

СИНТЕЗ

УДК 541(515 + 64) : 542.952

© 1992 г. А. А. Ильин, Б. Р. Смирнов

**ВТОРИЧНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ
ИНГИБИРОВАНИЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТЕТРАФОРПРОПИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА**

При радикальной полимеризации тетрафорпропилметакрилата в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила после окончания периода индукции наблюдается вторичное ингибирирование. Изучение этой стадии процесса показало, что ингибирирование осуществляется по каталитическому механизму без расхода вторичного ингибитора со стехиометрическим коэффициентом ингибирирования существенно большим двух. Определены кинетические параметры процесса. Предполагается, что катализ осуществляется за счет атаки аддукта растущего радикала и нитроксила, образовавшегося в период индукции, вторым макрорадикалом. При этом образуются продукты рекомбинации двух радикалов и выделяется свободный нитроксил, способный вновь обрывать кинетическую цепь.

Известно, что при радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров в присутствии стабильных иминоксильных радикалов наблюдается так называемое вторичное ингибирирование. После окончания периода индукции скорость полимеризации не достигает уровня, характерного для неингибирированного процесса [1]. Нами обнаружено, что этот эффект особенно отчетливо проявляется при полимеризации тетрафорпропилметакрилата (ТФПМ) в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТМПО), что позволяет изучить кинетические закономерности явления.

Мономер ТФПМ очищали встряхиванием с 5%-ным раствором KOH, промывали водой и сушили прокаленным сульфатом натрия, непосредственно перед полимеризацией перегоняли при 331 K/10 мм рт. ст. Очищенный ТФПМ имел следующие характеристики: $d^{20} = 1,265 \text{ г}/\text{cm}^3$, $n_D^{20} = 1,376$. Инициатор полимеризации ДАК очищали перекристаллизацией последовательно из этанола, бензола и ацетона [2], ТМПО — перекристаллизацией из гептана [3]. Полимеризацию проводили в продутих азотом, запаянных ампулах диаметром 2,5—3,5 мм, в дифференциальном калориметре ДАК — I — I при 333—353 K.

Зависимости приведенной скорости $v = (1/[M])(d[M]/dt)$ полимеризации ТФПМ от продолжительности процесса приведены на рис. 1, 2. Можно видеть, что в присутствии ТМПО полимеризации предшествует период индукции. Зависимость длительности периода индукции τ от концентрации ДАК и ТМПО приведена в табл. 1. Величина $2f/\chi$ хорошо описывается классическим уравнением теории цепных ингибирированных процессов с учетом расхода инициатора

$$[\text{TMPO}] / [\text{DAK}] = (2f/\chi)(1 - e^{-k_{\text{расп}}t}),$$

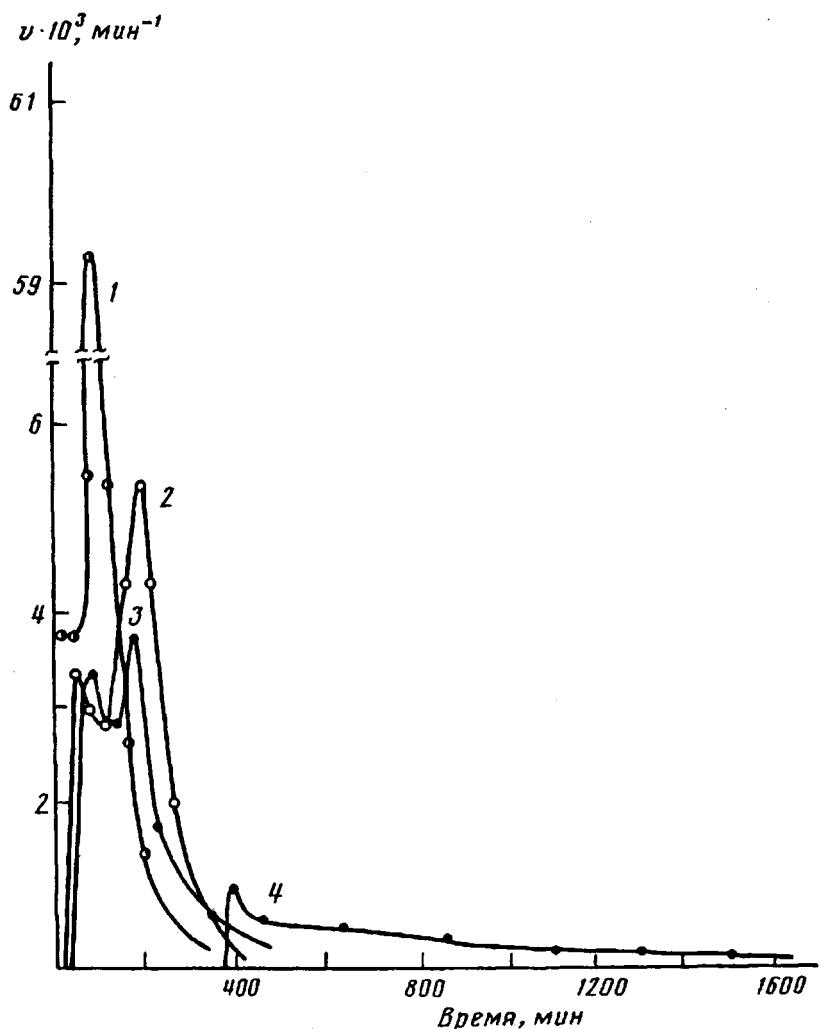


Рис. 1. Кинетика полимеризации ТФПМ, инициированной $[ДАК] = 10^{-2}$ моль/л при 333 К. $[ТМПО] = 0$ (1), $2 \cdot 10^{-4}$ (2), $3 \cdot 10^{-4}$ (3), $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4)

где $k_{\text{расп}}$ — константа скорости распада инициатора, f — эффективность инициирования, χ — стехиометрический коэффициент ингибирования. Обработка данных табл. 1 по этому уравнению дает значения $k_{\text{расп}}$, приведенные в табл. 2. Величина $2f/\chi = 0,94 \pm 0,08$ практически не зависит от температуры в интервале 333—353 К.

Согласно литературным данным, обрыв цепи при взаимодействии нитротересильных и алкильных радикалов протекает по реакции рекомбинации [4]



где R^\cdot — макрорадикал, $\begin{array}{c} \diagup \\ NO^\cdot \end{array}$ — радикал ТМПО. Если принять в соответствии со стехиометрией этой реакции $\chi = 1$, то получим $f = 0,47 \pm 0,03$. Рассчитанная величина близка к полученным ранее значениям f для других виниловых мономеров (см., например, работы [5, 6]) и представляется вполне разумной.

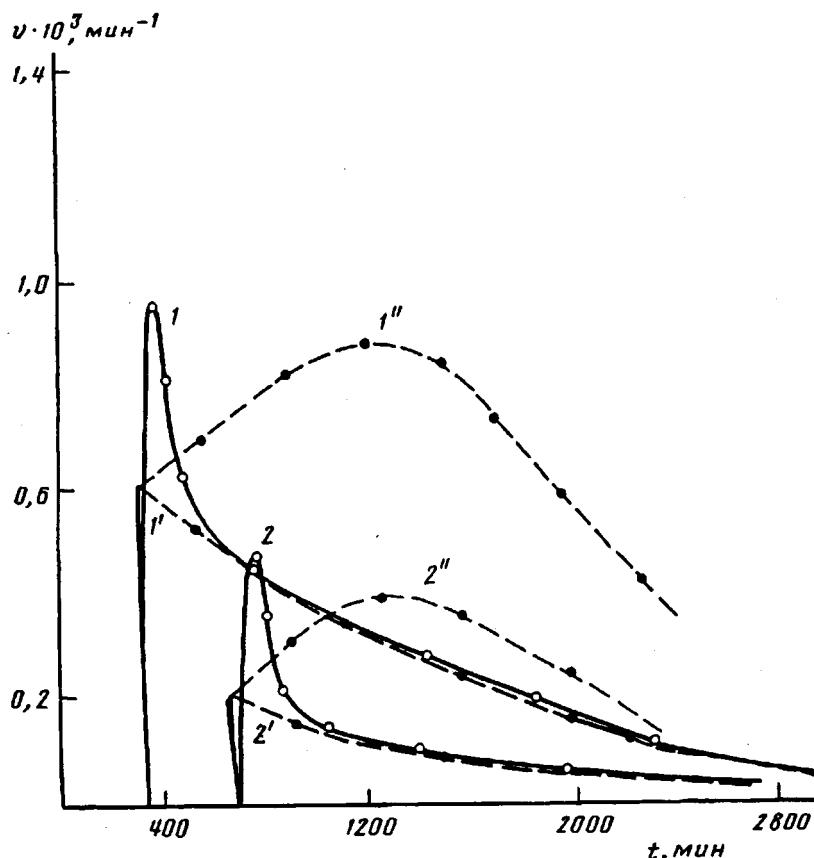


Рис. 2. Кинетика полимеризации ТФПМ (333 К) в присутствии ТФПО. [ДАК] $\cdot 10^{-2}$ моль/л; [ТМПО] $\cdot 10^3$ — 2 (1, 1', 1'') и 3,6 моль/л (2, 2', 2''). Сплошные кривые — экспериментальные данные, штриховые — теоретический расчет 1', 2' — для катализитического вторичного ингибиования; 1'', 2'' — для обычного вторичного ингибиования

Следует обратить внимание, что для получения воспроизводимых величин f исходный мономер не должен содержать продуктов окисления и следов кислорода. Они приводят к сокращению τ за счет нерадикальных реакций ТМПО. Мономер, использованный нами для опытов, контролировался на отсутствие перекисей кинетическим методом. Критерием частоты служило постоянство периода индукции при разбавлении системы мономером при постоянном соотношении [ДАК] : [ТМПО]. При наличии перекисей период индукции в таких опытах падает с разбавлением.

Как видно из рис. 1, скорость полимеризации после окончания периода индукции v^* в присутствии ТМПО всегда ниже, чем ингибитора. Таким образом, факт вторичного ингибиования, впервые отмеченный в работе [1], подтверждается нашими данными. Величину эффекта можно характеризовать коэффициентом замедления γ . Для сопоставления опытов с разными концентрациями инициатора скорости следует дополнительно нормировать на $v_{\text{ДАК}}$ для данного опыта в соответствии с рекомендацией [7]

$$\gamma = (v^*/v_{\text{ДАК}})/(v_0/v_{\text{ДАК}0}),$$

где v_0 — начальная скорость полимеризации без ингибитора. Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, вторичное ингибиование существенно менее эффективно, чем первичный процесс обрыва цепи нитроксильным радикалом. Кинетические оценки показывают, что в такой ситуации вторичный инги-

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации ТФПМ в присутствии ТФПО при 333 К

$[ДАК] \cdot 10^2$, моль/л	$[ТМПО] \cdot 10^4$, моль/л	$\frac{w}{[M]} \cdot 10^3$ мин^{-1}	γ	τ , мин	$k^*/k_o^{0,5}$	k^*/k_p	Время поли- меризации, мин	X
1	36	0,502	0,14	650	0,28	2,46	3000	2,3
1	18	1,181	0,33	302	0,28	—	2800	4,2
1	32	0,617	0,17	610	0,27	2,44	2800	2,5
1,5	48	0,660	0,15	612	0,26	—	2700	2,4
0,4	12,8	0,594	0,26	605	0,25	1,80	2800	2,7
1	28	0,834	0,23	490	0,23	2,66	2800	2,9
0,3	9,6	0,630	0,32	605	0,22	1,44	2900	2,6

Таблица 2

Значения констант скорости распада ДАК в полимеризате ТФПМ

T, K	$k_{\text{расп}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	
	расчет по уравнению (2)	литературные данные [5]
333	$1,1 \pm 0,1$	1,2
343	$4,3 \pm 0,1$	4,7
353	16 ± 1	17

битор практически не расходуется в периоде индукции из-за конкуренции со стороны первичного процесса. Поэтому при кинетических расчетах можно полагать, что в момент окончания периода индукции концентрация вторичного ингибитора X равна исходной концентрации нитроксила: $[X](t=\tau) = [ТМПО](t=0)$. Разумеется, если в периоде индукции образуются несколько продуктов, из которых лишь один обладает свойствами ингибитора, то в это равенство необходимо ввести поправочный коэффициент, равный доле ингибирующего продукта.

Рассмотрим далее изменение скорости полимеризации по ходу процесса. В тех случаях, когда гель-эффект полностью подавлен, как например на кривых рис. 2, скорость полимеризации монотонно падает. Этот факт не укладывается в известные представления о кинетике полимеризации в присутствии обычного ингибитора, который расходуется по ходу процесса. Как показано в работе [8], при соотношении $f[I]/[X] > 1$, где $[I]$, $[X]$ — концентрации инициатора и ингибитора, величина v всегда растет по ходу процесса, а монотонное замедление возможно лишь при $f[I]/[X] < 1$. В наших опытах (табл. 1 и 2) всегда $f[ДАК]/[ТМПО] \gg 1$. Следовательно, при обычном ингибировании мы должны были бы наблюдать рост скорости полимеризации после окончания периода индукции до тех пор, пока вторичный ингибитор полностью не израсходуется.

Мы предположили, что обнаруженная кинетическая аномалия связана с каталитическим характером вторичного ингибирования. Механизм такого процесса можно представить следующим образом. Предположим, что аддукт, образовавшийся в период индукции, способен вступать в реакцию передачи цепи с разрывом

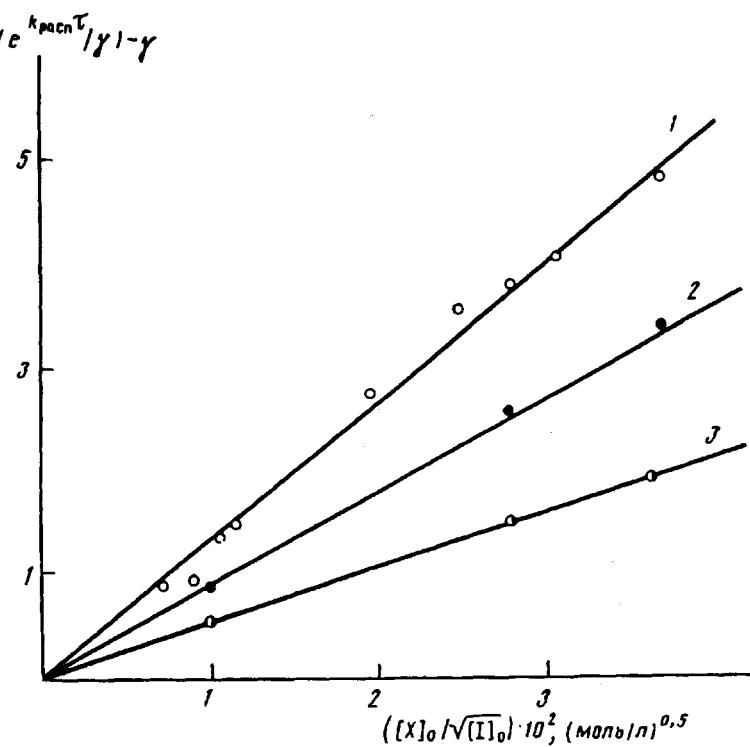
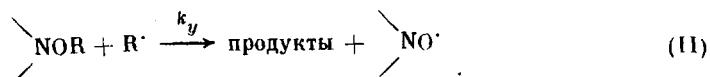


Рис. 3. Аноморфоза уравнения (1) при ингибиции полимеризации ТФПМ радикалами ТМПО: 1 — 333, 2 — 343, 3 — 353 К



За этим актом, лимитирующим каталитический цикл, следует быстрая реакция (1). В этом случае кинетика процесса будет описываться уравнениями для каталитического ингибирования, предложенными в работе [7]. В частности, для γ справедливо

$$\frac{1}{\gamma} \exp(-k_{\text{расп}}\tau) - \gamma = k^* [\text{NO}^\cdot] / \sqrt{fk_0 k_{\text{расп}} [\text{ДАК}]}, \quad (1)$$

где k_0 — константа скорости квадратичного обрыва цепи $\text{R}^\cdot + \text{R}^\cdot$; $k^* = (k_x^{-1} + k_y^{-1})^{-1}$ — эффективная константа скорости каталитического ингибирования, k_x и k_y — константы скорости реакций (I) и (II). Можно видеть на рис. 3, что это уравнение хорошо описывает данные, приведенные на рис. 1. Отсечение аноморфозы по оси ординат близко к нулю, что свидетельствует о малом влиянии концентрации ДАК на величину γ .

Таблица 3

Соотношение кинетических констант полимеризации ТФПМ, ингибиованной ТМПО

T, K	$(k_p/k_0^{0.5}) \cdot 2^{0.5}$	$k^*/k_0^{0.5}$	k^*/k_p	
	$(\text{л}/\text{моль} \cdot \text{с})^{0.5}$	по уравнению (2)	по уравнению (1)	
333	0,24	$0,26 \pm 0,04$	$1,8 \pm 0,2$	1,1
343	0,28	$0,42 \pm 0,04$	$2,3 \pm 0,1$	1,5
353	0,35	$0,44 \pm 0,06$	$2,4 \pm 0,1$	1,3

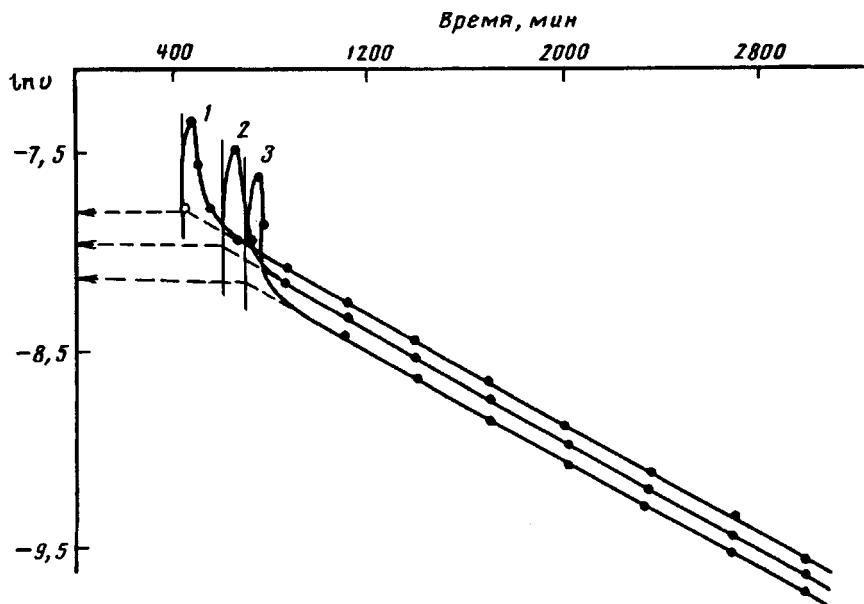


Рис. 4. Анаморфоза уравнения (2) при ингибиционной полимеризации ТФПМ радикалами ТМПО. 333 К. $[ДАК] = 10^{-2}$ моль/л, $[ТМПО] \cdot 10^3 = 2$ (1); 2,8 (2) и 3,6 моль/л (3)

тельствует об отсутствии регенерации цепи на интремедиате катализатора. Наклон зависимости позволяет вычислить величину $k^*/\sqrt{k_0}$. Эти значения приведены в табл. 3.

Для режима полного ингибиования ($\gamma \leq 0,3$ [7]), в работе [8] получено следующее выражение:

$$\ln v = -\ln C^* + \ln (k_{\text{pacn}} f[I]_0 / [X]_0) - k_{\text{pacn}} t, \quad (2)$$

где $C^* = k^*/k_p$; k_p — константа скорости роста цепи. На рис. 4 можно видеть, что анаморфозы уравнения (2) являются линейными за исключением начального участка полимеризации после окончания периода индукции. Мы предполагаем, что всплеск скорости полимеризации в этот период обусловлен катализитической неэквивалентностью двух форм аддукта: NOR_i и $\text{N}-\text{OM}$,

где R_i — радикал инициатора, $\sim M^\cdot$ — макрорадикал. Это явление будет детально исследовано в дальнейшем. Из уравнения (2) можно определить величины C^* и k_{pacn} . Их значения приведены в табл. 2 и 3. Экспериментально определенные значения k_{pacn} весьма близки к известным из справочных данных [9] и практически совпадают с измеренными из периода индукции. Среднюю величину C^* можно сравнить с результатом, полученным методом линейных анаморфоз по уравнению (1). Для этого параметр $k^*/k_0^{0.5}$ надо разделить на известную из работы [10] величину $(k_p/k_0^{0.5}) \cdot 2^{0.5}$. Величины C^* , рассчитанные по уравнениям (1) и (2) совпадают в пределах ошибки, не превышающей 50% (табл. 3).

Обработка данных табл. 1 и 3 в координатах уравнения Аррениуса позволила получить следующие выражения для параметров C^* и $k^*/k_0^{0.5}$:

$$C^* = 230 \exp \left(\frac{-3200 \pm 800}{RT} \right),$$

$$k^*/\sqrt{k_0} = 300 \exp \left(\frac{-4500 \pm 700}{RT} \right)$$

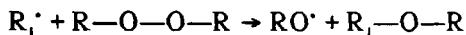
Резюмируя сказанное, можно отметить, что кинетика полимеризации ТФПМ в присутствии ТМПО хорошо описывается кинетической схемой каталитического ингибиования. Для окончательного подтверждения этого предположения мы по программе [11] с использованием найденных констант и их соотношений рассчитали кинетические кривые для опытов, представленных на рис. 2 и протекающих в режиме полного ингибиования. Результаты расчета представлены точками. Можно отметить хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных почти на всем протяжении процесса полимеризации. Для сравнения с теми же кинетическими параметрами был выполнен расчет для обычного ингибитора, расходующегося по ходу процесса. Эти кривые представлены в виде штриховых линий на рис. 2. Можно видеть, что величины v' для обоих случаев совпадают, что вполне естественно, поскольку в обоих случаях в момент окончания периода индукции концентрация вторичного ингибитора практически равна начальной концентрации ТМПО. Но по ходу полимеризации кривые существенно расходятся. В случае расходящегося ингибитора скорость полимеризации вначале растет в полном соответствии с теорией [7] до момента практически полного израсходования ингибитора, и лишь впоследствии начинает падать из-за расхода инициатора. Таким образом, можно отметить, что результаты эксперимента находятся в удовлетворительном соответствии с предположением о вторичном каталитическом ингибиовании.

Существенным аргументом при доказательстве каталитического механизма ингибиования является величина коэффициента вторичного ингибиования, который равен числу радикалов, гибнущих на одной молекуле ингибитора. Величина определяется уравнением [12]

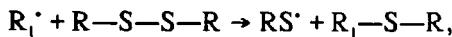
$$\chi = (2W_n/k_{\text{расп}} [X^*]_0) (1 - \exp(-k_{\text{расп}} t)) - (2W_n/[X^*]_0) \int_0^t \gamma^2(t) dt,$$

где t — время эксперимента, γ — коэффициент замедления в интервале $t-t$. Результаты расчета приведены в табл. 2. Можно видеть, что в некоторых опытах χ существенно больше предельной величины, равной двум для молекулярного ингибитора.

Таким образом, мы получили систему кинетических доказательств, свидетельствующих о каталитическом механизме ингибиования радикальной полимеризации ТФПМ стабильным радикалом ТМПО. Открытым, однако, остается вопрос о механизме этого процесса. Наш предположение о том, что катализ определяется совокупностью реакций (I) и (II) основано на аналогиях с известными процессами цепного распада пероксидов [12]



и передачи цепи на дисульфиды [12]



которые являются примерами радикальной передачи цепи с разрывом. Общим для этих механизмов является атака радикала на атом, находящийся вблизи слабой связи: $\begin{array}{c} NO \\ | \\ O-O \\ / \quad \backslash \\ R \end{array}$ в нашем случае, $O-O$ и $S-S$ в случае

приведенных выше реакций. Тем не менее мы считаем, что кинетические данные не могут быть основанием для заключения о механизме той или иной реакции. Можно говорить лишь о том что предложенный механизм не противоречит эксперименту. Для окончательных выводов необходима идентификация продуктов реакции, которая в данном случае представляет

существенные трудности, поскольку продукты катализитического ингибиравания не содержат каких-либо специфических групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдфайн М. Д., Рафиков Э. А., Кожевников Н. В.//Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1671.
2. Гук А. Ф., Цепалов В. Ф., Шувалов В. Ф.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 7. С. 2250.
3. Miura Y., Masuda S., Kinoshita M.//Macromol. Chem. 1972. V. 160. P. 243.
4. Трубников А. В., Гольдфайн М. Д., Стенухович А. Д.//Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 733.
5. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 56.
6. Смирнов Б. Р.//Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 787.
7. Смирнов Б. Р.//Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 877.
8. Смирнов Б. Р., Ильин А. А.//Высокомолек. соед. в печати.
9. Денисов Е. Т.//Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971. С. 51.
10. Ильин А. А., Смирнов Б. Р., Голиков И. В.//Высокомолек. соед. Б. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. № 4. С. 578.
11. Смирнов Б. Р., Пущаева Л. Д.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2021.
12. Нохибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М., 1977. С. 577.

Ярославский политехнический
институт
Институт химической физики Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию 11.11.91

A. A. Il'in, B. R. Smirnov

SECONDARY CATALYTIC INHIBITION OF POLYMERIZATION OF TETRAFLUOROPROPYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF 2,2,6,6-TETRAMETHYLPIPERIDINE-1-OXYL

Summary

In radical polymerization of tetrafluoropropyl methacrylate in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl after the end of induction time the secondary inhibition is observed. This inhibition is shown to proceed following the catalytic mechanism without consumption of the secondary inhibitor with the stoichiometric coefficient of inhibition essentially exceeding two. The kinetic parameters of the process are determined. Catalysis is assumed to be a result of the attack of the adduct of the growing radical and nitroxyl formed during induction time by the second macroradical. The products of recombination of two radicals and the free nitroxyl being capable to terminate the kinetic chain are formed.