
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(14+64):547.471

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И ЭТИЛ-2-БРОМИЗОБУТИРАТА В УСЛОВИЯХ ФОТООБЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. О. С. Лизякина^{а,*}, Л. Б. Ваганова^а, Д. Ф. Гришин^а

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

*e-mail: oksana.94.02@mail.ru

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 14.04.2023 г.

Принята к публикации 28.04.2023 г.

На примере полимеризации метилметакрилата изучены особенности синтеза полимеров в присутствии каталитической системы [метиленовый синий + этил-2-бромизобутират] при комнатной температуре и облучении видимым светом. Оценено влияние условий проведения полимеризации, в том числе длины волны светового облучения и активаторов различного строения на конверсию мономера и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Показано, что процесс полимеризации может протекать в контролируемом режиме в мягких температурных условиях по механизму с переносом атома (Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization) до высокой конверсии, причем при низких значениях концентрации фотокатализатора.

DOI: 10.31857/S2308113923700481, EDN: OCLCDS

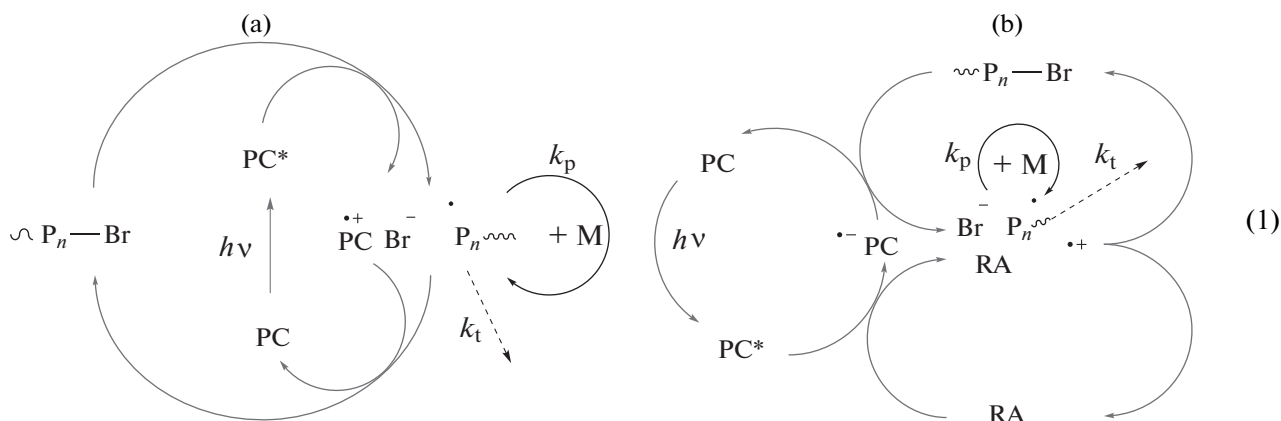
ВВЕДЕНИЕ

Радикальная полимеризация в условиях фотоинициирования и фотокатализа, несмотря на определенные ограничения и недостатки, имеет ряд очевидных преимуществ по сравнению с синтезом полимеров в условиях термического инициирования. В частности, использование мягких температурных режимов, а также возможность ее применения для непосредственного получения готовых полимерных продуктов в различных формах — от тонких пленок до монолитных блоков и изделий 3D-печати [1–3].

В последние годы эту методологию успешно реализуют в рамках концепции контролируемой радикальной полимеризации, отличительной особенностью которой считается замена необратимого обрыва цепи на обратимый [4, 5]. Как известно [6], наиболее эффективным методом контролируемого синтеза макромолекул является полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization — ATRP), связанная с использованием комплексов переходных металлов и алкилгалогенидов в реакциях инициирования и обратимого обрыва цепи. Одним из недостатков такого процесса, сдерживаю-

щих в ряде случаев его практическое применение, можно назвать использование металлокомплексов, поскольку при применении синтезированных полимеров в биомедицине, электронике и некоторых других областях присутствие даже следовых количеств металла в полимерном продукте оказывается весьма критичным.

Устранить указанный недостаток оказалось возможным в результате открытия обратимых реакций между алкилгалогенидами и органическими катализаторами, протекающих в условиях фотоблучения [3, 7]. Данное направление контролируемой радикальной полимеризации получило название безметаллической полимеризации с переносом атома галогена — Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization (MF-ATRP) или Organocatalyzed ATRP (O-ATRP). В зависимости от состава каталитической системы такая полимеризация проходит по окислительному (схема 1а) или восстановительному (схема 1б) циклу гашения возбужденного состояния катализатора:



Здесь PC и PC* — органический фотокатализатор в основном и возбужденном состоянии; $\sim P_n$ — растущий макроорадикал; RA — восстановитель, M — мономер; k_p и k_t — константы скорости реакции роста и обрыва цепи.

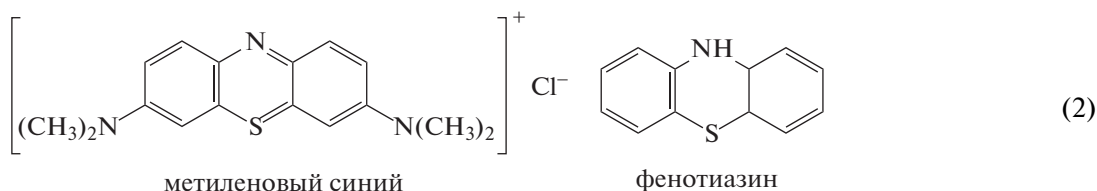
Процессы полимеризации по схеме MF-ATRP сохраняют ключевое достоинство классической ATRP — возможность получения полимеров с определенной ММ и относительно низкой полидисперсностью, способных к дальнейшим превращениям за счет содержащегося на конце цепей атома галогена, включая протекание реакций пост-полимеризации и блок-сополимеризации.

В качестве катализаторов MF-ATRP могут быть использованы конденсированные ароматические углеводороды, производные фенотиазина, феназина, феноксазина, акридина и некоторые другие сопряженные ароматические системы [3, 8, 9]. Существенным недостатком известных к настоящему времени катализаторов MF-ATRP является необходимость их применения в достаточно высокой концентрации (до 0.5 мол. % и вы-

ше). Кроме того, максимумы в спектрах поглощения большинства используемых для этих целей катализаторов лежат в интервале 180–320 нм, т.е. находятся в опасных для здоровья человека областях спектра УФ-С и УФ-В. В этой связи, разработка новых каталитических систем для проведения указанных процессов в области ближнего УФ-диапазона (350–400 нм) или видимого света (400–700 нм) представляется весьма актуальной.

Среди соединений, изначально способных поглощать свет ближнего УФ-диапазона (320–400 нм) и видимого света (400–700 нм) и имеющих достаточно высокие значения коэффициентов поглощения, несомненный интерес представляют промышленные красители. Многие из них коммерчески доступны и широко применяются как индикаторы в аналитической химии и гистологии.

Цель настоящей работы — изучение процессов фотополимеризации метилметакрилата с использованием в качестве катализатора MF-ATRP метиленового синего — производного фенотиазина:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенотиазин, метиленовый синий, аскорбиновая кислота и N,N,N',N',N''-пентаметилдиэтилентриамин (ПМДЭТА) — коммерческие продукты квалификации х.ч., которые использовали без дополнительной очистки. Метилметакрилат, этил-2-бромизобутират (ЭБИБ), изопропиламин (*i*-PrNH₂), диизопропиламин (*i*-Pr₂NH), октиламин (OctNH₂), анилин (PhNH₂), дифениламин

(Ph₂NH), трифениламин (Ph₃N), триэтиламин (Et₃N), триэтаноламин (ТЭА), трибутиламин (Bu₃N) и применяемые растворители очищали общепринятыми способами [10]. Физико-химические константы всех соединений соответствовали литературным данным.

Источниками излучения при проведении полимеризации служили лампы "Actinic BL TL-K 40W/10-R" ($\lambda_{max} \sim 365$ нм) с мощностью излуче-

ния 7.4 Вт. В качестве источника дискретного света ($\lambda_{max} \sim 450$ и 510 нм) использовали LED-ленту типа RGB: количество светодиодов 60 шт/м, размер светодиода 5050, длина ленты 2 м. Ленту размещали внутри стеклянного реактора. Как источник общего белого света ($\sim 400\text{--}700$ нм) применяли LED-ленту: количество светодиодов 60 шт/м, размер светодиода 5360. Как и в предыдущем случае, ленту длиной 2 м размещали внутри стеклянного реактора.

Образцы для полимеризации готовили следующим образом: точное количество катализатора, инициатора и активатора (восстановителя) для получения раствора определенной концентрации смешивали с расчетным количеством мономера и растворителя, а затем помещали в стеклянные ампулы. Ампулы трижды дегазировали, перемораживая в жидком азоте и откачивая воздух. После дегазации ампулы перепаяивали.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом. Для очистки полимера от непрореагировавшего мономера, инициатора, восстановителя и катализатора его многократно пересаждали из раствора в хлористом метиле в смесь петролейного эфира с изопропиловым спиртом (объемное соотношение 4 : 1). После декантации образцы сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов ПММА проводили методом ГПХ на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок ($10^2\text{--}10^3\text{--}10^5$ Å; “Phenomenex”, США) [11]. Детектором служил дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301”, элюентом — ТГФ ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризацию ММА с участием метиленового синего как фотокатализатора и ЭБИБ, применяемого в качестве инициатора, проводили в среде ДМСО. Необходимость использования полярного растворителя можно объяснить хорошей растворимостью в нем как ПММА, так и метиленового синего, который нерастворим в мономере. Выбор ЭБИБ обусловлен тем, что он хорошо зарекомендовал себя в роли источника углеродцентрированных радикалов в процессах АТРП с участием металлокомплексов [6, 12], при этом в предлагаемых условиях фотооблучения в отсутствии катализатора он не инициирует радикальную полимеризацию [13].

Синтез ПММА в присутствии метиленового синего и ЭБИБ

Установлено, что в условиях облучения ММА светом УФ- и видимой области спектра в отсут-

ствии метиленового синего и бромсодержащего инициатора полимеризации практически не происходит: имеет место появление лишь следовых количеств полимера в несколько сотен тысяч кДа (табл. 1). При этом кривые ММР синтезированных образцов уширены, а коэффициенты полидисперсности ПММА имеют значения на уровне трех и выше. В присутствии ЭБИБ существенного увеличения выхода полимера не обнаружено во всем исследуемом диапазоне длины волн.

В случае проведения полимеризации ММА в присутствии фенотиазина (или метиленового синего) и ЭБИБ конверсия мономера значительно повышается. Вместе с тем наблюдается снижение значений ММ полученных образцов ПММА (табл. 1). Конверсия ММА при введении тиазинов (метиленового синего и фенотиазина) зависит от длины волны используемого излучения. Установлено, что фенотиазин как фотокатализатор более эффективен при свете с $\lambda_{max} \sim 365$ нм, а метиленовый синий — при облучении общим белым (видимым) светом. При одинаковой концентрации фенотиазина и метиленового синего, в случае последнего, конверсия ММА достигает 44% уже за 2 ч при использовании белого света и 40% за 2.5 ч при применении света с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм (табл. 1).

Следует отметить, что выход ПММА экстремально зависит от концентрации метиленового синего (табл. 1). Так, при высоких значениях концентрации метиленового синего (0.1 мол. %) полимеризации ММА практически не наблюдается, что хорошо согласуется с литературными данными, связанными с синтезом ПММА и полибензилметакрилата в присутствии тиазинов [14]. Понижение концентрации метиленового синего до 0.01 мол. % приводит к росту конверсии ММА. Однако дальнейшее уменьшение концентрации метиленового синего до 0.001 мол. % способствует снижению выхода полимера и приводит к увеличению значений их молекулярной массы. Для более детальных исследований особенностей полимеризации ММА в присутствии метиленового синего и фенотиазина было выбрано мольное соотношение компонентов системы [мономер : инициатор : тиазин] = 100 : 1 : 0.01, обеспечивающее наибольшую общую скорость полимеризации.

На рис. 1 представлены зависимости выхода ПММА от времени облучения в полулогарифмических координатах, а также M_n от конверсии мономера. Как следует из представленных данных, метиленовый синий, содержащий в своем составе электронодонорные азотсодержащие фрагменты, является более активным в катализе, чем фенотиазин: при равной концентрации указанных фотокатализаторов в случае метиленового синего конверсия мономера существенно выше, чем в при-

Таблица 1. Полимеризация ММА в различных условиях облучения (время синтеза 2.5 ч; равнообъемное соотношение ММА : ДМСО)

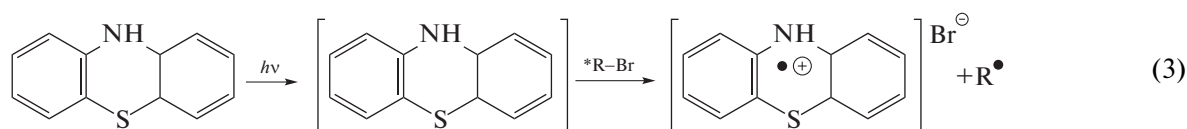
λ_{max} , нм	R–Br	ММА : ЭБИБ : тиазин	P , %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
365	—	100 : 0 : 0	<3	1082	2.6
450/510	—	100 : 0 : 0	<3	960	3.5
400–700	—	100 : 0 : 0	<3	202	>7.0
365	ЭБИБ	100 : 1 : 0	5	367	2.7
450/510	ЭБИБ	100 : 1 : 0	5	212	2.8
400–700	ЭБИБ	100 : 1 : 0	4	1104	3.3
Полимеризация ММА в присутствии фотокатализатора фенотиазина					
365	ЭБИБ	100 : 1 : 0.01	29	100	2.2
450/510	ЭБИБ	100 : 1 : 0.01	<3	91	1.8
400–700	ЭБИБ	100 : 1 : 0.01	15	102	1.8
Полимеризация ММА в присутствии фотокатализатора метиленовый синий					
365	ЭБИБ	100 : 1 : 0.01	9	175	1.8
		100 : 1 : 0.001	10	221	2.3
450/510	ЭБИБ	100 : 1 : 0.1	<3	—	—
		100 : 1 : 0.01	40	79	2.1
		100 : 1 : 0.001	14	257	2.7
400–700	ЭБИБ	100 : 1 : 0.1	<3	—	—
		100 : 1 : 0.01	44 (за 2 ч)	144	1.8
		100 : 1 : 0.001	18	218	2.3

сутствии фенотиазина за одинаковый промежуток времени, причем как при облучении общим белым светом (рис. 1а, кривые 1 и 2), так и при облучении светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм (кривые 3 и 4). График зависимости M_n ПММА, синтезируемого с применением метиленового синего, от конверсии мономера имеет два участка с разным темпом увеличения ММ (рис. 1б, кривые 1 и 3). Причем на начальной стадии полимеризации (10–15%) M_n образцов ПММА растет быстрее, чем в ходе дальнейшей полимеризации как при использовании общего белого света, так и света с длиной волны 450/510 нм. В случае применения фенотиазина как фотокатализатора наблюдается линейный рост M_n с увеличением конверсии мономера (рис. 1б, кривые 2 и 4), характерный для процессов контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома [4–6].

Значения $\bar{D}$ полимерных образцов, синтезированных в присутствии метиленового синего, вне зависимости от конверсии мономера и длины из-

лучения имеют значения в диапазоне от 1.8 до 2.0 (при исследуемом соотношении ММА : ЭБИБ : метиленовый синий = 100 : 1 : 0.01). В случае же фенотиазина при облучении общим белым светом $\bar{D}$ имеет значение на уровне 2.0, а при использовании дискретного света с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм данный параметр значительно увеличивается (>3).

Согласно работе [15], фенотиазин в сочетании с этиловым эфиром бромфенилуксусной кислоты при УФ-облучении позволяет инициировать полимеризацию ММА. Авторы указанной работы отмечают, что процесс протекает в неконтролируемом режиме. В настоящей работе в используемых условиях при облучении светом как ближнего УФ-диапазона, так и видимой области спектра фенотиазин также инициирует полимеризацию ММА. При этом происходит отрыв атома галогена с образованием катион-радикального комплекса:



Обратимой деактивации растущих радикалов не происходит.

Таким образом, с участием метиленового синего удастся синтезировать ПММА с конверсией до 80%, что подтверждает его способность к реакциям отщепления галогена и образования радикалов не только в процессах органического синтеза [16], но и в ходе полимеризации. Однако экстремальная зависимость выходов полимера от концентрации метиленового синего (табл. 2), а также характер изменения молекулярно-массовых характеристик ПММА (рис. 1) указывают на то, что метиленовый синий в ходе процесса может существовать в нескольких редокс-состояниях: окисленной (MS^+), полувосстановленной ($MS^\bullet$) и восстановленной лейко-форме (LMS) [17].

В растворе, как правило, формы метиленового синего находятся в равновесии, при этом форма MS^+ преобладает. Спектральные характеристики различных редокс-форм метиленового синего и отличительные особенности их образования и свойств подробно представлены в табл. 3. Однако обращает на себя внимание тот факт, что LMS является производным фенотиазина с донорными заместителями, которые способствуют повышению эффективности фотокатализаторов по схеме MF-ATRP [9, 18].

В этой связи и в плане повышения эффективности метиленового синего как фотокатализатора было исследовано влияние восстановителей различной природы на процессы полимеризации ММА с его участием, а также длины волны светового излучения на синтез ПММА. В качестве восстановителей использованы аскорбиновая кислота и амины различного строения, широко применяемые для активации процессов ATRP [4–6].

Влияние природы восстановителя на исследуемые процессы полимеризации

Как следует из полученных данных (рис. 2–4; табл. 2), кинетические закономерности процесса полимеризации ММА и характер изменения молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров непосредственно зависят от природы восстановителей (активаторов), а также области светового потока, используемого для фотоподобия.

Установлено, что введение в полимеризационную систему аскорбиновой кислоты приводит к полному восстановлению метиленового синего до LMS , что подтверждается обесцвечиванием реакционной среды в условиях облучения. Процесс полимеризации протекает с большей скоростью, чем в отсутствии активатора: за 2.5 ч конверсия мономера близка к 100% (табл. 2). Как и следовало ожидать, молекулярная масса ПММА, синтезированного в этих условиях, снижается по сравнению с полимером, полученным без актива-

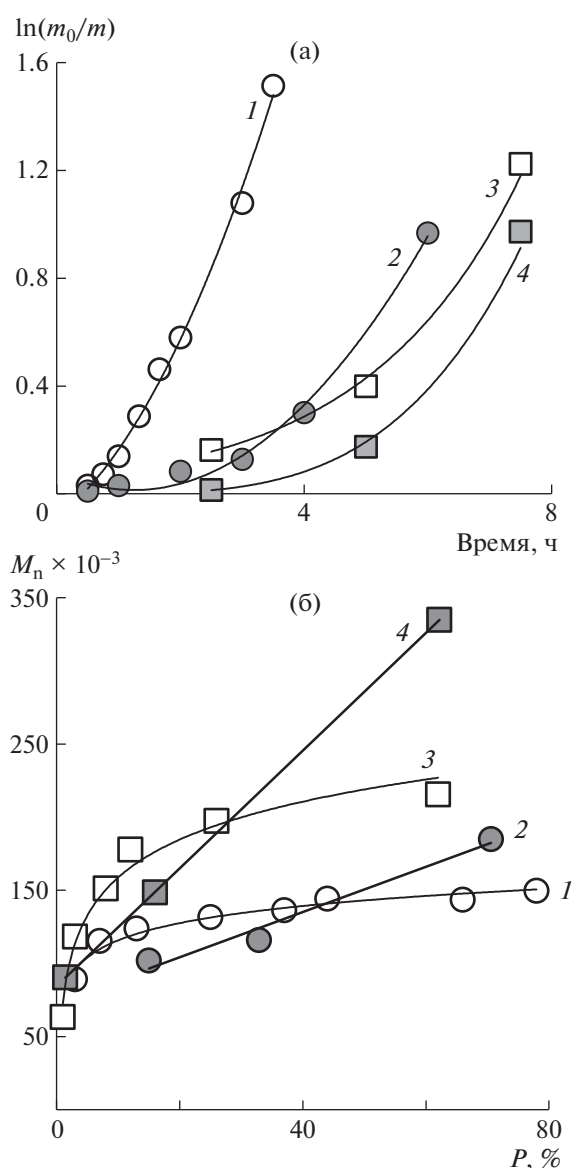


Рис. 1. Зависимость $\ln(m_0/m)$ ММА от времени синтеза (а) и M_n ПММА от конверсии мономера (б) при облучении белым светом (1, 2) и светом с 450/510 нм (3, 4) (LED). Молярное соотношение ММА : ЭБИБ : тиазин = 100 : 1 : 0.01. Тиазин: 1, 3 – метиленовый синий; 2, 4 – фенотиазин. Здесь и на рис. 2–6 равномольное соотношение ММА : ДМСО.

тора. Однако численные значения M_n и D образцов ПММА, выделенных на высоких значениях конверсии, практически не зависят от области спектра светового потока, используемого для облучения (табл. 2).

В случае применения УФ-облучения M_n синтезированного полимера достигает предельных значений уже на начальных этапах полимеризации и с увеличением конверсии практически не изменяется (рис. 2). Сочетание метиленового синего с аскорбиновой кислотой позволяет иници-

Таблица 2. Влияние природы восстановителя на процессы фотополимеризации ММА в присутствии фенотиазина и метиленового синего. (Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : тиазин = 100 : 1 : 0.01; равнообъемное соотношение мономер : ДМСО)

Тиазин	λ_{max} , нм	Восстано- витель	Количество восстановителя, мол. %	Время, ч	P , %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
Метилено- вый синий	365	—	0	2.5	9	175	1.8
		АК	0.5	2.5	67	64	2.2
		АК	5.0	2.5	99	61	1.6
		АК	5.0	2.5*	99	57	1.7
		<i>i</i> -PrNH ₂	0.5	2.5	2	43	2.5
		<i>i</i> -PrNH ₂	5.0	2.5	6	97	1.7
		PhNH ₂	0.5	2.5	8	168	1.9
		(<i>i</i> -Pr) ₂ NH	0.5	2.5	5	119	2.0
		Ph ₂ NH	0.5	2.5	12	105	1.9
		Bu ₃ N	0.5	2.5	29	96	1.8
		Bu ₃ N	5.0	2.5	24	92	1.9
		Et ₃ N	0.5	2.5	30	80	1.9
		TEA	0.5	2.5	33	91	1.9
		РМДЭТА	0.5	2.5	29	60	1.6
	400–700	—	0	2.0	44	144	1.8
		АК	0.5	2.5	61	58	1.6
		АК	1.0	2.5	76	59	1.7
		АК	5.0	2.5	93	60	1.8
		<i>i</i> -PrNH ₂	0.5	2.0	38	92	1.7
		PhNH ₂	0.5	2.5	37	153	2.0
		(<i>i</i> -Pr) ₂ NH	0.5	2.5	41	110	1.9
		Ph ₂ NH	0.5	2.5	12	134	2.0
		Bu ₃ N	0.5	2.5	95	43	1.9
		Et ₃ N	0.5	2.0	75	78	1.8
		TEA	0.5	1.3	56	78	1.8
		РМДЭТА	0.5	2.5	60	86	1.9
Фенотиазин	365	—	0	2.5	29	100	2.2
		Bu ₃ N	0.5	2.0	30	126	1.9
	400–700	—	0	2.5	15	102	1.8
		Bu ₃ N	0.5	2.0	59	137	2.0

Примечание. АК — аскорбиновая кислота.

*Содержание тиазина 0.1 мол. %.

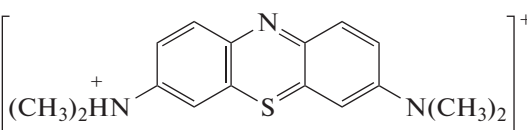
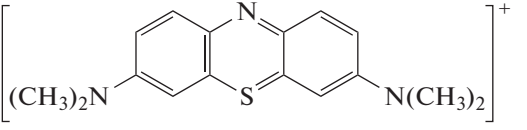
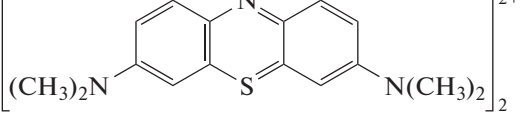
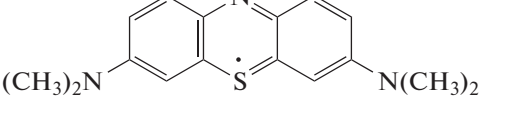
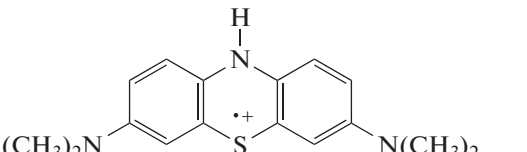
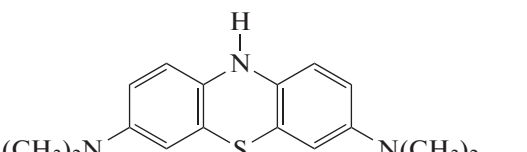
ровать полимеризацию ММА при облучении и в отсутствие ЭБИБ (табл. 2). Таким образом, в условиях фотополимеризации аскорбиновая кислота (или продукты ее окисления) не только принимает участие в стадии передачи цепи, регулируя ММ полимера, но и является дополнительным источником инициирующих радикалов.

Амины как восстановители также оказывают существенное влияние на полимеризацию ММА,

иницируемую системой [МС + ЭБИБ] (табл. 2), при этом характер такого влияния на кинетические закономерности полимеризации ММА и ММ полимеров зависит от строения амина.

Введение первичных и вторичных алифатических и ароматических аминов (*i*-PrNH₂ и *i*-Pr₂NH, PhNH₂ и Ph₂NH) приводит к небольшому снижению конверсии ММА как при использовании

Таблица 3. Структура и характеристики спектров поглощения метиленового синего и его наиболее распространенных форм

Вид	Структура	λ_{max} , нм	Растворитель	Цвет раствора	Литература
Полуокисленная форма, MC^{2+}		520	вода	не указан	[17]
Окисленная форма, MB^+ (мономер)		660, 614, 292	вода	синий	[17, 19]
$(2MC)^{2+}$ (димер)					
Полувосстановленная форма, $MC^\bullet$		420	вода	светло-желтый	[17, 19]
Полувосстановленная форма (протонированная), MC^0		510–540 670, 610, 290	бензол вода	красный зеленый	[20] [20]
Восстановленная форма (лейкоформа), LMC		256, 314	вода	бесцветный	[17, 21]
		410–450	бензол	желто-оранжевый	[20]

УФ-облучения, так и воздействию белого света. Значения M_n оказываются ниже, чем ММ полимеров, синтезированных без применения аминов. Снижение конверсии ММА и численных значений ММ, вероятно, обусловлено высокой реакционной способностью первичных и вторичных аминов, в том числе наличием подвижных атомов водорода.

Характер влияния третичных аминов на процесс полимеризации ММА зависит от длины волны используемого светового излучения. В случае применения УФ-излучения для инициирования полимеризации введение в полимеризационную систему третичных аминов, не содержащих подвижных атомов водорода в своем составе, как и в случае с аскорбиновой кислотой, приводит к повышению конверсии мономера и снижению зна-

чений M_n , что косвенно указывает на стимулирование реакции инициирования полимеризации. При использовании белого света третичные амины оказывают еще более значительное влияние на конверсию мономера, увеличивая ее в случае Bu_3N до 95% за 2.5 ч (табл. 2).

Данные, представленные на рис. 3, позволяют более наглядно продемонстрировать влияние природы амина на кинетические закономерности полимеризации ММА и характеристики ПММА при облучении общим белым светом. Так, введение первичного амина ($i\text{-PrNH}_2$) понижает общую скорость полимеризации ММА и увеличивает время достижения предельных степеней превращения мономера пропорционально его концентрации (рис. 3а, кривые 1 и 2). Третичные

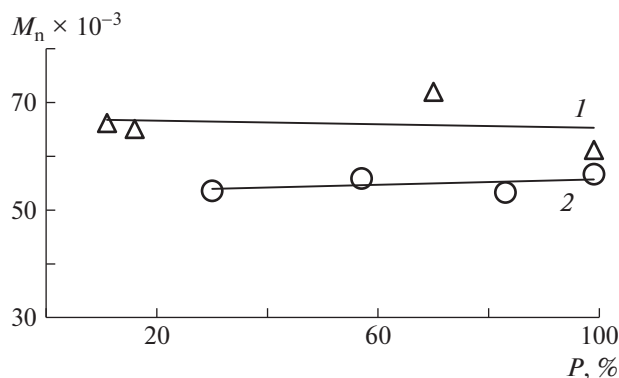


Рис. 2. Зависимость M_n ПММА от конверсии мономера при облучении светом $\lambda_{max} = 365$ нм. Молярное соотношение MMA : ЭБИБ : метиленовый синий : аскорбиновая кислота = 100 : 1 : 0.01 : 5 (1) и 100 : 1 : 0.1 : 5 (2).

амины (ПМДЭТА и Et_3N), напротив, способствуют повышению эффективности процесса синтеза полимера (рис. 3а, кривые 3 и 4).

Значения M_n образцов ПММА, полученных при соотношении MMA : ЭБИБ : метиленовый синий : $i\text{-PrNH}_2 = 100 : 1 : 0.01 : 0.5$ и $100 : 1 : 0.01 : 5$, ниже, чем в отсутствие амина (рис. 3б, кривые 1 и 2). При 0.5 мол. % $i\text{-PrNH}_2$ рост M_n наблюдается до конверсии ~20%, а затем значения M_n не изменяются. При увеличении количества $i\text{-PrNH}_2$ до 5 мол. % зависимость M_n от конверсии MMA приобретает линейный вид (рис. 3б, кривая 2). Значения $\bar{D}$ при использовании $i\text{-PrNH}_2$ остаются на уровне 1.6–1.7 вплоть до высоких значений конверсии.

Третичные Et_3N и ПМДЭТА увеличивают общую скорость полимеризации MMA и сокращают время достижения предельных степеней превращения мономера (рис. 3а, кривые 3 и 4). M_n полимера, полученного в их присутствии, практически не зависит от конверсии MMA и лишь незначительно увеличивается с ростом конверсии (рис. 3б, кривые 3 и 4). Значения $\bar{D}$ по ходу полимеризации также не изменяются и остаются на уровне 1.8–1.9 в ходе всего процесса.

Кинетические закономерности полимеризации MMA при введении аминов различного состава в условиях облучения светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм несколько отличаются от процессов полимеризации, протекающих под воздействием общего белого света (рис. 4).

Так, третичные алкиламины (Et_3N , ТЭА) и триамин (ПМДЭТА) существенно увеличивают общую скорость полимеризации MMA и уменьшают время достижения высоких степеней превращения мономера (рис. 4, кривые 1–3). N,N-

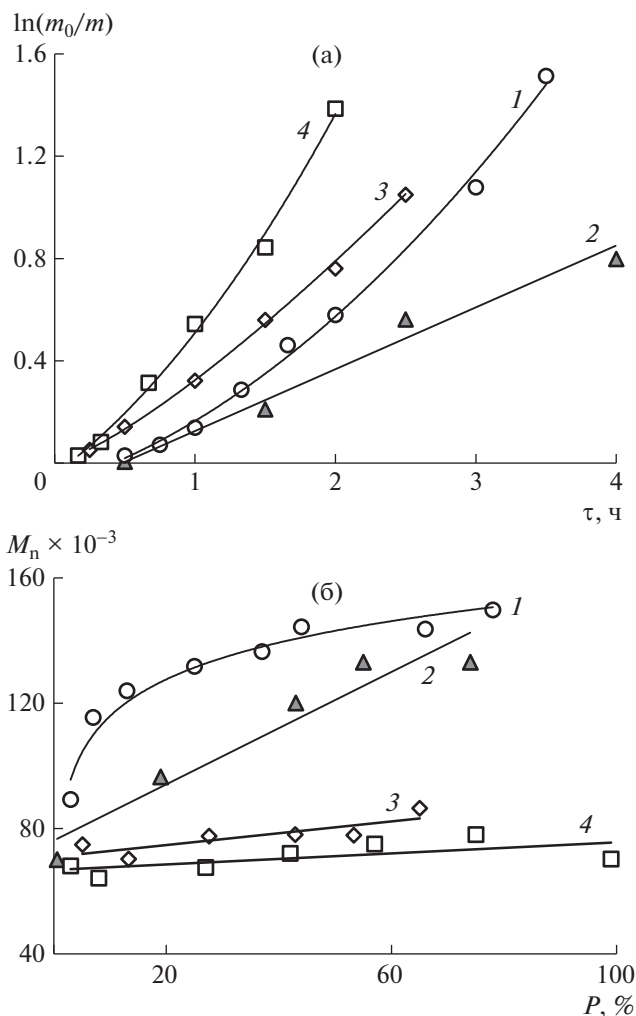


Рис. 3. Зависимости $\ln(m_0/m)$ MMA от времени синтеза (а) и M_n ПММА от конверсии мономера (б) при облучении белым светом. Молярное соотношение MMA : ЭБИБ : метиленовый синий : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0 (1), 100 : 1 : 0.01 : 5 (2) и 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (3, 4). Амины: 1 — без введения амина, 2 — $i\text{-PrNH}_2$, 3 — ПМДЭТА, 4 — Et_3N .

диметиланилин ($\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$), обладающий более слабыми восстановительными свойствами по сравнению с триалкиламинами, практически не влияет на кинетику полимеризации (рис. 4, кривая 4). Как и следовало ожидать, в присутствии вторичного ароматического амина (Ph_2NH) скорость полимеризации снижается наиболее значительно, и степень превращения MMA за 8 ч не превышает 25% (рис. 4, кривая 8).

Как уже отмечено выше, введение восстановителей в полимеризационную систему оказывает влияние не только на кинетику полимеризации, но и молекулярно-массовые характеристики образующегося ПММА. Из данных табл. 2 следует, что $\bar{D}$ полимерных образцов, полученных в при-

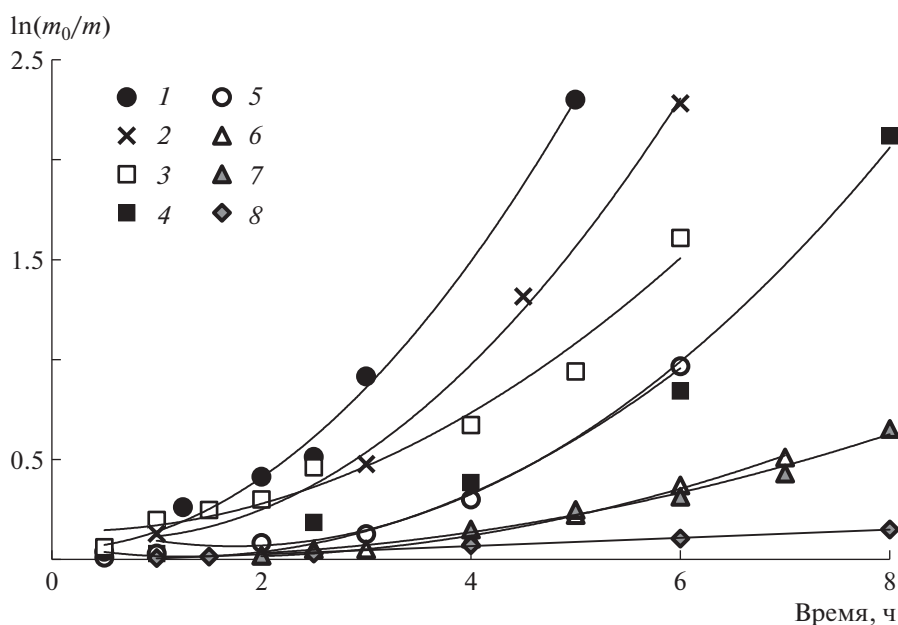


Рис. 4. Зависимость $\ln(m_0/m)$ MMA от времени синтеза при облучении светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм. Мольное соотношение MMA : ЭБИБ : метиленовый синий : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0.5. Амины: 1 – TEA, 2 – ПМДЭТА, 3 – Et_3N , 4 – $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$, 5 – без введения амина, 6 – $i\text{-PrNH}_2$, 7 – $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, 8 – Ph_2NH .

сутствии аминов, изменяются в диапазоне от 1.6 до 2.0. При этом третичные амины наиболее перспективны в плане синтеза полимеров с относительно узким молекулярно-массовым распределением.

В случае проведения полимеризации MMA в условиях облучения светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм зависимость M_n синтезируемого полимера от конверсии при введении большинства исследуемых аминов в полимеризационную систему характеризуется двумя участками с различным темпом роста ММ. Это может быть связано с протеканием нескольких параллельных реакций с участием метиленового синего, сопровождающихся переходом его из ионной в радикальную форму. Вместе с тем при использовании третичных аминов (Et_3N , Bu_3N и ПМДЭТА) указанная зависимость носит линейный характер, типичный для процессов полимеризации, протекающих в режиме “живых” цепей [4–6].

Зависимости M_n ПММА от конверсии мономера при использовании ТЕА имеет два участка. До конверсии $\sim 40\%$ наблюдается линейный рост ММ, причем ход кривой практически совпадает с аналогичными зависимостями, получаемыми при введении Bu_3N и Et_3N (рис. 5, кривые 8 и 9). Однако в дальнейшем изменения ММ не происходит.

Таким образом, композиция [МС + ЭБИБ] в условиях облучения видимым светом в присутствии ряда третичных аминов способствует не

только эффективному инициированию полимеризации, но и позволяет линейно наращивать ММ полимера с конверсией. Логично предположить, что данные восстановители, как и в случае полимеризации с участием ксантовых красителей [3], позволяют проводить полимеризацию MMA по механизму MF-ATRP с восстановительным циклом гашения возбужденного состояния катализатора (см. схему 16).

Влияние соотношения компонентов каталитической системы метиленовый синий–ЭБИБ–амин на процесс полимеризации

Согласно полученным результатам, использование третичных алкиламинов при иницировании полимеризации MMA системой метиленовый синий–ЭБИБ–амин под воздействием света с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм приводит к линейному росту M_n ПММА с конверсией мономера (рис. 5), что характерно для процессов контролируемой радикальной полимеризации. В этой связи, представлялось интересным оценить влияние третичного амина на процесс полимеризации MMA при различном соотношении компонентов иницирующей системы.

На примере Bu_3N показано, что увеличение концентрации катализатора, инициатора и активатора в 10 раз при сохранении соотношения метиленовый синий : ЭБИБ : Bu_3N = 1 : 100 : 50 приводит к увеличению числа активных центров, ве-

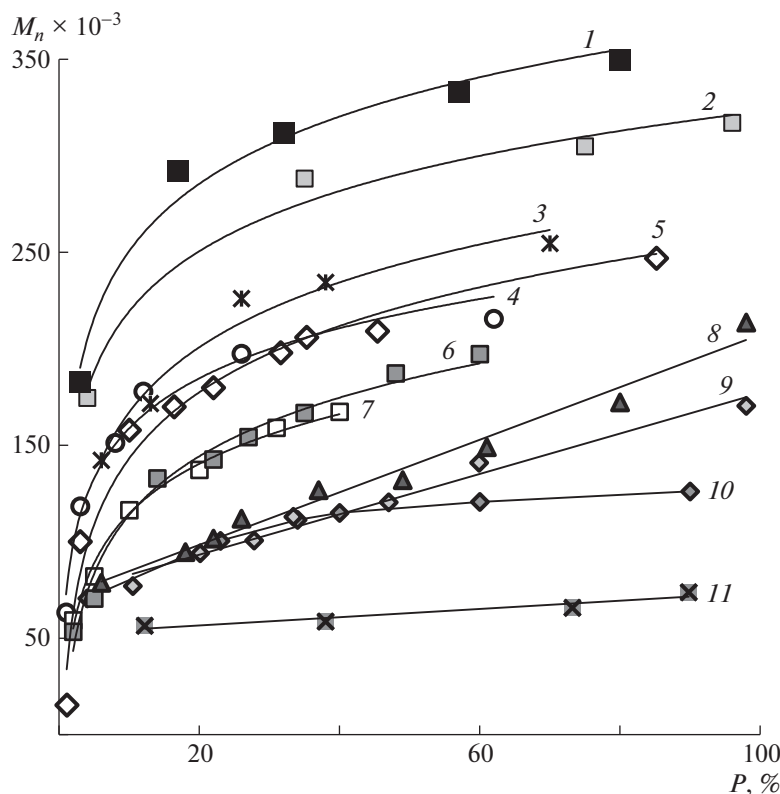


Рис. 5. Зависимость M_n ПММА от конверсии при облучении светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм. Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : метиленовый синий : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (1–3, 5–11) и 100 : 1 : 0.01 : 0 (4). Амины: 1 – Ph_2NCH_3 , 2 – $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$, 3 – PhNH_2 , 5 – OctNH_2 , 6 – $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, 7 – $i\text{-PrNH}_2$, 8 – Et_3N , 9 – Bu_3N , 10 – TEA, 11 – ПМДЭТА.

дущих полимеризацию, что, в свою очередь, способствует увеличению скорости полимеризации (рис. 6а, кривые 4 и 5) и снижению ММ полимеров. Вне зависимости от концентрации компонентов системы наблюдается линейный рост M_n с конверсией мономера.

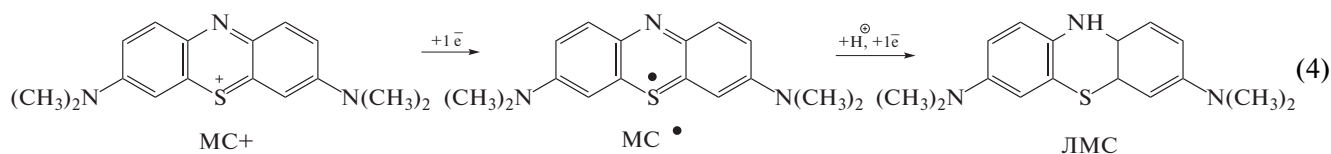
Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что каталитическая система [МС + ЭБИБ + третичный амин] способна достаточно эффективно инициировать полимеризацию ММА в условиях фотооблучения.

Вместе с тем, несмотря на линейный рост ММ с увеличением конверсии мономера, M_n получаемого ПММА выше, чем теоретически рассчитанные исходя из изначальной концентрации галогенорганического соединения. Значения $\bar{D}$ синтезированных образцов также выше, чем аналогичные параметры полимеров, получаемых в условиях

классической АТРП с участием металлокомплексов или MF-АТРП с использованием некоторых органических катализаторов [3–6]. Вероятно, это связано с тем, что в реакционной системе в условиях фотооблучения протекают несколько параллельных реакций с участием метиленового синего.

О взаимодействии компонентов каталитической системы метиленовый синий–ЭБИБ–амин

Метиленовый синий представляет собой полярное соединение с хромофорной группой, которое способно существовать в нескольких редокс-состояниях [17–22]. При этом обычно выделяют окисленную форму (МС⁺), “полувосстановленную” форму (радикал МС[•]) и восстановленную лейко-форму (ЛМС), переход между которыми возможен за счет ступенчатого восстановления:



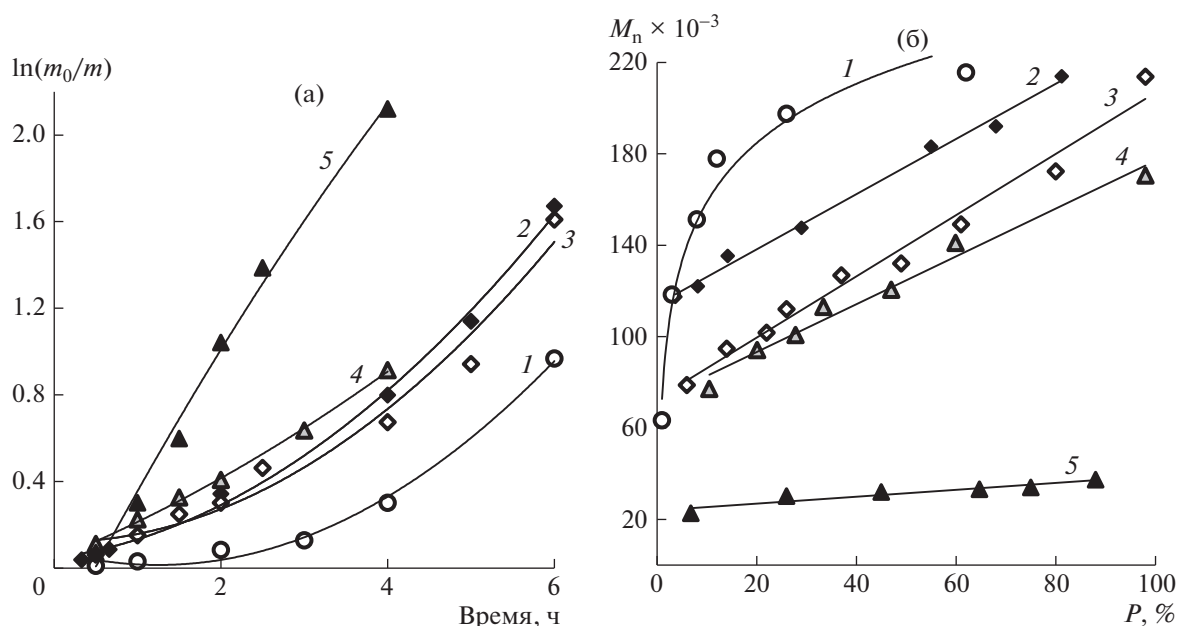
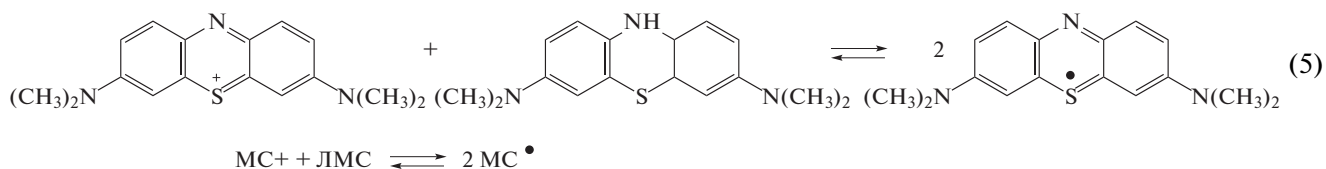


Рис. 6. Зависимости $\ln(m_0/m)$ ММА от времени синтеза (а) и M_n ПММА от конверсии мономера (б) при облучении светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм. Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : метиленовый синий : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0 (1), 100 : 1 : 0.01 : 1 (2), 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (3, 4) и 100 : 10 : 0.1 : 5 (5). Амины: 1 – без амина; 2, 3 – Et_3N ; 4, 5 – Bu_3N .

“Полувосстановленная” форма нестабильна и обратимо диспропорционирует с образованием окисленной и восстановленной [16]:



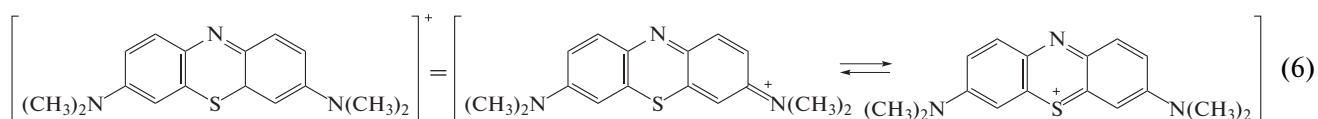
Метиленовый синий во всех редокс-формах легко протонируется, а также способен к агрегации.

Количественное соотношение различных форм метиленового синего зависит от полярности растворителя, его склонности к образованию водородных связей, а также от наличия электронодонорных добавок. Основные известные формы метиленового синего и их спектральные характеристики приведены в табл. 3 [17, 19–22].

Согласно литературным данным (табл. 3), в воде MC^+ имеет максимумы абсорбции в двух областях: в УФ-области (~ 292 и 314 нм) и в красной области ~ 614 и 660 нм. Спектры поглощения восстановленных форм обладают максимумами при разной длине волн: ~ 420 нм для $\text{MC}^\bullet$ и 256 нм для LMC .

На рис. 7 представлены спектры поглощения метиленового синего в ДМСО, зарегистрированные при последовательном добавлении компонентов каталитической системы в условиях облучения. Спектр метиленового синего в ДМСО и смеси ДМСО–ММА (равнообъемное соотношение) аналогичен спектру в воде, он классического вида с двумя максимумами в области видимого света и двумя – в УФ-области (рис. 7, кривые 1). Полосы с $\lambda_{max} \sim 660$, 614 и 290 нм соответствуют окисленной форме метиленового синего в мономерном (MC^+) и димерном ($(2\text{MC})^{2+}$) виде, а с $\lambda_{max} \sim 330$ нм соответствуют восстановленной LMC .

Выраженный “хвост” в области 530 – 600 нм указывает на локализацию заряда в части молекул MC^+ на гетероатомном цикле [22]:



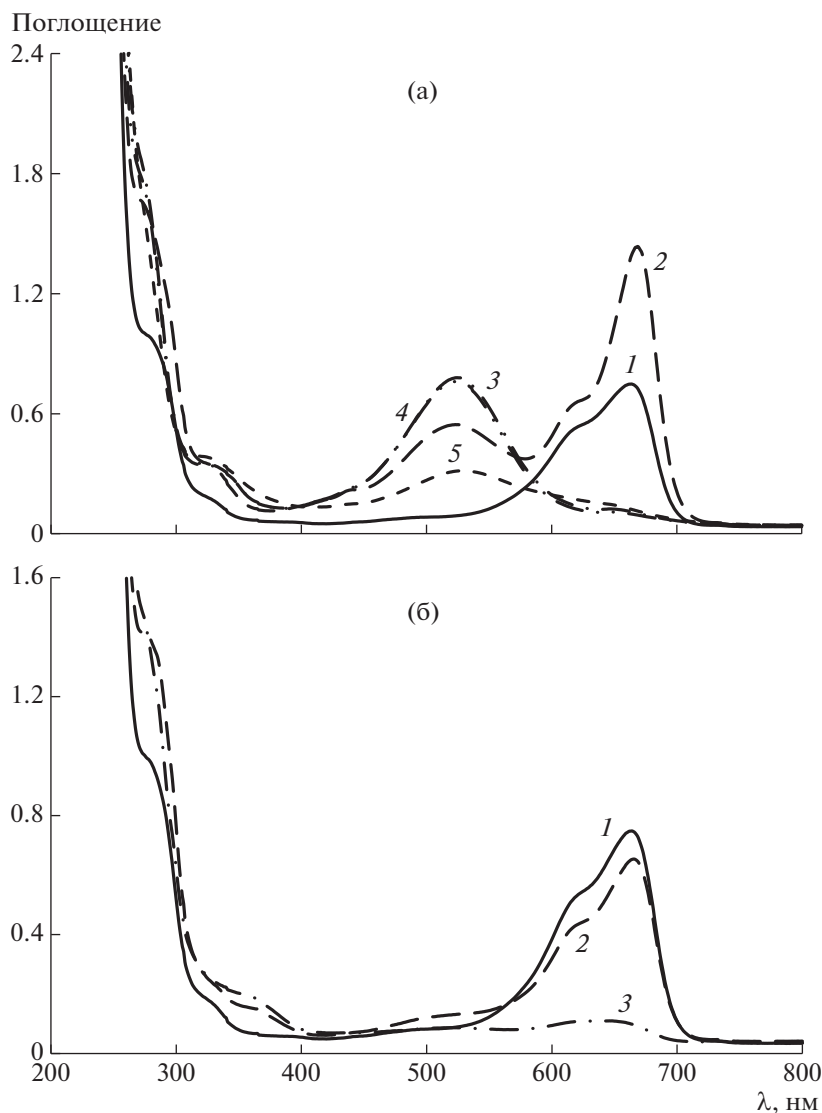


Рис. 7. Спектры поглощения метиленового синего в ДМСО. а: 1 – раствор метиленового синего, 2 – раствор метиленового синего после добавления i -PrNH₂, 3 – раствор метиленового синего с i -PrNH₂ после облучения белым светом в течение 5 мин, 4 – облученный раствор метиленового синего с i -PrNH₂ после добавления t -BuBr, 5 – раствор метиленового синего с i -PrNH₂ и t -BuBr после облучения белым светом в течение 5 мин; б: 1 – раствор метиленового синего, 2 – раствор метиленового синего после добавления Bu₃N, 3 – раствор метиленового синего с Bu₃N после облучения белым светом в течение 5 мин.

Таким образом, в растворе ДМСО до облучения метиленовый синий находится, преимущественно, в окисленной форме.

При введении i -PrNH₂ раствор метиленового синего в ДМСО становится фиолетовым. В спектре поглощения наблюдается гиперхромный эффект и появляются новые широкие полосы с $\lambda_{max} \sim 430$ и 520 нм (рис. 7а, кривая 2). После облучения общим белым светом раствор приобретает красный цвет, характерный для полувосстановленной формы МС[•]. Полосы с $\lambda_{max} \sim 610$ и 660 нм, соответствующие окисленной форме МС⁺ и

(2МС)²⁺, исчезают (рис. 7а, кривая 3). Добавление бромистого *трет*-бутила (t -BuBr) не оказывает влияния на цвет раствора и вид спектра. Однако при последующем облучении, интенсивность полосы поглощения с $\lambda_{max} \sim 520$ нм существенно снижается, а в спектре снова видна полоса с $\lambda_{max} \sim 660$ нм. При полимеризации ММА, инициируемой системой метиленовый синий–ЭБИБ– i -PrNH₂, прослеживается аналогичное изменение окраски реакционной системы, свидетельствующее об образовании радикальной формы МС[•].

При добавлении Bu_3N в спектре поглощения видно снижение интенсивности полос с $\lambda_{\text{max}} \sim 610$ и 660 нм и гиперхромный эффект для полос с $\lambda_{\text{max}} \sim 290$ и 320 нм. Кроме того, аналогично спектру с первичным амином появляется широкая малоинтенсивная полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 520$ нм (рис. 76, кривая 2). При облучении раствор метиленового синего с Bu_3N в ДМСО обесцвечивается за несколько секунд, а после выдерживания в течение 5 мин полосы поглощения в видимой области спектра практически исчезают. Добавление $t\text{-BuBr}$ с последующим облучением в течение 5–10 мин не приводит к существенному изменению вида спектра или появлению окраски раствора. Аналогичные закономерности заметны в условиях полимеризации ММА, инициируемой системой метиленовый синий–ЭБИБ– Bu_3N , в среде ДМСО.

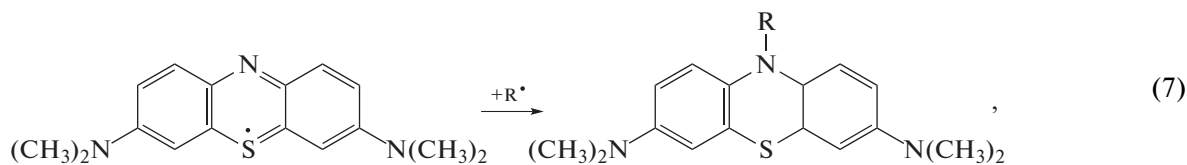
После введения аминов интенсивность пика с $\lambda_{\text{max}} \sim 320$ нм несколько возрастает, и происходит его смещение в длинноволновую область, что может свидетельствовать об образовании N-заме-

щенных производных метиленового синего в системе.

Анализ представленных спектров поглощения (рис. 7) в совокупности с литературными данными [17–22] свидетельствуют о том, что даже в присутствии избытка амина метиленовый синий может присутствовать в полимеризационной системе во всех трех редокс-состояниях (MC^+ / $\text{MC}^\bullet$ / ЛМС). Совершенно очевидно, что их реакционная способность по отношению и к алкилгалогенидам, и полимерным радикалам различна.

Так, форма ЛМС (как аналог фенотиазина) может проявлять эффективность в плане инициирования процесса при использовании света с $\lambda_{\text{max}} \sim 365$ нм. В области 400–700 нм поглощают излучение только окрашенные формы катализатора, поэтому в условиях облучения общим белым светом инициирование полимеризации обеспечивают именно формы MC^+ и $\text{MC}^\bullet$.

Также известно, что $\text{MC}^\bullet$ способен акцептировать углеродцентрированные радикалы с образованием N-замещенного тиазина [23]:



где R — олигомерный радикал.

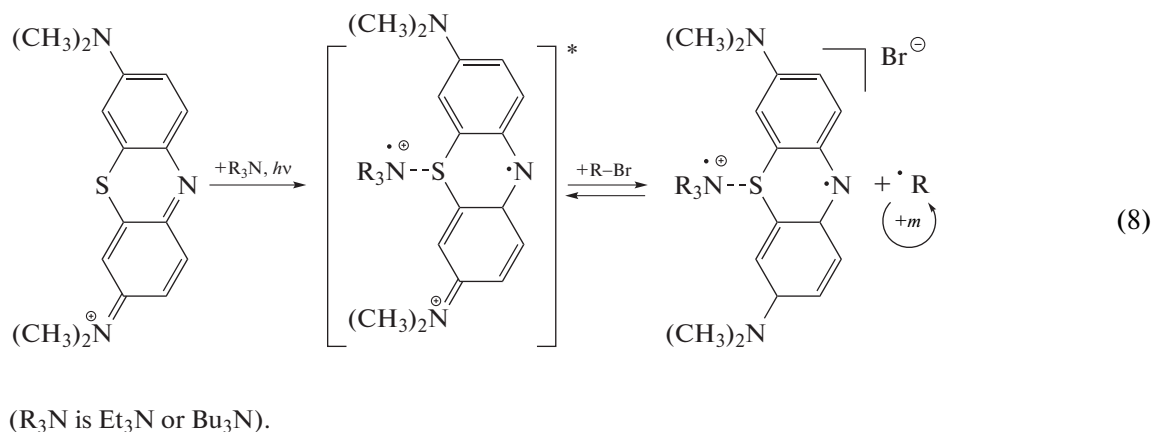
При облучении N-алкил(ацил)замещенные тиазины неустойчивы и способны к элиминированию радикалов [23], т.е. реакция (7) фактически является обратимой в условиях облучения.

При использовании аминов продукты реакции восстановления и ее обратимость определяются строением амина и его свойствами, в том числе окислительно-восстановительными [25]. Как правило, количественное соотношение $\text{MC}^\bullet$ /ЛМС зависит от скорости переноса электрона от амина к MC^+ и наличия атомов водорода в α -положении алкильного радикала амина. Первичные и вторичные алкиламины восстанавливают MC^+ до $\text{MC}^\bullet$ или ЛМС. Для третичных алкиламинов или смешанных фенилалкиламинов наиболее вероятно донирование электрона с образованием достаточно стабильных комплексов катион-радикалов соответствующего амина и $\text{MC}^\bullet$. Механизмы ступенчатого восстановления MC^+ до ЛМС и окисления ЛМС до MC^+ до сих пор остаются дискуссионными [17, 18, 20] и в значительной степени определяются конкретными условиями проведения реакции.

Радикальная природа $\text{MC}^\bullet$ создает благоприятные предпосылки для его взаимодействия с растущими макрорадикалами с образованием

спящих частиц или “мертвых” цепей [24]. Описанное поведение форм метиленового синего делает фотокаталитические системы для полимеризации довольно сложными. Особенности исследуемого процесса полимеризации определяются наличием и соотношением всех описанных форм метиленового синего, их взаимными превращениями и реакциями с инициатором, мономером и вводимыми аминами.

Очевидно, что введение третичных аминов (Et_3N и Bu_3N) при полимеризации ММА с участием композиции [MC^+ + ЭБИБ] способствует повышению эффективности фотокаталитической системы. Это выражается в увеличении скорости процесса и линейном росте M_n ПММА с повышением конверсии мономера. Согласно полученным спектрам поглощения, восстановление MC^+ проходит до $\text{MC}^\bullet$. Дополнительная стабилизация (схема 8) препятствует протеканию реакции диспропорционирования $\text{MC}^\bullet$ (схема 5), что позволяет в условиях облучения светом с $\lambda_{\text{max}} \sim 450/510$ нм наблюдать характерный для процессов контролируемой радикальной полимеризации линейный рост M_n (см. рис. 66):



(R₃N – Et₃N или Bu₃N).

Следует отметить, что обесцвечивание растворов с течением времени может свидетельствовать о полном восстановлении метиленового синего до ЛМС, что типично для циклических процессов с его участием и аминов [25], или N-алкилзамещенных аналогов [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метиленовый синий в сочетании с этил-2-бромизообутиратом в мягких температурных условиях при облучении видимым светом позволяет эффективно инициировать радикальную полимеризацию метилметакрилата. При этом введение электронодонорных активаторов различного строения способствует повышению эффективности процесса синтеза полимеров, в том числе в плане регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров. Это позволяет обоснованно предположить, что протекание полимеризации в режиме “живых” цепей с участием метиленового синего, этил-2-бромизообутирата и третичных алкиламинов проходит по схеме Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization с восстановительным циклом гашения возбужденного состояния катализатора. Образование в реакционной среде нескольких редокс-форм метиленового синего также дает возможность использовать для фотоинициирования полимеризации как дискретный свет с длиной волн 450–510 нм, так и общий белый свет диапазона 400–700 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 23-23-00130).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corrigan N., Yeow J., Judzewitsch P., Xu J., Boyer C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 5170.
2. Jung K., Corrigan N., Cifci M., Xu J., Seo S.E., Hawker C.J., Boyer C. // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 1903850.
3. de Avila Gonçalves S., Rodrigues P.R., Pioli Vieira R. // *Macromol. Rapid Commun.* 2021. V. 42. P. 2100221.
4. Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.J., Matyjaszewski K., Boyer C. // *Prog. Polym. Science.* 2020. V. 111. P. 101311.
5. Zhou Y.-N., Li J.-J., Wang T.-T., Wu Y.-Y., Luo Z.-H. // *Prog. Polym. Sci.* 2022. V. 130. P. 101555.
6. Grishin D.F., Grishin I.D. // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 2. P. 231.
7. Theriot J.C., Lim C.-H., Yang H., Ryan M.D., Musgrave C.B., Miyake G.M. // *Science.* 2016. V. 352. P. 1082.
8. Dumur F. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 126. P. 109564.
9. Wu C., Corrigan N., Lim C.-H., Liu W., Miyake G., Boyer C. // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. P. 5476.
10. Gordon A.J., Ford R.A. *A Handbook of Practical Data. Techniques and References.* New York: Wiley, 1972.
11. *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis* / Ed by N.P. Cheremisinoff. Westwood: Noyes Publications, 1996.
12. Ribelli T.G., Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K. // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40. № 1. P. 1800616.
13. Grishin D.F., Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Kaltenberg A.A., Grishin I.D. // *Iran. Polym. J.* 2021. V. 30. № 11. P. 1117.
14. Treat N.J., Sprafke H., Kramer J.W., Clark P.G., Barton B.E., de Alaniz J.R., Fors B.P., Hawker C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 10. P. 16096.
15. Pan X., Fang C., Fantin M., Malhotra N., So Y.W., Linda A., Peteanu L.A., Isse A.A., Gennaro A., Liu P., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 7. P. 2411.
16. Spencer P., Pitre S.P., McTiernan C.D., Scaiano J.C. // *ACS Omega.* 2016. V. 1. № 1. P. 66.
17. Mills A., Wang J. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 1999. V. 127. P. 123.

18. *Knyazeva N.A., Grishin I.D.* // Polymer Science B. 2022. V. 64. № 5. P. 590.
19. *Impert O., Katafias A., Kita P., Mill A., Pickeimicz-Graczyk A., Wrzeszcz G.* // Dalton Trans. 2003. № 3. P. 348.
20. *Morozov A.N., Fadeev G.N., Bogatov N.A.* // Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural Sciences. 2022. № 1. P. 141.
21. *Lee S.-K., Mills A.* // Chem. Commun. 2003. V. 59. P. 2366.
22. *Fernández-Pérez A., Valdés-Solís T., Marbán G.* // Dyes Pigments. 2019. V. 161. P. 448.
23. *Galagan Y., Su W.-F.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2008. V. 195. № 2–3. P. 378.
24. *Heclik K., Duliban J., Debska B., Lubczak J.* // Int. J. Anal. Chem. 2019. Art. ID 2879869.
25. *Kayser R.H., Young R.H.* // Photochem. Photobiol. 1976. V. 24. № 5. P. 395.