

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 1, с. 95–104

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.244

### НЕОБЫЧНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ММА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АММИН-ТРИИЗОБУТИЛБОРАНА И КИСЛОРОДА ВОЗДУХА<sup>1</sup>

© 2011 г. М. Ю. Заремский\*, Д. В. Буданов\*, С. А. Романов\*, А. В. Плуталова\*, Е. С. Гарина\*,  
В. Б. Голубев\*, С. Ю. Ердяков\*\*, М. Е. Гурский\*\*, Ю. Н. Бубнов\*\*, \*\*\*

\* Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\* Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 47

\*\*\* Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 08.12.2009 г.

Принята в печать 04.05.2010 г.

Изучена кинетика полимеризации метилметакрилата в вакууме под действием аммин-триизобутилборана ( $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ ), окисленного на воздухе. Показано, что скорость реакции имеет первый порядок по концентрации мономера и переменный порядок по концентрации инициатора; процесс характеризуется сравнительно низкой энергией активации. Установлено, что полимеризация протекает по двустадийному механизму. Методом ЭПР изучен механизм иницирования и реиницирования полимеризации и показано, что один первичный радикал, образующийся при иницировании, в ходе последующего цепного процесса способен зародить до двухсот материальных цепей ПММА.

#### ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения бора в присутствии кислорода иницируют радикальную гомо- и сополимеризацию метилметакрилата, акрилонитрила, винилацетата, винилхлорида и некоторых других мономеров [1–12]. Было установлено, что скорость полимеризации метилметакрилата при постоянной концентрации  $\text{Et}_3\text{B}$  описывается уравнением, типичным для радикальной полимеризации  $R_p = k[\text{M}][\text{O}_2]^{1/2}$ , хотя это соотношение выполняется только в самом начале процесса [3–6].

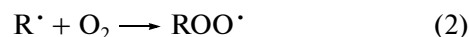
Вместе с тем радикальная полимеризация под действием боранов имеет и некоторые специфические черты:

– система триалкилборан–кислород проявляет большую иницирующую активность по отношению к электроноакцепторным мономерам (акрилатам, метакрилатам, винилацетату) и практически не иницирует полимеризацию донорных мономеров (стирола);

– полимеризация протекает с высоким выходом уже при комнатной температуре;

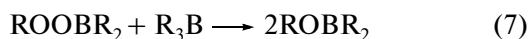
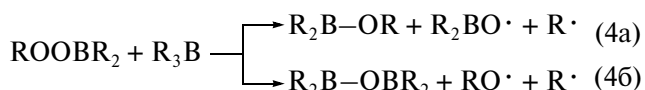
– система очень чувствительна не только к недостатку кислорода воздуха, но и к его избытку: в отсутствие кислорода алкилбораны не иницируют полимеризацию, а при его избытке по отношению к борану скорость полимеризации резко снижается.

Принятый механизм образования иницирующих радикалов, подтвержденный данными ЭПР- [13, 14] и ЯМР-спектроскопии [15, 16], включает следующие реакции:



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00269а) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 3).

E-mail: zaremski@mail.ru (Заремский Михаил Юрьевич).



Некоторые циклические бораны (9-алкил-9-борабицикло[3.3.1]нонаны), дифенилбораны и т.д. инициируют псевдоживую полимеризацию ММА [17, 18]. По ходу реакции ММ полимера возрастает пропорционально конверсии мономера. Образующиеся полимеры характеризуются относительно широким ММР ( $M_w/M_n = 1.5-2.5$ ). Предполагается, что этот процесс аналогичен псевдоживой полимеризации по механизму обратимого ингибирования, роль стабильных радикалов в данном случае выполняют боросильные радикалы [18, 19]. Полимеризация в присутствии боранов очень чувствительна к количеству кислорода в системе, а псевдоживой режим наблюдается только в узком интервале соотношений концентраций боран : кислород, близком к эквивалентному (50%  $\text{O}_2$  на одну реагирующую связь В-С) [17].

Последние разработки в области применения борорганических соединений для инициирования радикальной полимеризации связаны с переходом от легко окисляющихся на воздухе простейших триалкилборанов к менее пирофорным производным бора. Так, В.А. Додонов с сотрудниками предложили использовать стабильные комплексы триалкилборанов с органическими аминами, что, однако, вынуждает вводить в систему дополнительный аминоотнимающий компонент (альдегид или карбоновую кислоту), оказывающий влияние как на кинетические закономерности процесса, так и на свойства образующегося полимера [20, 21].

Недавно [22] для инициирования радикальной полимеризации метилметакрилата мы предложили аммиачные комплексы триалкилборанов ( $\text{R}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ ), которые в отличие от комплексов с гексаметилендиамином [20, 21] не требуют введения в реакционную массу компонента, разрушающего исходный комплекс. Эти соединения существенно менее пирофорны, чем соответствующие триалкилбораны, однако под действием кислорода воздуха достаточно легко окисляются и способны инициировать полимеризацию ММА.



где R = *n*-Pr, *i*-Pr, *i*-Bu.

Наши исследования показали [23, 24], что полимеризация ММА, инициированная этими комплексами, имеет ряд особенностей: кислород не ингибирует полимеризацию, а реакция имеет некоторые признаки псевдоживых процессов.

В настоящей работе впервые систематически исследована радикальная полимеризация метилметакрилата под действием одного из таких комплексов – аммин-триизобутилборана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аммин-триизобутилборан (*i*-Bu<sub>3</sub>B · NH<sub>3</sub>) получали по методике [22] и хранили при комнатной температуре в запаянных под аргоном ампулах. Указанное строение комплекса подтверждено методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C и ЯМР <sup>11</sup>B и данными РСА.

Метилметакрилат (ММА) фирмы “Aldrich” и метилизобутират фирмы “Fluka” очищали по стандартной методике и перегоняли перед экспериментом. 2-Метил-2-нитропропан (МНП) и фенил-*трет*-бутилнитрон (ФБН) фирмы “Sigma” использовали без дополнительной очистки.

Для приготовления реакционной смеси в ампулу-смеситель с мономером или смесью мономер–метилизобутират (1 : 1 по объему) впрыскивали на воздухе *i*-Bu<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub>; в типичном эксперименте к 2 мл ММА добавляли 18 мкл аммин-триизобутилборана (30 ммоль/л). Через 7 мин реакционную смесь дегазировали на вакуумной установке путем трехкратного замораживания–размораживания образца до остаточного давления  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. Содержимое ампулы-смесителя переливали в вакууме в дилатометр или в стеклянные ампулы-реакторы и отпаивали. Полимеризацию проводили в термостате при 25°C.

Продукты полимеризации выделяли методом строгого осаждения ПММА из реакционной смеси в избыток метанола.

Для исследования инициирования на воздухе в присутствии спиновых ловушек к раствору 177 мг ФБН (1 моль/л) или 0.9 мг МНП (10 ммоль/л) в 1 мл ММА впрыскивали на воздухе 9 мкл аммин-борана (30 ммоль/л). Затем в ампулу отбирали 50 мкл раствора и помещали ампулу в резонатор ЭПР-спектрометра ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Для изучения реинициирования в присутствии спиновых ловушек в смеситель вводили 1 мл ММА и впрыскивали на воздухе 9 мкл аммин-борана (30 ммоль/л). Через 7 мин реакционную смесь дегазировали, затем выдерживали в вакууме при 25°C в течение 20 мин. После этого в две ампулы – первую, содержащую 20 мг ФБН (1 моль/л), и вторую с 0.09 мг МНП (10 ммоль/л) – переносили в вакууме по 50 мкл полученной смеси; ампулы отпаивали и помещали в резонатор ЭПР-спектрометра ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

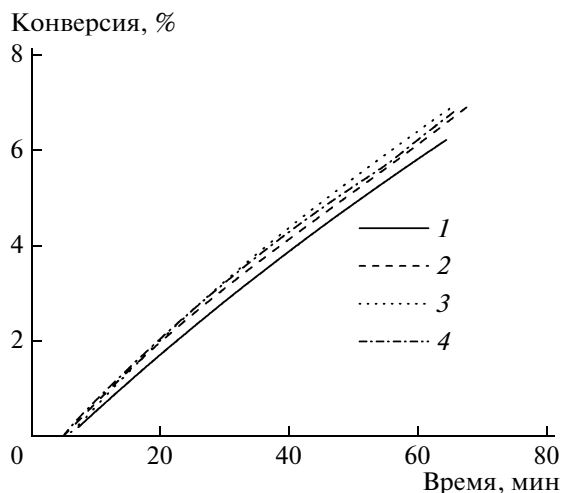


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА в метилизобутирате под действием  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (30 ммоль/л).  $T = 25^\circ\text{C}$ . Содержание ММА 100 (1), 75 (2), 50 (3) и 25 об. % (4); здесь и на рис. 2 и 3 нуль на шкале абсцисс – момент впрыскивания борана, на шкале ординат – начало измерения в dilatометре (на рис. 3 – в калориметре).

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектротометре РЭ-1307. Количество радикалов определяли двойным интегрированием по программе EPR (версия 2.3) с последующим отнесением полученной величины к величине сигнала вспомогательного эталона (ион  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ ). В качестве стандарта использовали спектр раствора ТЕМПО в ММА известной концентрации, записанный в тех же условиях, при которых записывали спектры реакционной смеси.

Калориметрическое исследование кинетики радикальной полимеризации проводили на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения в изотермических условиях при  $40^\circ\text{C}$ . В расчетах использовали значение энтальпии полимеризации  $\Delta H = -56.9$  кДж/моль.

Dilatометрическое исследование кинетики радикальной полимеризации осуществляли с использованием катетометра КМ-6 с точностью измерения 0.005 мм. Dilатометр был откалиброван по системе ММА–перекись бензоила.

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором, тремя колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор  $10^4$ ,  $10^5$  Å и линейной колонкой. ГПХ-анализ выполняли в ТГФ при  $35^\circ\text{C}$  при скорости потока 0.9 мл/мин. ММ пересчитывали по формуле  $M_{\text{ПММА}} = 0.644 M_{\text{ПС}}^{1.019}$  [25].

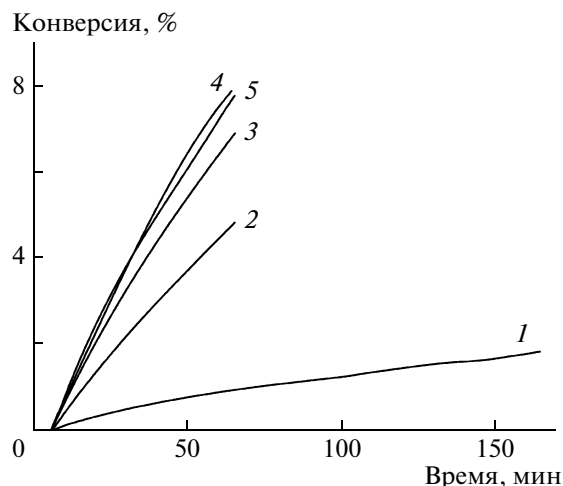


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА в метилизобутирате (50 об. %).  $[i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3] = 1.2$  (1), 12 (2), 30 (3), 66 (4) и 96 ммоль/л (5);  $T = 25^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Кинетика полимеризации метилметакрилата в вакууме под действием окисленного на воздухе аммин-триизобутилборана*

Как было отмечено выше, необходимой стадией для иницирования полимеризации органоборанами является их взаимодействие с кислородом. В настоящей работе эту стадию осуществляли путем впрыскивания комплекса борана в мономер на воздухе. Затем смесь вакуумировали и проводили полимеризацию ММА в отсутствие кислорода. Предварительно мы изучили влияние условий приготовления образцов на последующую полимеризацию. Для этого смесь после добавления инициатора ( $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ ) выдерживали различное время на воздухе и измеряли dilatометрически скорость последующей полимеризации. Оказалось, что скорость реакций при выдерживании исходной смеси на воздухе 3, 7 и 15 мин совпадает с точностью до ошибки измерения. Все последующие опыты проводили в одинаковых условиях при выдерживании реакционной смеси на воздухе в течение 7 мин перед дегазацией.

Dilatометрическое исследование кинетики полимеризации ММА в его гидрированном аналоге показало, что независимо от концентрации мономера кривые зависимости конверсии мономера от времени практически совпадают (рис. 1); порядок скорости реакции по концентрации мономера близок к единице ( $1.00 \pm 0.05$ ).

Напротив, зависимость скорости полимеризации от концентрации аммин-борана в растворе ММА в метилизобутирате имеет сложный вид и отличается от обычных радикальных процессов: при  $[i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3] = 1\text{--}30$  ммоль/л скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации

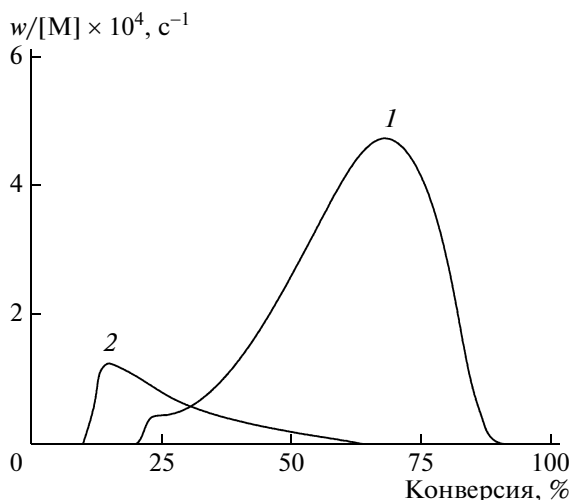


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ММА в массе (1) и метилизобутирате (50 об. %) (2) под действием  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (30 ммоль/л).  $T = 40^\circ\text{C}$ .

инициатора, а при  $[i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3] > 30$  ммоль/л она практически не зависит от его концентрации (рис. 2). Подобного рода зависимость была описана ранее для псевдоживых процессов полимеризации под действием инициаторов [26].

Скорость полимеризации ММА в 50%-ном растворе в метилизобутирате под действием  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  слабо возрастает с повышением температуры от 0 до  $40^\circ\text{C}$ ; энергия активации этого процесса составляет  $25.8 \pm 2.2$  кДж/моль. Данная величина значительно меньше общей энергии активации в классической радикальной полимеризации (80–100 кДж/моль), но близка к величине энергии активации радикального роста цепи ММА (18.2–26.4 кДж/моль [27]), что характерно для процессов с окислительно-восстановительным иницированием.

Исследование кинетики полимеризации показало, что часть полимера (до 20% при  $40^\circ\text{C}$ ) образуется еще на стадии выдерживания реакционной смеси на воздухе. Ход кинетических кривых полимеризации в массе и в 50%-ном растворе принципиально различается (рис. 3). Реакция в массе протекает до предельных конверсий (рис. 3, кривая 1). На кинетических кривых можно наблюдать относительно небольшой гель-эффект, величина которого на порядок меньше, чем в классической радикальной полимеризации ММА. Полимеризация в 50%-ном растворе протекает с замедлением и прекращается после достижения конверсии ~60% (рис. 3, кривая 2).

Из полученных результатов следует, что кинетика полимеризации метилметакрилата под действием аммин-триизобутилборана, окисленного на воздухе, имеет черты как обычной радикальной полимеризации (порядок по мономеру, рав-

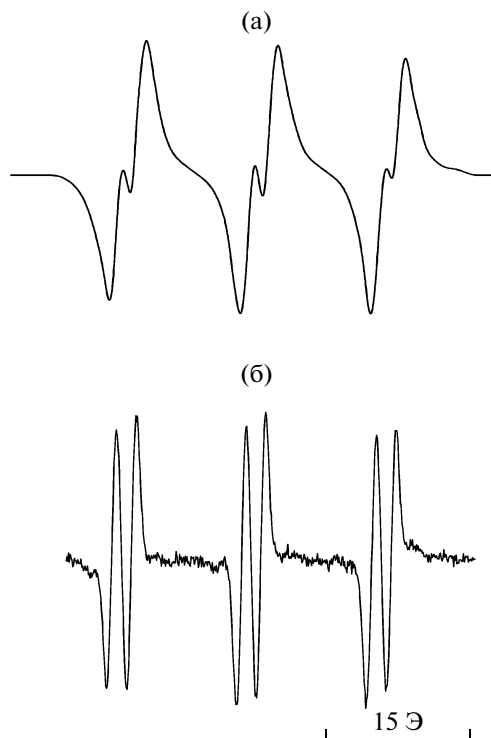


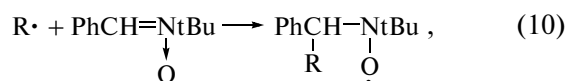
Рис. 4. Спектр ЭПР системы ММА–ФБН (1 моль/л) –  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (30 ммоль/л).  $T = 25^\circ\text{C}$ . а – в начале процесса, б – через 20 мин.

ный единице), так и специфические особенности: переменный порядок по инициатору, сравнительно низкую энергию активации процесса и заметно ослабленный гель-эффект. Чтобы понять причину этих необычных кинетических эффектов, мы изучили реакции, протекающие при иницировании полимеризации на воздухе и в вакууме.

#### Механизм и кинетика иницирования аммин-боранами

Исследование механизма и кинетики иницирования и реиницирования проводили методом ЭПР с использованием спиновых ловушек ФБН и МНП.

**Изучение механизма иницирования на воздухе методом спиновых ловушек с использованием ФБН.** Если к растворенному в метилметакрилате ФБН на воздухе добавить аммин-триизобутилборан, то в системе сразу образуются радикалы, спектр ЭПР которых представляет собой триплет дублетов ( $a_N = 13.7$  Э,  $a_H = 2.1$  Э) (рис. 4а), отвечающий продуктам реакций



где  $R$  – первичные радикалы, образующиеся в результате окисления аммин-борана.

В течение первых 20 мин происходит заметное сужение линий в спектре (рис. 4б), что связано с расходом растворенного кислорода, вступающего в реакцию с  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  и иницированием. Через 20 мин после начала реакции ширина линий остается постоянной, что соответствует практически полному расходу свободного кислорода в реакционной смеси; теперь скорость наработки радикалов определяется только скоростью диффузии кислорода из воздуха в полимеризат. При проведении реакции в одинаковых условиях, но в образцах с разной площадью поверхности, скорость наработки радикалов оказывается тем выше, чем больше площадь поверхности и соответственно больше кислорода диффундирует в объем (рис. 5, кривые 1 и 2). Если в реакционную смесь принудительно ввести кислород, энергично встряхивая образец, то интенсивность ЭПР-сигнала резко возрастает.

В случае дегазации (через 37 мин после введения инициатора) описанной выше системы с накопленными аддуктами ФБН наблюдается постепенное уменьшение концентрации накопленных ранее аддуктов (рис. 5, кривая 3). Этот результат указывает на то, что без кислорода образования новых радикалов не происходит. Уменьшение концентрации аддуктов после вакуумирования связано с протеканием вторичных реакций, приводящих к уменьшению концентрации спин-аддуктов в реакционной смеси. С учетом этих реакций реальная скорость зарождения радикалов в системе окажется, по крайней мере, вдвое выше.

При введении аммин-борана в дегазированный раствор ФБН в ММА радикалы и соответственно их спин-аддукты не образуются.

Подчеркнем, что все описанные эксперименты проводили в условиях многократного избытка сильного ингибитора (нитрона) по отношению к борану; в этих условиях все зарегистрированные радикалы являются спин-аддуктами первичных радикалов иницирования  $\text{R}^{\bullet}$  (реакции (1) и (2)). Никаких последующих процессов, а тем более полимеризации, в данных условиях не наблюдается. Таким образом, все полученные результаты относятся только к реакции иницирования; они свидетельствуют о том, что кислород является необходимым компонентом иницирующей системы, и в его отсутствие иницирование полимеризации не происходит.

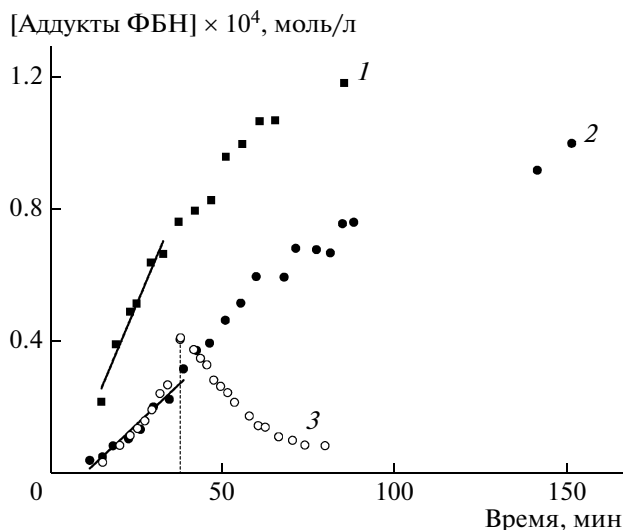
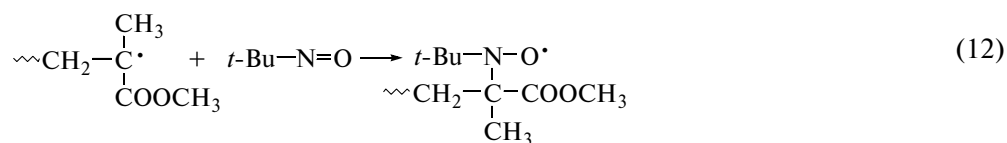
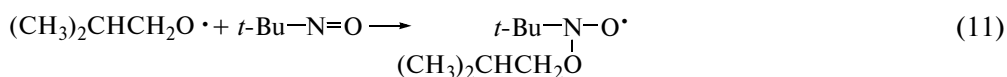
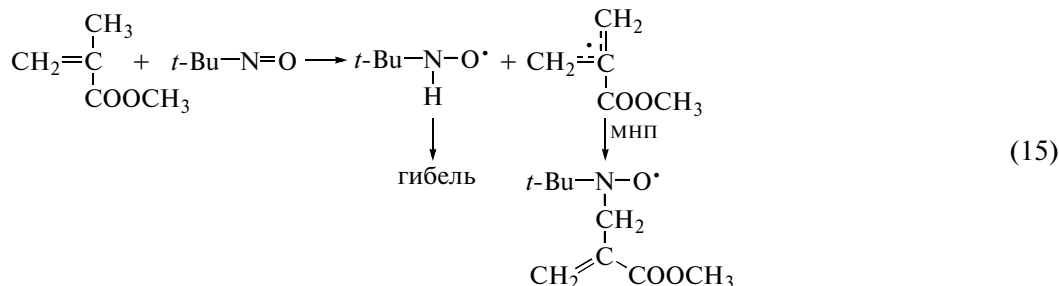
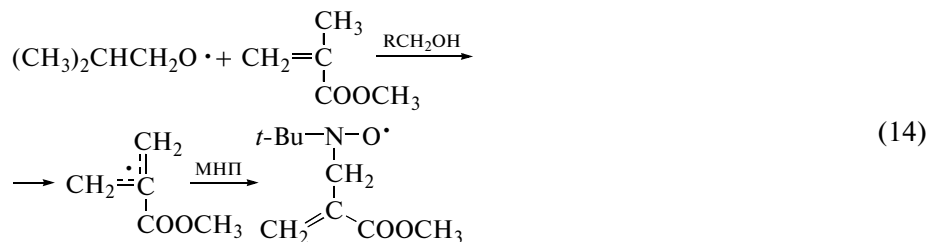
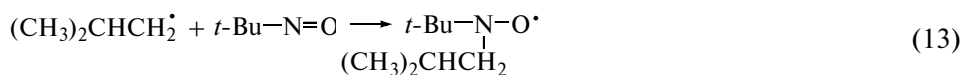


Рис. 5. Кинетические кривые накопления аддуктов ФБН в системе ММА–ФБН (1 моль/л) –  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (30 ммоль/л).  $T = 25^\circ\text{C}$ , диаметр ампулы 5 (1) и 3 мм (2, 3). Кривая 3 отвечает образцу с дегазацией через 37 мин (пунктир на рисунке) после начала опыта.

**Исследование реакций, протекающих на воздухе, методом спиновых ловушек с использованием МНП.** Чтобы определить природу радикалов, образующихся в начале полимеризации, мы провели исследования с применением в качестве спиновой ловушки МНП. В раствор МНП в метилметакрилате на воздухе впрыскивали  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  и регистрировали сигналы ЭПР. Полученный спектр представлен на рис. 6а. В структуре спектра можно однозначно выделить сигналы аддуктов изобутоксильного радикала инициатора (реакция (11)) – триплет дублетов ( $a_N = 29.3$ ,  $a_{\text{H}_\gamma} = 0.9$  Э) и радикала роста метилметакрилата (реакция (12)) – триплет синглетов ( $a_N = 15.4$  Э). Спектр содержит также триплет триплетов с константами расщепления  $a_N = 15.4$ ,  $a_{\text{H}_\beta} = 10.1$  Э. Этот спектр может принадлежать аддукту аллильного радикала, образующегося по реакции (14). По данным [28], аллильный радикал возникает также в результате побочной реакции (15) отрыва ловушкой Н-атома от  $\alpha$ -метильной группы ММА. Аналогичный спектр с очень близкими параметрами ( $a_N = 15.4$ ,  $a_{\text{H}_\beta} = 9.9$  Э) мы наблюдали при растворении МНП в ММА в отсутствие борана (рис. 6б):





Однако при замене ММА на винилацетат, для которого побочные реакции (14) и (15) невозможны, при впрыскивании борана наблюдается аналогичный триплет триплетов ( $a_N = 15.4$ ,  $a_{\text{H}\beta} = 10.2$  Э, рис. 6в), который однозначно относится к аддукту МНП с изобутильным радикалом (реакция

(13)). Поэтому есть все основания полагать, что и в системе ММА– $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  этот сигнал (по крайней мере частично) относится к аддукту МНП с изобутильным радикалом. Таким образом, в системе ММА– $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ –МНП удается зафиксировать изобутильный и изобутоксильный радикалы, радикал роста ПММА и аллильный радикал. Заметим, что низкая интенсивность сигнала, соответствующего изобутоксильному радикалу, не позволяет судить о количестве этих радикалов в системе.

Из полученных данных следует, что реакцию полимеризации инициируют изобутильные и изобутоксильные радикалы, образующиеся при окислении аммиачного комплекса триизобутилборана.

**Исследование реиницирования в вакууме.** Проведенный нами анализ зарождения макромолекул<sup>2</sup> показал, что при полимеризации как в массе, так и в растворе, при 25 и 40°C практически все макромолекулы образуются в самом начале реакции (табл. 1). Уже через 30 мин после начала процесса новые цепи практически не образуются. Это означает, что основной процесс полимеризации происходит в пострежиме. Естественно предположить, что ответственной за его протекание является реакция реиницирования образовавшимся полимером.

Следующий опыт можно рассматривать как прямое подтверждение высказанного предположения. В ММА на воздухе впрыскивали  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ , через 7 мин смесь вакуумировали и проводили полимеризацию в течение 25 мин при комнатной темпе-

<sup>2</sup> Концентрацию макромолекул находили по отношению выхода полимера (г/л) к его ММ.

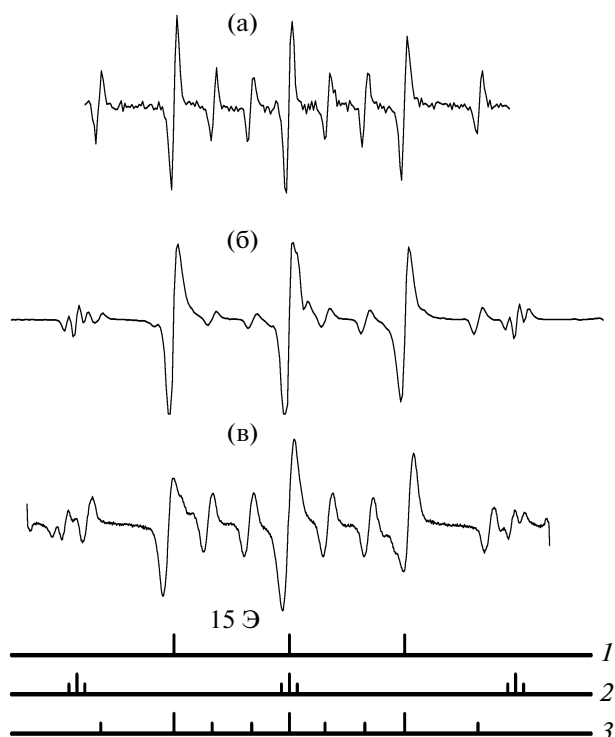


Рис. 6. Спектры ЭПР в системах ММА–МНП (10 ммоль/л)– $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (30 ммоль/л) (а), ММА–МНП (10 ммоль/л) (б), винилацетат–МНП (10 ммоль/л)– $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (30 ммоль/л) (в).  $T = 25^\circ\text{C}$ .

**Таблица 1.** Результаты полимеризации ММА под действием  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (30 ммоль/л) при различной температуре

Система	$T, ^\circ\text{C}$	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	[ПММА], ммоль/л
ММА–метилизобутират 1 : 1 (по объему)	0	1	5	48.8	1.6	0.5
		2	6.6	21	3.8	1.5
		4	11.4	24.4	3.8	2.2
ММА–метилизобутират 1 : 1 (по объему)	25	0.5	9.1	23	2.4	1.8
		1	10.9	32.1	2.5	1.6
		2	20.2	38	1.8	2.5
ММА–метилизобутират 1 : 1 (по объему)	40	4	28.5	44	2.0	3.0
		1	30.3	16.5	2.0	8.6
		2	35	25	1.9	6.6
ММА в массе	40	4	54.8	28	1.9	9.2
		24	57.2	34	3.9	7.9
		1	22.1	69.1*	1.6	3.0
ММА в массе**	25	2	32.1			
		4	91			
		24	92.3			
ММА в массе**	25	1.1	8	60.5	2.2	
		4.4	14	109	2.1	
		6.6	24	190	2.3	

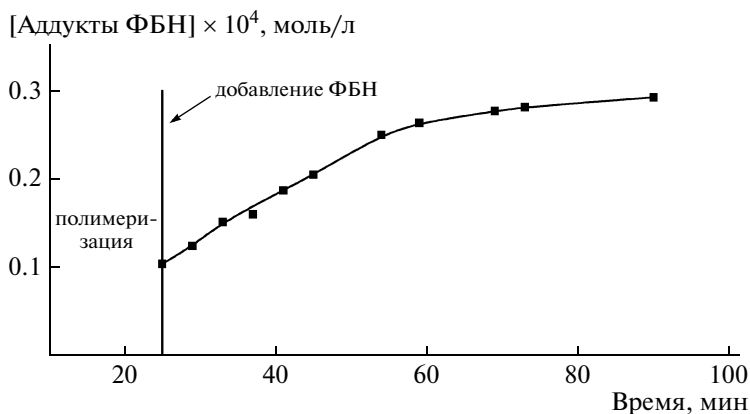
\* При более высоких конверсиях ММР становится бимодальным (см. рис. 9).

\*\* Результаты получены в работе [22] при концентрации  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  1.5 мас. %.

ратуре. За это время образуется ~10% ПММА. Затем в реакционную смесь в вакууме добавляли спиновую ловушку ФБН и регистрировали спектры ЭПР. При этом поведение системы принципиально отличалось от описанного выше при исследовании реакции иницирования в вакууме. Как видно на рис. 7, в данном случае наблюдается интенсивное образование радикалов. Поскольку реакция иницирования в вакууме не происхо-

дит, единственным источником радикалов является реакция реиницирования ПММА.

Исследование с использованием спиновой ловушки МНП подтвердило (рис. 8), что в ходе реиницирования образуются радикалы ПММА (спектр ЭПР спин-аддукта – триплет с  $a_N = 15.4$  Э). Сигналы других радикалов не наблюдаются. Полученные результаты убедительно свидетельствуют о том, что образующийся в начале



**Рис. 7.** Кинетическая кривая накопления аддуктов ФБН в системе ММА–ФБН (1 моль/л)– $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (30 ммоль/л).  $T = 25^\circ\text{C}$ .

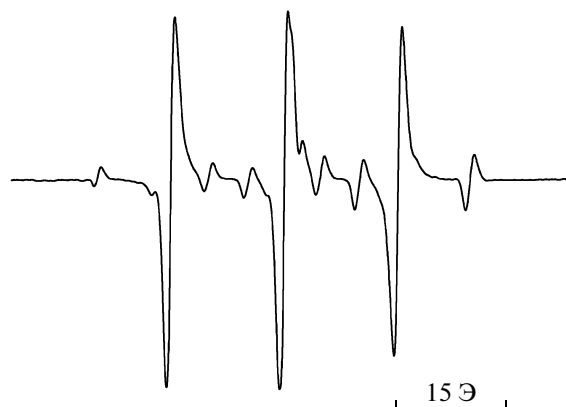


Рис. 8. Спектр ЭПР системы ММА–МНП (10 ммоль/л)– $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (30 ммоль/л).

реакции ПММА способен реинициировать полимеризацию.

Этот вывод подтверждается также результатами ГПХ-анализа продуктов полимеризации.

Кривые ММР продуктов полимеризации представлены на рис. 9. Первоначальный полимер имеет унимодальное ММР с  $M_{\text{пик}} = 1.2 \times 10^5$  и коэффициентом полидисперсности, близким к 1.5. Затем по ходу процесса распределение становится бимодальным, и наблюдается плавное “перетекание” моды первичного ПММА в высокомолекулярную моду с  $M_{\text{пик}} = 1.4 \times 10^6$ . При этом вторая мода, отвечающая “выросшему” ПММА, сдвигается в область высоких ММ, а первая – мода первоначального полимера – уменьшается по площади, и ее положение не изменяется.

#### Механизм полимеризации

На основании полученных данных можно предложить следующий механизм полимеризации.

После впрыскивания аммин-триизобутилборана в реакционную смесь интенсивно протекает процесс инициирования (реакции (1)–(4)). В ре-

Таблица 2. Результаты полимеризации ММА в массе под действием  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (10 ммоль/л) на воздухе без дегазации при 25°C

Время полимеризации	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	[ПММА], ммоль/л
1 мин	0.5	10	2.5	0.5
10 мин	4.0	45	1.6	0.9
10 мин (интенсивное перемешивание)	0.4	29	2.0	0.14
24 ч	39.3	89	5.5	4.5

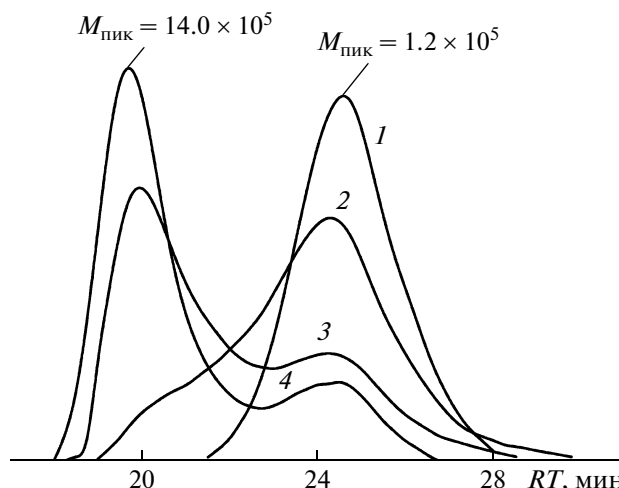
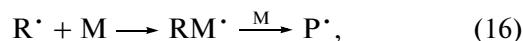


Рис. 9. ГПХ-кривые ПММА, полученного при полимеризации ММА в присутствии  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  (30 ммоль/л). Конверсия 22 (1), 32 (2), 91 (3) и 93% (4);  $T = 40^\circ\text{C}$ .

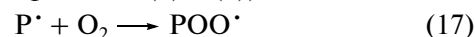
зультате растворенный в мономере кислород быстро расходуется, и в системе становятся возможными реакция присоединения радикалов к мономеру и последующий рост цепи:



где  $\text{R} = i\text{-Bu}, i\text{-BuO}$ ,  $\text{P} = \text{ПММА}$ .

Об этом свидетельствует тот факт, что основной вклад в структуру спектра ЭПР с самого начала вносят радикалы ПММА (рис. 6). Это же подтверждается и образованием полимера в реакционной смеси уже на стадии инициирования. Конверсия ММА при 25°C составляет ~0.5 и 4% через 1 и 10 мин после впрыскивания  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  соответственно (табл. 2).

Довольно неожиданным оказался тот факт, что скорость зарождения первичных радикалов  $\text{R}^*$  и  $\text{P}^*$  в присутствии спиновых ловушек ( $2.5 \times 10^{-6}$  моль/л мин (рис. 5, кривая 1)) оказалась в ~200 раз меньше скорости образования макромолекул в полимеризационной системе без добавления ловушек ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л мин (табл. 2)). Поскольку ловушка обрывает кинетическую цепь на стадии инициирования, это означает, что один первичный радикал в ходе последующего цепного процесса способен зарожать до двухсот материальных цепей. Такое возможно, например, в случае, если в системе реализуется многократная передача цепи на инициатор  $i\text{-Bu}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ . Вероятным путем данной передачи может быть реакция взаимодействия макрорадикала с остатками кислорода и последующая реакция перекидного электроноакцепторного радикала с донорной молекулой борана, известная для низкомолекулярных радикалов (см. реакции (2) и (3)):





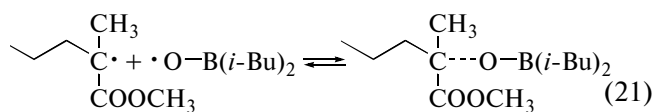


Образующиеся перекисные соединения бора в условиях полимеризации, по-видимому, способны распадаться индуцировано по реакции передачи цепи:



Об этом свидетельствует наличие сигналов алкоксильных радикалов в спектре ЭПР (рис. 6). Следует отметить, что описан и другой механизм распада борорганических пероксидов – гомолитический: распад  $\text{POOBR}_2$  по связи  $\text{O}-\text{O}$  [17–19, 29, 30], однако в наших условиях он, очевидно, не реализуется, так как в отсутствие внешних источников радикалов в вакууме инициирование не происходит.

Активные радикалы  $\text{RO}^\bullet$  и  $\text{PO}^\bullet$ , как и радикалы  $\text{R}^\bullet$ , инициируют полимеризацию ММА; для бороксильных радикалов  $\text{R}_2\text{BO}^\bullet$  как существенно менее активных, более предпочтительной представляется их рекомбинация с радикалами роста; такая реакция описана для бороксильных радикалов на основе 9-борабицикло[3.3.1]нонана. Бороксильные радикалы могут обратимо формировать слабую связь с концевой группой активных радикалов роста ПММА, и в дальнейшем реинициировать полимеризацию [17].



Таким образом, на первой стадии полимеризации образуется полимер с  $M \sim 10^5$ , который содержит как “мертвые” молекулы, получающиеся по реакциям (3) и (18), так и “живые” – по реакции с бороксильными радикалами (21).

Далее (в вакууме) весь процесс протекает в пострезиме; новые инициирующие радикалы не возникают, а полимеризацию реинициируют “живые” макромолекулы, образовавшиеся на первой стадии в присутствии кислорода. Очевидно, что доля “живых” молекул в первичном ПММА невелика, поскольку даже на предельных конверсиях продукт содержит достаточно большое количество непрореагировавшего “мертвого” ПММА (рис. 9), накопившегося на первой стадии. В результате на глубоких конверсиях получается полимер с бимодальным ММР, первая мода которого ( $M_{\text{пик}} \sim 10^6$ ) отвечает “живому” выросшему полимеру, а вторая – первичному “мертвому” ( $M_{\text{пик}} \sim 10^5$ ).

Предложенный механизм процесса не противоречит описанным выше кинетическим особенностям полимеризации.

Нулевой порядок по аммин-борану (рис. 2), наблюдаемый при высоких концентрациях борана, хорошо согласуется с ограничением цепей пу-

тем передачи на боран. В этом случае как скорость зарождения (реакция (1)), так и скорость ограничения цепей (реакция (21)) прямо пропорциональны концентрации борана, в результате чего общая скорость полимеризации не меняется.

Общая энергия активации полимеризации в случае окислительно-восстановительного инициирования должна быть низкой, что и наблюдается в эксперименте.

Замена квадратичного обрыва макрорадикалов на более вероятный обрыв цепей на низкомолекулярных бороксильных радикалах на стадии постполимеризации объясняет низкую ММ полимера и, как следствие, вырождение гель-эффекта (рис. 3).

В заключение отметим возможность практического применения исследуемого процесса. То, что кислород не ингибирует полимеризацию, а является соучастником многократной передачи цепи, дает возможность проводить полимеризацию ММА непосредственно на воздухе. Действительно, полимеризация протекает и без последующего вакуумирования системы с достаточно высоким выходом (табл. 2). Как и при полимеризации в вакууме, в данном случае наблюдается рост  $M_n$  полимера с конверсией. Однако наличие кислорода в системе приводит к тому, что процесс зарождения новых цепей продолжается в течение всей полимеризации, при этом возрастает и скорость обрыва цепей, поэтому общая длина кинетических цепей становится существенно меньше. В результате скорость полимеризации снижается, а ММР продукта уширяется (табл. 2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grummit O.* // J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. P. 1811.
2. *Furukava J., Tsuruta T., Imada T., Fukutani H.* // Macromol. Chem. 1959. V. 31. P. 122.
3. *Hansen R.L., Hamann R.R.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 12. P. 2868.
4. *Hansen R.L.* // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 4215.
5. *Talamini G., Vidatto G.* // Makromol. Chem. 1961. B. 50. S. 129.
6. *Welch F.G.* // J. Polymer. Sci. 1962. V. 61. P. 243.
7. *Zutty N., Welch F.G.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. P. 445.
8. *Arimoto F.S.* // J. Polym. Sci. A. 1966. V. 4. P. 275.
9. *Arancibia E., Grotewold J., Lissi E.A., Villa E.A.* // J. Polym. Sci. A. 1969. V. 7. P. 3430.
10. *Borsini G., Cipolla M.* // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. P. 291.
11. *Kojima K., Iwata Y., Napayama M., Iwabuchi S.* // J. Polym. Sci. B. 1970. V. 8. P. 541.
12. *Utimoto K., Tanaka T., Farubayashi T., Nozaki H.* // Tetrahedron Lett. 1973. P. 787.

13. *Davies A.G., Roberts B.P.* // *J. Organomet. Chem.* 1969. V. 19. P. 17.
14. *Krusic P.J., Koshi J.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. V. 91. P. 3942.
15. *Rensch R., Friboli H.* // *Chem. Ber.* 1977. V. 110. P. 2189.
16. *Hunschens R., Rensch R., Fribolin H.* // *Chem. Ber.* 1981. V. 114. P. 3581.
17. *Chung T.C.M., Janvikul W., Lu H.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 3. P. 705.
18. *Chung T.C.M.* // *Polym. News.* 2003. V. 28. № 8. P. 238.
19. *Chung T.C.M., Zhang Z.-C.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 16. P. 5187.
20. *Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Скатова А.А.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1999. Т. 41. № 9. С. 1516.
21. *Додонов В.А., Скатова А.А., Кузнецова Ю.Л., Брежнева И. И.* // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 9. С. 1478.
22. *Ердяков С.Ю., Мельник О.А., Гурский М.Е., Игнатенко А.В., Выгодский Я.С.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2004. Т. 10. С. 2120.
23. *Ердяков С.Ю., Мельник О.А., Буданов Д.В., Гарина Е.С., Плуталова А.В., Заремский М.Ю., Гурский М.Е., Выгодский Я.С., Бубнов Ю.Н.* // *Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конф. "Наука о полимерах 21-му веку"*. М., 2007. Т. 1. С. 92.
24. *Erdyakov S.Yu., Budanov D.V., Plutalova A.V., Zaremski M.Yu., Gurski M.E., Bubnov Yu.N.* // *Abstrs Eur. Polym. Congress. Portoroz, Slovenia, 2007.* P. 1.2.25.
25. *Mori S.* // *J. Liq. Chromatogr.* 1990. V. 13. P. 1719.
26. *Кучанов С.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 2. С. 199.
27. *Голубев В.Б., Патра Б.Б., Петрухина О.О., Стояченко И.Л., Штайнерт Ф., Зубов В.П.* // *Деп. в ВИНИТИ 1269-81.* М., 1980. 16 с.
28. *Hong H., Chung T.C.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 17. P. 6260.
29. *Chung T.C.* // *Pat. 6420502 B1. USA.* 2002.
30. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut. New York: Wiley, 1989.