с БТБ и ТБТБ наблюдается медленный расход ОПЦ-агентов, а концентрация "живых" цепей даже на предельных конверсиях оказывается существенно меньшей по сравнению с концентрацией исходного ОПЦ-агента. Следствием этого являются высокие значения M_n и более резкий темп конверсионного роста ММ.

Очевидно, что значение коэффициента полидисперсности M_w/M_n и характер его изменения с конверсией также определяются активностью ОПЦ-агента: чем выше величина C_{tr} , тем ниже значение M_w/M_n [4]. На рис. 3б видно, что для полимеров, полученных в присутствии ТБТБ и БТБ, значения M_w/M_n достаточно высоки: в ходе процесса по мере перехода от стадии (I) к стадии (II) они снижаются от 1.6–1.8 до ~ 1.4 ; для более активных ОПЦ-агентов ЦКТБ и ЦТБ значения M_w/M_n заметно ниже, и они уменьшаются в ходе процесса от ~ 1.3 до ~ 1.2 . При использовании полимерного ОПЦ-агента (ПТБ) значение M_w/M_n практически не изменяется в ходе полимеризации и составляет ~ 1.1 , что подтверждает сделанный ранее вывод о наибольшей его активности в полимеризации MMA. Если синтез ПТБ проводить двустадийно в присутствии БТБ или ТБТБ, т.е. малоактивных ОПЦ-агентов, и далее вводить его вместе с ДАК в полимеризацию свежей порции мономера, то и в этом случае удается получать относительно узкодисперсный ПММА (рис. 2е).

Кинетика полимеризации

Радикальные интермедиаты Int-1 и Int-2, образующиеся в ходе ОПЦ-полимеризации, существенно менее реакционноспособны, чем радикалы роста цепи. Поэтому во многих случаях стационарная концентрация интермедиатов оказывается гораздо выше, чем концентрация макrorадикалов, и их удается прямо наблюдать методом ЭПР. Дан-

ный факт очень существен, поскольку концентрация интермедиатов в значительной степени определяет особенности кинетики ОПЦ-полимеризации.

В начале процесса образование радикального интермедиата Int-1 происходит за счет связывания части олигомерных радикалов роста с ОПЦ-агентом: уменьшение их концентрации неизбежно приводит к уменьшению скорости полимеризации на начальном участке [20, 21]. По мере накопления Int-1 повышается и скорость его эффективного распада (реакция (Iб)), что приводит к образованию полимерного ОПЦ-агента и высвобождению активных радикалов; скорость полимеризации при этом увеличивается. Чем более стабильным является образующийся интермедиат Int-1, тем выше его стационарная концентрация и тем ниже скорость полимеризации на начальном участке; кинетические кривые при этом носят отчетливый S-образный характер. Когда скорости захвата и высвобождения радикалов роста сравниваются, реакция переходит в стационарный режим, в котором скорость ОПЦ-полимеризации должна приближаться к скорости обычной радикальной полимеризации в тех же условиях.

Проведенные нами исследования в согласии с литературными данными [22] показали, что при ОПЦ-полимеризации MMA в присутствии дитиобензоатов стационарная концентрация Int-1 и Int-2 ниже порога чувствительности радиоспектрометра ЭПР, т.е. существенно ниже 10^{-7} моль/л. Те же ОПЦ-агенты с другими мономерами (акрилаты, стирол) образуют интермедиаты (особенно Int-2), четко фиксируемые методом ЭПР.

Кинетические закономерности ОПЦ-полимеризации MMA в литературе практически не описаны; можно предполагать, что вследствие низкой стационарной концентрации интермедиатов кинетика процесса, по крайней мере на начальных конверсиях, в соответствии со сказанным выше не должна отличаться от закономерностей классической радикальной полимеризации [23].

Кинетика полимеризации в присутствии низкомолекулярных ОПЦ-агентов. На рис. 5 приведены начальные участки кинетических кривых, полученных при полимеризации MMA, инициированной ДАК (10^{-3} моль/л) в присутствии неактивного (ТБТБ) и активного (ЦКТБ) ОПЦ-аген-

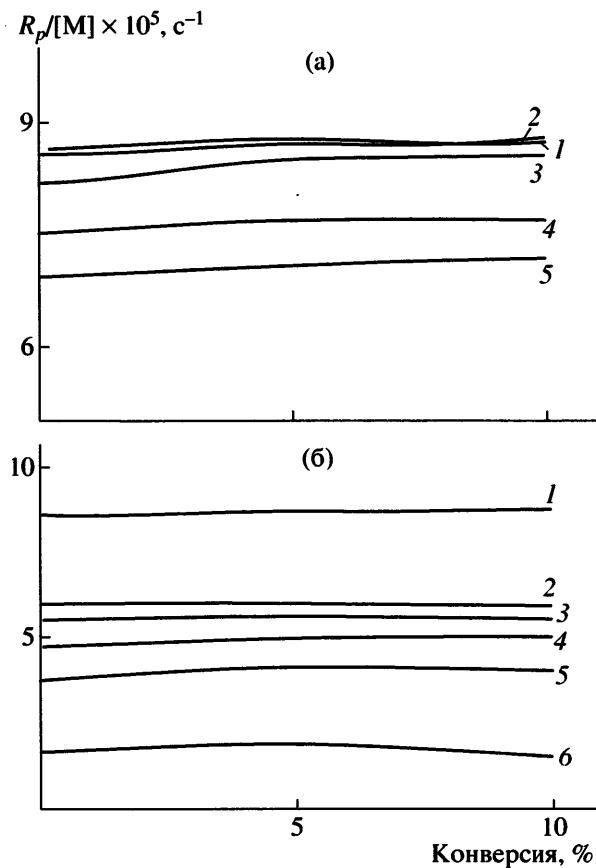


Рис. 5. Начальные участки зависимостей приведенной скорости ($R_p/[M]$) от конверсии при полимеризации ММА при 80°C в присутствии ДАК (10^{-3} моль/л) и различной концентрации ТБТБ (а) и ЦКТБ (б). а: $[\text{ТБТБ}]_0 = 0$ (1), 3×10^{-3} (2), 10^{-2} (3), 3×10^{-2} (4) и 1.2×10^{-1} моль/л (5); б: $[\text{ЦКТБ}]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 3×10^{-2} (5) и 10^{-1} моль/л (6).

тов. Для сравнения даны кинетические кривые классической радикальной полимеризации ММА в отсутствие ОПЦ-агента (рис. 5а, кривая 1; рис. 5б, кривая 1). Видно, что во всех системах

приведенная скорость ($R_p/[M]$) практически сразу достигает своего стационарного значения. При этом начальная скорость полимеризации слабо зависит от концентрации ОПЦ-агента: независимо от активности ОПЦ-агента при повышении его концентрации в 100 раз начальная приведенная скорость снижается не более чем в ~1.5 раза. Аналогичные закономерности были получены и для полимеризации ММА в присутствии БТБ и ЦТБ. Эти результаты естественно согласуются с отмеченной выше низкой концентрацией интермедиатов.

Поскольку введение ОПЦ-агента при полимеризации ММА практически не влияет на скорость процесса и, следовательно, на концентрацию макrorадикалов по сравнению с классической радикальной полимеризацией, можно ожидать, что при проведении полимеризации в массе при относительно низких концентрациях ОПЦ-агента (т.е. в условиях образования высокомолекулярного ПММА) на глубоких конверсиях будет наблюдаться гель-эффект. На рис. 6 представлены зависимости приведенной скорости полимеризации от конверсии для всех изученных систем. Как мы и ожидали, в области глубоких конверсий происходит заметное автоускорение реакции.

В случае малоактивных ОПЦ-агентов БТБ и ТБТБ для подавления гель-эффекта нужны их достаточно высокие концентрации – около 3×10^{-2} моль/л. Естественно, что наличие гель-эффекта приводит к существенному уширению ММР (табл. 2). Однако даже при самой низкой концентрации (1×10^{-3} моль/л) малоактивного ОПЦ-агента БТБ, т.е. в самых неблагоприятных условиях, значение M_w/M_n образующегося на предельных конверсиях ПММА остается заметно бо-

Таблица 2. Влияние природы ОПЦ-агента и его концентрации на величину гель-эффекта ($(R_p/[M])_{\max}/(R_p/[M])_0$) и ММ-характеристики образующегося ПММА

ОПЦ-агент	$[\text{ОПЦ}] \times 10^3$, моль/л	$(R_p/[M])_{\max}/(R_p/[M])_0$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
БТБ	1	31	580	1.78
	10	17	550	1.56
	100	2	98	1.36
ПТБ	1	21	530	1.65
	10	4	112	1.33
	100	1	5	1.11

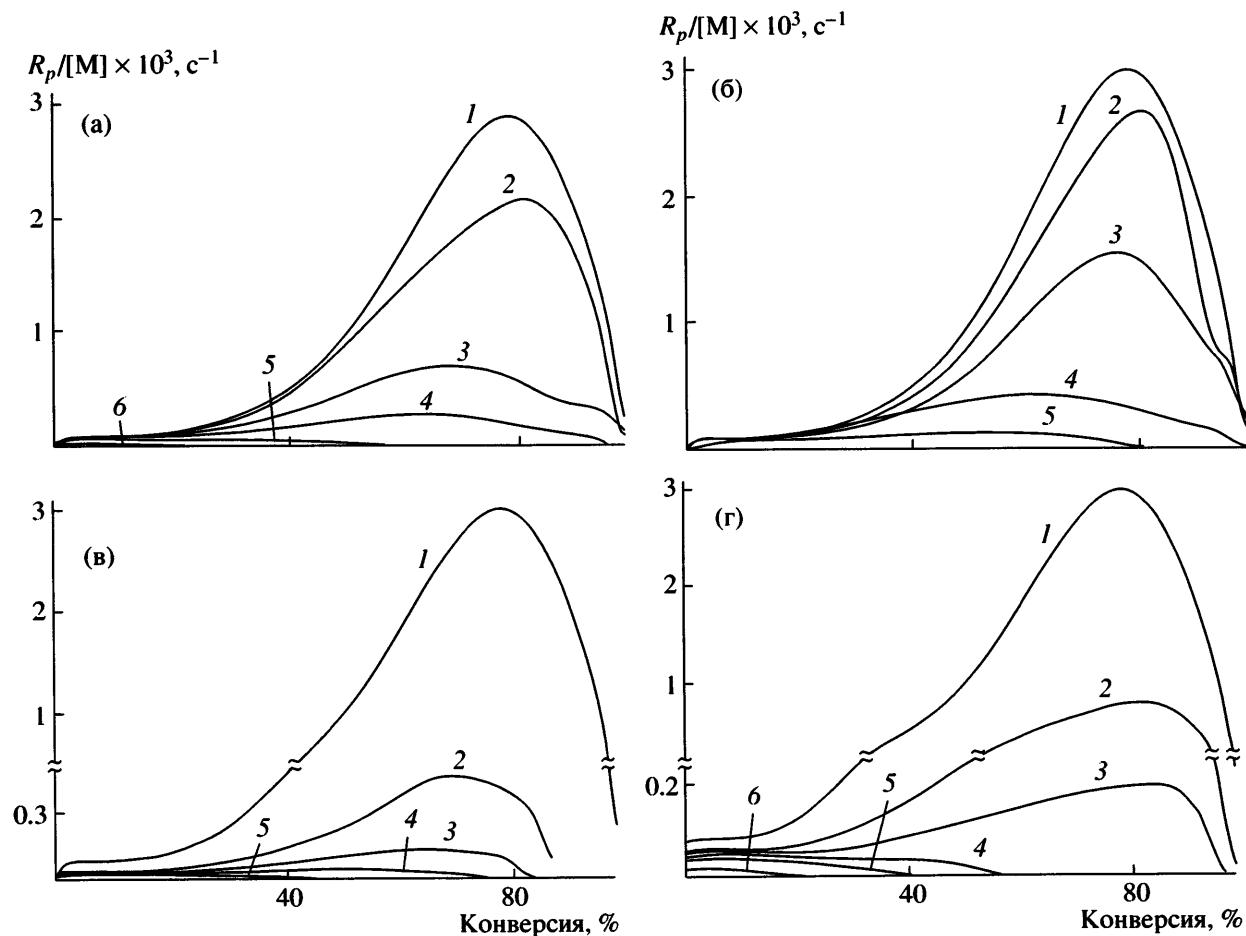


Рис. 6. Зависимость приведенной скорости ($R_p/[M]$) от конверсии при полимеризации MMA при 80°C в присутствии ДАК (10^{-3} моль/л) и разной концентрации БТБ (а), ТБТБ (б), ЦТБ (в) и ЦКТБ (г). а: $[БТБ]_0 = 0$ (1), 1×10^{-3} (2), 10^{-2} (3), 3×10^{-2} (4), 1×10^{-1} (5) и 3×10^{-1} моль/л (6); б: $[ТБТБ]_0 = 0$ (1), 1×10^{-3} (2), 10^{-2} (3), 3×10^{-2} (4) и 1×10^{-1} моль/л (5); в: $[ЦТБ]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 10^{-2} (4) и 3×10^{-2} моль/л (5); г: $[ЦКТБ]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 3×10^{-2} (5) и 10^{-1} моль/л (6).

лее низким ($M_w/M_n \sim 1.78$), чем при полимеризации MMA в отсутствие ОПЦ-агента ($M_w/M_n > 3-5$).

При использовании активных ОПЦ-агентов ЦТБ и ЦКТБ подавление автоускорения происходит при значительно более низких концентрациях передатчика ($\sim 3 \times 10^{-3}$ моль/л, рис. 6в, 6г). Эти ОПЦ-агенты в отличие от ТБТБ и БТБ относительно быстро расходуются по ходу процесса, и реально полимеризация происходит в присутствии полимерного ОПЦ-агента ПТБ (см. ниже).

Кинетика полимеризации в присутствии полимерного ОПЦ-агента. На рис. 7 представлены зависимости приведенной скорости от конверсии на начальном участке и во всем интервале конверсий при 60 и 80°C, полученные при полимеризации MMA, инициированной ДАК, в присутствии

ПТБ. Из рис. 8а и 8б следует, что независимо от температуры стационарная концентрация макrorадикалов в исследованных системах устанавливается так же быстро, как и в случае низкомолекулярных ОПЦ-агентов (рис. 6). В присутствии полимерного ОПЦ-агента, как и в случае активных низкомолекулярных ОПЦ-агентов, заметный гель-эффект проявляется только при низких концентрациях передатчика (табл. 2). Поэтому ММР полимера в данном случае существенно уже, чем в присутствии малоактивных ОПЦ-агентов. Причина различия во влиянии активных и неактивных ОПЦ-агентов, взятых в одинаковой концентрации, на величину гель-эффекта (отношение максимальной приведенной скорости полимеризации к начальной $(R_p/[M])_{\max}/(R_p/[M])_0$) заключается в том, что в присутствии активных ОПЦ-агентов обра-

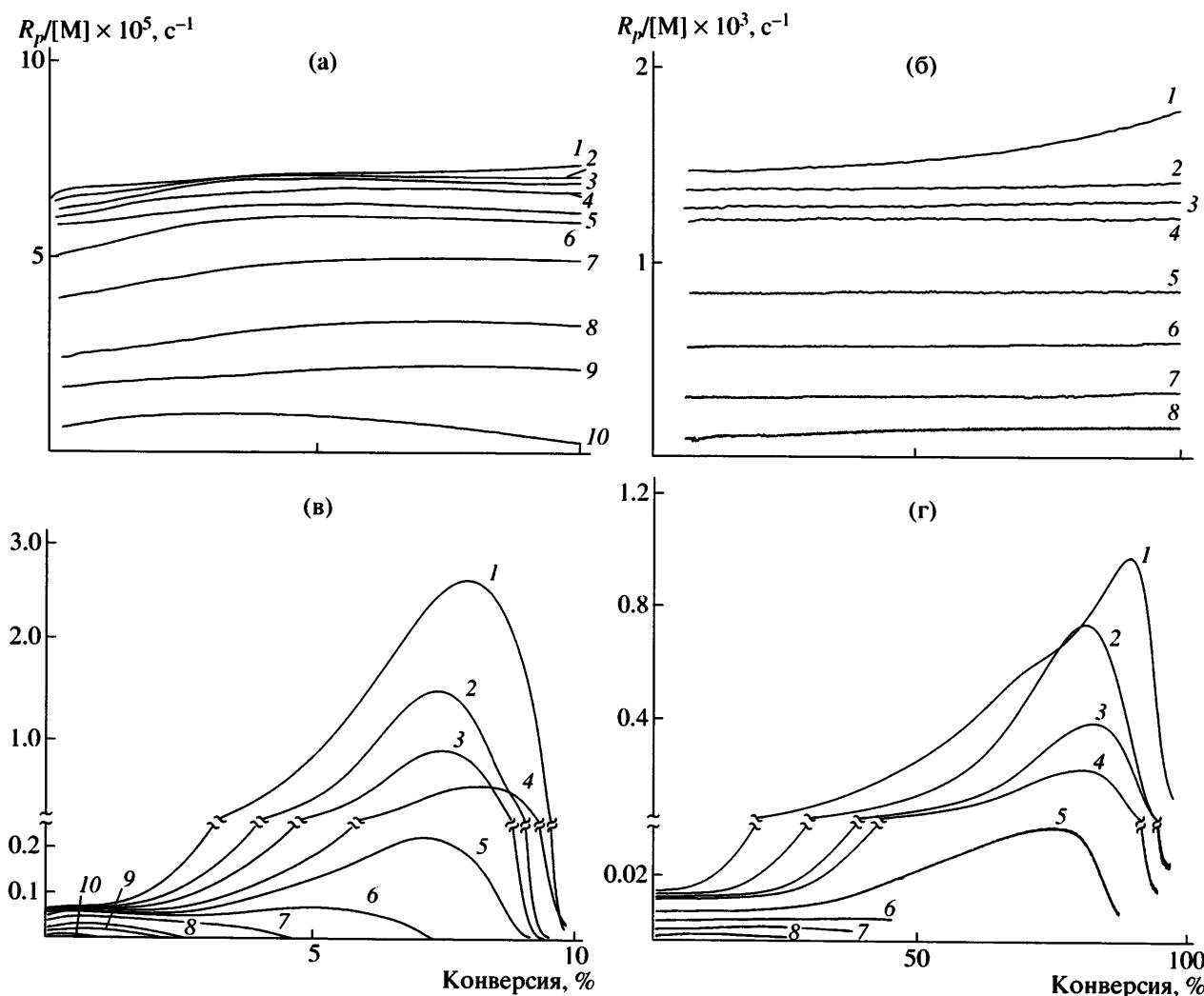


Рис. 7. Зависимость приведенной скорости ($R_p/[M]$) от конверсии на начальной стадии (а, б) и во всей области конверсий (в, г) при полимеризации ММА в присутствии ДАК (10^{-3} моль/л) и разной концентрации ПТБ. а, в: при 80°C $[\text{ПТБ}]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 6×10^{-3} (4), 10^{-2} (5), 2×10^{-2} (6), 4×10^{-2} (7), 6×10^{-2} (8), 8×10^{-2} (9) и 10^{-1} моль/л (10); б, г: при 60°C $[\text{ПТБ}]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 6×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 4×10^{-2} (5), 6×10^{-2} (6), 8×10^{-2} (7) и 10^{-1} моль/л (8).

зуется полимер с более низкой ММ (табл. 2), соответственно вязкость полимеризата в таком случае существенно меньше.

Ранее мы показали [18, 20, 23], что образование радикальных интермедиатов может влиять на скорость полимеризации не только на начальных этапах процесса, но и на заключительных стадиях. Это связано с появлением в системе дополнительных реакций обрыва с участием радикальных интермедиатов, вклад которых в кинетику процесса тем больше, чем выше их стационарная концентрация. Хотя, как было отмечено выше, стационарная концентрация интермедиатов неве-

лика, понижение начальной⁵ скорости полимеризации, более заметное при высоких концентрациях ПТБ, позволяет предположить, что подобные реакции обрыва все же могут иметь место.

Для проверки этого предположения мы обработали полученные экспериментальные данные,

⁵ Напомним, что начальный период полимеризации в присутствии полимерного ОПЦ-агента соответствует второй стадии полимеризации в присутствии низкомолекулярного передатчика, когда он уже полностью превратился в полиОПЦ. Поэтому все сказанное ниже о кинетике процесса в присутствии ПТБ полностью относится (во всяком случае качественно) к полимеризации в присутствии активных ОПЦ-агентов при высоких конверсиях.

используя кинетическую модель Фукуды, учитывающую протекание перекрестного обрыва макрорадикалов с интермедиатами и квадратичного обрыва интермедиатов [24]. Согласно модели, скорость ОПЦ-полимеризации описывается уравнением

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 2 \frac{k'_t}{k_t} K [\text{ОПЦ}]_0 + \frac{k''_t}{k_t} K^2 [\text{ОПЦ}]_0^2, \quad (3)$$

где $R_{p,0}$ и R_p – скорость полимеризации в отсутствие и в присутствии ОПЦ-агента, k_t , k'_t , k''_t – константы скорости реакции обрыва между макрорадикалами, макрорадикалом и интермедиатом, двумя интермедиатами соответственно, K – константа равновесия реакции (II), $[\text{ОПЦ}]_0$ – начальная концентрация ОПЦ-агента. На рис. 8 приведена зависимость $(R_{p,0}/R_p)^2$ от $[\text{ПТБ}]_0$.

Оказалось, что при $[\text{ПТБ}]_0$ ниже 0.04–0.06 моль/л полученные результаты хорошо описываются в рамках модели Фукуды; с учетом найденных значений коэффициентов уравнение (3) запишется в виде

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 104 [\text{ОПЦ}]_0 + 1200 [\text{ОПЦ}]_0^2$$

(при 60°C)

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 27 [\text{ОПЦ}]_0 + 100 [\text{ОПЦ}]_0^2$$

(при 80°C)

При более высоких концентрациях ОПЦ-агента резко возрастают значения $(R_{p,0}/R_p)^2$. На наш взгляд, может существовать несколько причин для объяснения данной аномалии в этой области концентраций ОПЦ-агента (0.06–0.1 моль/л). Как показали квантово-химические расчеты для стирола, акрилатов и MMA [25], значение константы равновесия K на ранних стадиях процесса в условиях, когда образуется олигомерный продукт со степенями полимеризации 1–5 (что в условиях нашего эксперимента отвечает использованию высоких концентраций ОПЦ-агента), может уменьшаться на несколько порядков. Кроме того, недавно было установлено, что для полимеризации MMA константа скорости квадратичного обрыва

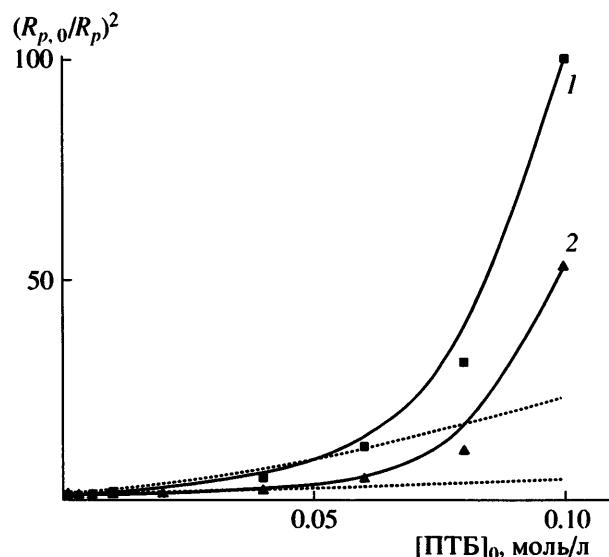


Рис. 8. Зависимость $(R_{p,0}/R_p)^2$ от начальной концентрации ПТБ в координатах уравнения (3) для системы MMA–ДАК–ПТБ при 60 (1) и 80°C (2).

макрорадикалов сильно зависит от длины цепи: при степени полимеризации $i < 100$ она снижается пропорционально $i^{-0.65}$, а при более высоких значениях i – пропорционально $i^{-0.23}$ [26]. Таким образом, в уравнении (3) мы получаем дополнительно две переменные величины, которые заметным образом изменяются при высоких концентрациях ОПЦ-агента, – k_t и K . При этом характер зависимости k'_t и k''_t от длины цепи неизвестен, но можно предполагать, что для стерически затрудненных радикальных интермедиатов характер зависимости более слабый, чем при обрыве линейных макрорадикалов. В общем случае мы получаем четыре переменные в уравнении (3); следствием разного характера изменения приведенных величин от длины цепи и может явиться рост значений $(R_{p,0}/R_p)^2$ при увеличении $[\text{ОПЦ}]_0$.

Нетрудно оценить, что в области концентраций $[\text{ПТБ}]_0 < 0.01$ моль/л свой вклад в уменьшение скорости полимеризации вносят оба механизма гибели интермедиатов. При понижении температуры стабильность интермедиатов, как показали многочисленные исследования, повышается [27]. В результате роль данных реакций обрыва возрастает, что приводит к дополнительному снижению скорости полимеризации.

Чтобы подтвердить возможность протекания реакций обрыва с участием интермедиатов при

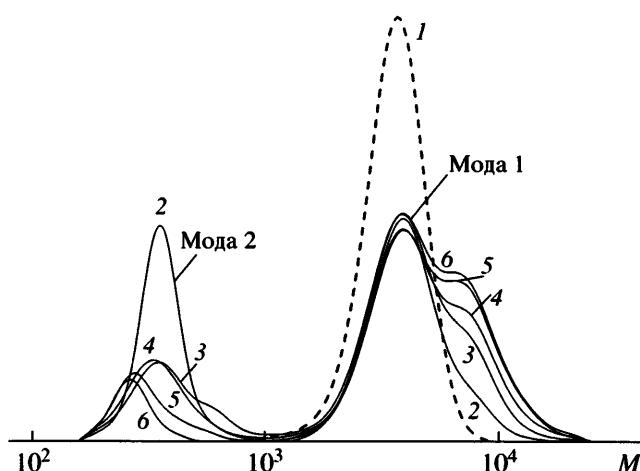
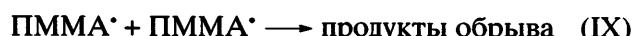
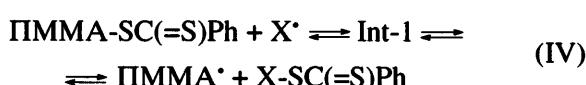


Рис. 9. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые ПММА, полученного после нагревания ПТБ с ДАК (10^{-1} моль/л) в бензоле при 80°C . Для сравнения приведена ГПХ-кривая исходного ПТБ (1). $[\text{ПТБ}]_0 = 10^{-3}$ (2), 5×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 5×10^{-2} (5) и 10^{-1} моль/л (6).

полимеризации ММА, мы провели модельный эксперимент. ПТБ нагревали в бензоле в присутствии инициатора ДАК (10^{-1} моль/л) при 80°C в течение 2 ч, при этом варьировали начальную концентрацию ПТБ (10^{-3} – 10^{-1} моль/л). На рис. 9 приведены хроматограммы исходного ПТБ и продуктов реакции. Видно, что в ходе нагревания образуются продукты, хроматограммы которых бимодальны. При повышении концентрации ПТБ на исходной моде 1 появляется и увеличивается по площади высокомолекулярное плечо, в то время как площадь моды 2 уменьшается.

Рассмотрим возможные реакции, протекающие в отсутствие мономера в данной системе:



Очевидно, что при нагревании исходного ПТБ с инициатором в бензоле в результате реакций обрыва с участием макрорадикалов и интермедиатов (VI), (VIII), (IX) (если они имеют место) в реакционной системе должны появиться продукты с более высокой ММ, чем в исходном ПТБ. Естественно ожидать, что ММ этих продуктов в отсутствие полимеризации должна в 2–3 раза (в зависимости от того, какие реакции гибели преобладают) превышать ММ исходного ПТБ и не должна зависеть от его концентрации. Скорость реакций обрыва с участием интермедиатов с повышением концентрации ПТБ должна расти, и следовательно, должно увеличиваться количество продуктов таких реакций. Действительно, основной моде 1 отвечают непрореагировавший за 2 ч исходный ПТБ и ПММА, содержащий на конце цепи циан-изо-пропильную группу (реакция (V)). Плечо в высокомолекулярной области может относиться только к продуктам искомых реакций обрыва, поскольку никакие другие реакции в отсутствие мономера не могут привести к появлению макромолекул с ММ, большей, чем у исходного ПТБ. Низкомолекулярной моде 2 может соответствовать циан-изо-пропилдитиобензоат, образующийся по реакции (IV).

На хроматограммах, полученных с использованием УФ-детектора при фиксированной длине волн $\lambda = 254$ нм, где поглощают ароматические фрагменты молекул, наблюдаются моды 1 и 2, полностью аналогичные представленным на рис. 9. Это подтверждает предположение о природе продуктов, отвечающих каждой из мод, так как все они в отличие от ПММА, образованного путем квадратичной гибели макрорадикалов (реакция (VIII)) или обрыва на радикале инициатора (реакция (V)), содержат фенильную группу. Данный эксперимент доказал принципиальную возможность протекания реакций обрыва с участием интермедиатов при ОПЦ-полимеризации MMA.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОПЦ-полимеризация MMA в присутствии ди-тиобензоатов обладает рядом особенностей. В отличие от ОПЦ-полимеризации стирола и акрилатов в исследуемых системах ни при каких условиях методом ЭПР не удается наблюдать образования радикальных интермедиатов, т.е. их стационарная концентрация ниже 10^{-7} моль/л.

Следствием низкой концентрации интермедиатов является быстрое установление постоянной скорости полимеризации ММА. Однако некоторое замедление процесса (характерная черта ОПЦ-полимеризации), особенно при высоких концентрациях ОПЦ-агентов, все же наблюдается. На примере модельной реакции и на основании результатов анализа кинетических данных мы показали, что причина данного явления заключается в заметном влиянии на кинетику процесса реакций обрыва с участием интермедиатов.

Существенно, что в исследуемых системах при относительно невысокой концентрации ОПЦ-агента удается заметно ослабить, а при использовании активных ОПЦ-агентов подавить автускорение полимеризации на глубоких конверсиях.

Исследование влияния природы уходящей группы в дитиобензоате на активность ОПЦ-агента позволило нам предложить эффективный способ синтеза узкодисперсного ПММА ($M_w/M_n < 1.2$) с контролируемой ММ. Для этой цели наиболее удобно использовать двухстадийный синтез. На первом этапе – провести полимеризацию MMA в присутствии относительно активного ОПЦ-агента, такого как ЦТБ или ЦКТБ, до средних конверсий (~20–25%) и выделить образовавшийся ПММА, содержащий концевую дитиобензоатную группу. На втором этапе – ввести его в полимеризацию свежей порции мономера в присутствии инициатора. Регулируя концентрацию ПТБ и конверсию мономера, можно получать с высоким выходом узкодисперсный ПММА с контролируемой ММ (от олигомеров до $\sim 10^5$).

На первом этапе можно использовать и малоактивный ОПЦ-агент, такой как БТБ или ТБТБ. Однако в этом случае с целью синтеза низкомолекулярного полимерного ОПЦ-агента необходимо использовать его в очень высоких начальных концентрациях (~1 моль/л).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Perrier S., Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Vana P., Davis T.P. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 22. P. 8300.
3. 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.
4. Chiefari J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M.A., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2273.
5. Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Nguyen T.L.U., Heuts J.P.A., Davis T.P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 22. P. 7849.
6. Perrier S., Takolpuckdee P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 5347.
7. Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
8. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 208.
9. Черникова Е.В. // Пластмассы со специальными свойствами. Межвуз. сб. науч. тр. СПб, 2006. Ч. 1. С. 7.
10. Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 2. P. 402.
11. Chernikova E.V., Terpugova P.S., Bui C., Charleux B. // Polymer. 2003. V. 44. P. 4101.
12. Голубев В.Б., Черникова Е.В., Леонова Е.А., Морозов А.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1115.
13. Mitsukami Y., Donovan M.S., Lowe A.B., McCormick C.L. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 7. P. 2248.
14. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulue. New York: Wiley, 1999.
15. Mori S. // J. Liq. Chromatogr. 1991. V. 13. P. 1719.
16. 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.
17. Gregg R., Mayo F. // Disc. Faraday Soc. 1947. V. 2. P. 328.
18. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
19. Hall G.J., Theis A., Monteiro M., Davis T.P., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C. // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. P. 2042.
20. Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.

21. Feldermann A., Coote M.L., Stenzel M.H., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 15915.
22. Hawthorne D.G., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5457.
23. Vana P., Quinn J.F., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // Aust. J. Chem. 2002. V. 55. P. 425.
24. Kwak Y., Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 1219.
25. Coote M.L., Krenske E.H., Izgorodina E.I., Busch M., Barner-Kowollik C. // Abstrs. 29 Australasian Polymer Symp. Hobart, Tasmania, 2007. P. 68.
26. Buback M., Heuts J.P.A., Muller E., Russel G.T., Smith G.B. // Abstrs. 29 Australasian Polymer Symp. Hobart, Tasmania, 2007. P. 79.
27. Barner-Kowollik C., Buback M., Charleux B., Coote M.L., Drache M., Fukuda T., Goto A., Klumperman B., Lowe A.B., McLeary J.B., Moad G., Monteiro M.J., Sanderson R.D., Tonge M.P., Vana P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 5809.

Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Dithiobenzoates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Agents

E. V. Chernikova, A. V. Tarasenko, E. S. Garina, and V. B. Golubev

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

e-mail: chernikova_elena@mail.ru

Abstract—The pseudoliving radical polymerization of methyl methacrylate in bulk mediated by dithiobenzoates with various leaving groups as reversible addition-fragmentation chain-transfer agents has been studied. It has been shown that polymerization proceeds under conditions of the low steady-state concentration of radical intermediates; as a result, the constant rate of the process is rapidly achieved even at initial conversions. Retardation of polymerization observed at high concentrations of reversible addition-fragmentation chain-transfer agents is apparently associated with the occurrence of chain termination reactions involving intermediates, as evidenced by the model reaction. The auto-acceleration of polymerization is suppressed with an increase in the concentration of reversible addition-fragmentation chain-transfer agents. The efficient approach to the synthesis of a narrow-dispersed PMMA with the controlled molecular mass has been suggested.