

УДК 541(515+64):542.952

ИЗУЧЕНИЕ ВТОРИЧНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

© 1993 г. А. А. Ильин, Б. Р. Смирнов, И. В. Голиков, М. М. Могилевич

Ярославский политехнический институт
150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 25.09.92 г.

Изучена кинетика радикальной полимеризации различных виниловых мономеров, ингибиованная свободными стабильными нитроксильными радикалами. Установлено, что процесс протекает со вторичным ингибированием. Определены кинетические параметры вторичного ингибиования ($k^*/k_0^{0.5}$; k/k_p^* ; коэффициент ингибиования μ). Исследовано влияние типа мономера и строения нитроксильных радикалов на величину вторичного ингибиирования. При полимеризации фторсодержащих метакрилатов показано, что вторичное ингибиование протекает как катализитический процесс.

При полимеризации мономеров винилового ряда в присутствии нитроксильных радикалов протекает вторичное ингибирование [1], которое при полимеризации тетрафторпропилметакрилата (ТФПМ) в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТМПО) реализуется в катализическом цикле [2].

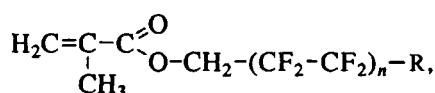
Цель настоящей работы – установление характера связи строения нитроксильных радикалов и мономеров с их поведением в радикальной полимеризации, протекающей со вторичным ингибированием.

2,2,6,6-тетраметил-3-карбомил-пирролин-1-оксил (VI) и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (VII).

Мономеры очищали 5%-ным раствором KOH, промывали водой и сушили прокаленным сульфатом натрия, непосредственно перед полимеризацией перегоняли. Инициатор полимеризации ДАК очищали перекристаллизацией последовательно из этанола, бензола и ацетона [3], нитроксильные радикалы – перекристаллизацией из гептана [4]. Полимеризацию проводили в продутых азотом, запаянных стеклянных ампулах диаметром 2.5 - 3.5 мм, в дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили метилметакрилат (ММА), стирол, олигокарбонатметакрилат (ОКМ-2) и фторсодержащие метакрилаты с концевой группой $-CF_2H$ – тетрафторпропилметакрилат ($n = 1$), октафторамилметакрилат ($n = 2$), додекафторгептилметакрилат ($n = 3$); с группой $-CF_3$ – пентафторпропилметакрилат ($n = 1$), нонафторамилметакрилат ($n = 2$), тридекафторгептилметакрилат ($n = 3$).



где $R = H$ или F .

В качестве нитроксильных радикалов использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил (I), 2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-пиперидин-1-оксил (II), 2,2,6,6-тетраметил-4-ацетиламино-пиперидин-1-оксил (III), 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоиламино-пиперидин-1-оксил (IV), 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилокси-пиперидин-1-оксил (V),

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы нитроксильных радикалов на величину вторичного ингибиирования изучено на примере полимеризации ТФПМ.

Зависимости длительности периода индукции τ от концентрации нитроксильных радикалов ($[X]$) представлены на рис. 1. Значения $2f/\mu$ для выбранного ряда нитроксильных радикалов при полимеризации ТФПМ при 333 К были рассчитаны из уравнения [5]

$$2f/\mu = \frac{[X]_0}{[I]_0 \tau k_{\text{расп}} (1 - \exp(-k_{\text{расп}} \tau))}$$

(μ – стехиометрический коэффициент ингибиования; f – эффективность инициирования; $k_{\text{расп}}$ – константа распада инициатора; $[I]_0$ – начальная концентрация инициатора), а результаты представлены в табл. 1. Расхождение величин $2f/\mu$ вызвано, по всей видимости, различным значением μ для выбранного ряда нитроксильных радикалов.

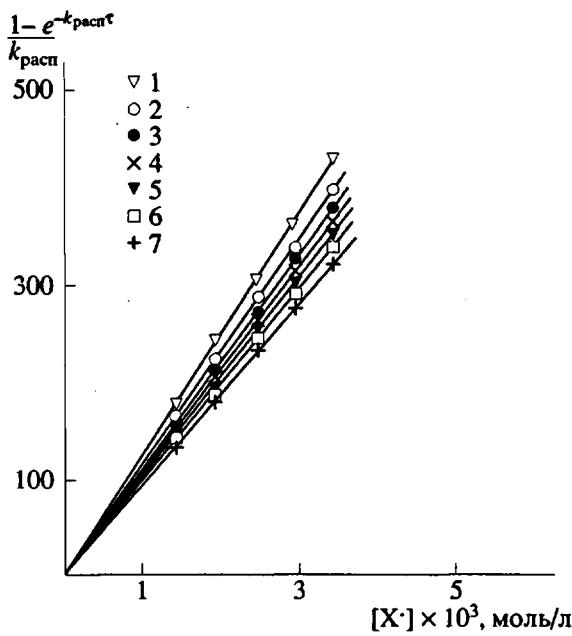


Рис. 1. Зависимость длительности условного периода индукции от концентрации нитроксильного радикала VI (1), IV (2), V (3), VII (4), I (5), II (6) и III (7). $[ДАК] = 10^{-2}$ моль/л. $T = 333$ К.

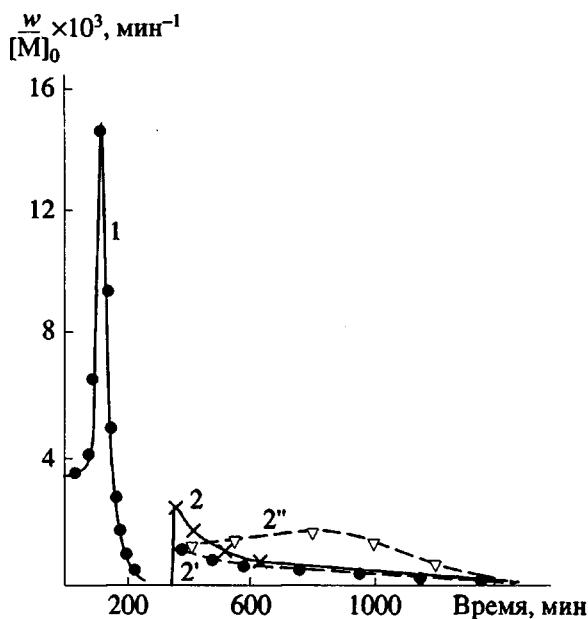
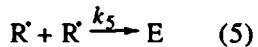
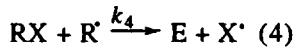
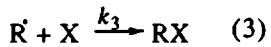
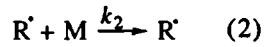
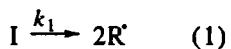


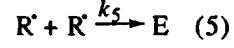
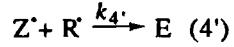
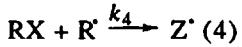
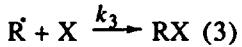
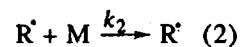
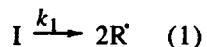
Рис. 2. Кинетика полимеризации ТФПМ при концентрации радикала 10 (1) и 2.5×10^{-3} моль/л (2, 2', 2''). 2 – экспериментальная кривая, 2', 2'' – теоретические кривые, рассчитанные для каталитического (2') и обычного (2'') вторичного ингибирования при следующих значениях элементарных констант: $k_1 = 10^{-5}$ с⁻¹; $k_2 = 700$; $k_3 = 10^5$; $k_4 = 3000$; $k_4' = 10^7$; $k_5 = 10^7$ л моль⁻¹с⁻¹. $T = 333$ К, $[ДАК] = 10^{-2}$ моль/л.

Кинетика полимеризации ТФПМ в присутствии радикалов I показана на рис. 2. Кинетические закономерности полимеризации ТФПМ в присутствии радикалов II – VII аналогичны приведенным для радикала I. Анализируя данные, представленные на рис. 2, можно отметить, что гель-эффект вырождается полностью, и скорость полимеризации от начала и до конца замедлена по сравнению с начальной скоростью ингибионного процесса. Бессспорно, продукты взаимодействия нитроксильных (X') и алкильных (R') радикалов оказывают влияние на процесс полимеризации ТФПМ после окончания периода индукции.

Известно, что радикальная полимеризация в присутствии свободных стабильных радикалов может протекать по каталитическому механизму [7]:



или обычному механизму [1, 6]:



Выяснить, какой механизм вторичного ингибирования реализуется, возможно, если сравнить кинетику полимеризации ТФПМ в присутствии исследованных нитроксильных радикалов (рис. 2) с результатами работы [7], в которой приводятся теоретические кинетические кривые полимеризации ТФПМ, рассчитанные для различных механизмов вторичного ингибирования (каталитического и обычного).

Кинетика полимеризации ТФПМ в присутствии всех исследованных нитроксильных радикалов описывается системой уравнений, выведенных для случая каталитического ингибирования. В частности, для γ справедливо

$$\gamma^{-1} \exp(-k_{\text{расп}} \tau) - \gamma = \frac{k^* [X]_0}{((k_0 k_{\text{расп}} f) [I]_0)^{0.5}},$$

где γ – коэффициент замедления (отношение начальных скоростей полимеризации ингибирован-

ного и неингибиированного процесса); k_0 – константа скорости квадратичного обрыва цепи $R^+ + R'$; k^* – эффективная константа скорости катализитического ингибиравания ($k_x^{-1} + k_y^{-1}$)⁻¹.

Это уравнение хорошо согласуется с кинетическими результатами полимеризации ТФПМ в присутствии нитроксильных радикалов (рис. 3). Величина отсечения анаморфозой на оси ординат близка к нулю, что свидетельствует об отсутствии регенерации цепи на интермедиате с участием катализатора. Наклон анаморфозы позволяет вычислить величину $k^*/k_0^{0.5}$. Эти значения представлены в табл. 1, из которой видно, что наиболее каталитически эффективным является радикал ТМПО без заместителей в *пара*-положении. В связи с тем, что для выбранного ряда нитроксильных радикалов каталитический эффект ингибиравания выражен слабо, в работе не удалось достичь режима полного ингибиравания ($\gamma \leq 0.3$) [8], при котором можно оценить соотношение констант каталитически ингибираванного процесса k^*/k_p , где k_p – константа скорости роста цепи.

В пользу каталитического механизма вторичного ингибиравания свидетельствует также значение стехиометрического коэффициента ингибиравания. Из табл. 1 видно, что μ для выбранного ряда нитроксильных радикалов выше предельной

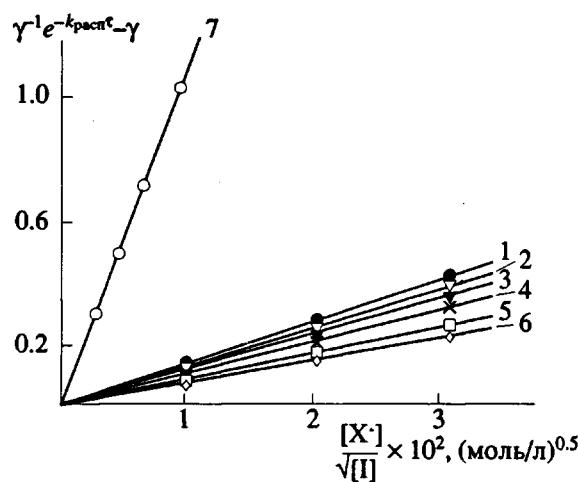


Рис. 3. Зависимость $(\exp(k_{\text{расп}} t)/\gamma) - \gamma$ от $[X]/[I]^{0.5}$ при полимеризации ТФПМ в присутствии нитроксильных радикалов III (1), IV (2), VI (3), V (4), II (5), I (6) и VII (7). $T = 333$ К.

величины, равной двум для молекулярного ингибитора.

Влияние природы мономера на величину вторичного ингибиравания при их полимеризации в присутствии радикала (ТМПО) представлено на рис. 4, из которого видны следующие особенности.

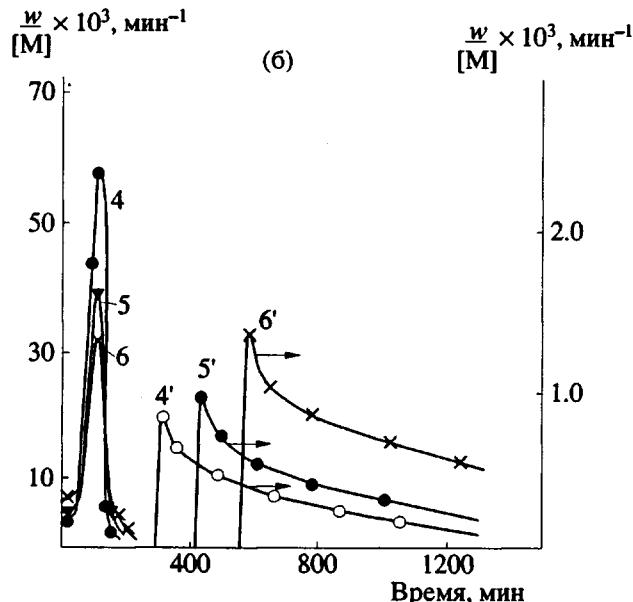
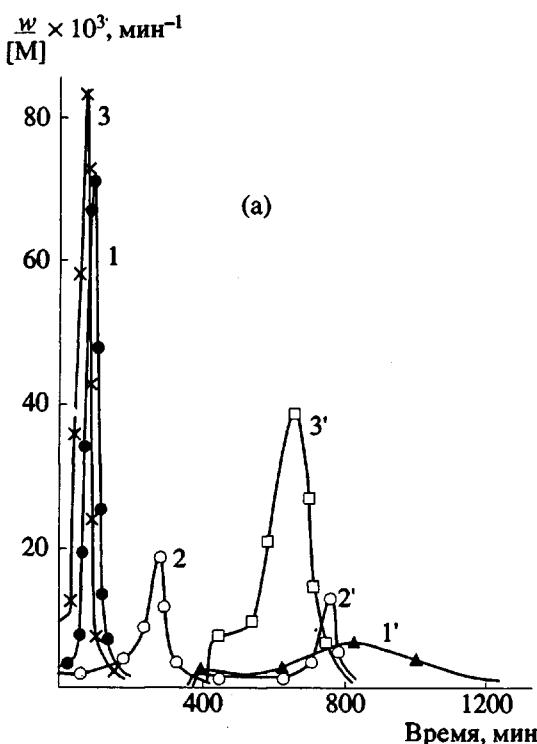


Рис. 4. Кинетика полимеризации виниловых мономеров, инициированной $[ДАК] = 10^{-2}$ моль/л, в присутствии ТМПО. $T = 333$ К. $[ТМПО] = 0$ (1, 2, 3, 4, 5, 6) и 2×10^{-3} моль/л (1', 2', 3', 4', 5', 6'). (а): 1, 1' – MMA; 2, 2' – стирол; 3, 3' – OKM-2; (б) – фторсодержащие метакрилаты с концевой группой $-CF_2H$: 1 (4, 4'); 2 (5, 5') и 3 (6, 6').

1. Для выбранного ряда мономеров полимеризации существует период индукции. Из зависимости периода индукции τ от концентрации ТМПО были определены эффективности инициирования f (табл. 2).

2. Скорость полимеризации после окончания периода индукции $w/[M]$ в присутствии ТМПО всегда ниже, чем без ингибитора. При полимеризации фторсодержащих метакрилатов с концевой группой $-CF_2H$ в присутствии ТМПО достигается режим полного ингибирования ($\gamma < 0.3$).

3. Для фторалкилметакрилатов с концевой группой $-CF_2H$ происходит полное вырождение гель-эффекта. Кинетика полимеризации этих мономеров после периода индукции описывается уравнением, выведенным для случая катализического вторичного ингибирования [7]

$$\ln(w/[M])^* = -\ln k^*/k_p + \ln((w_i)_0/[X]_0) - k_{\text{расп}} t,$$

Таблица 1. Кинетические параметры ингибированной нитроксильными радикалами полимеризации ТФПМ при 333 К

| Ингибитор | $k^*/k_0^{0.5}$, (л моль ⁻¹ с ⁻¹) ^{0.5} | μ | $2f/\mu$ |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------|----------|
| I | 0.05 ± 0.02 | 2.8 ± 0.5 | 0.94 |
| II | 0.07 ± 0.02 | 4.0 ± 0.5 | 1.10 |
| III | 0.09 ± 0.02 | 3.2 ± 0.5 | 0.88 |
| IV | 0.09 ± 0.02 | 3.1 ± 0.5 | 0.80 |
| V | 0.06 ± 0.02 | 2.9 ± 0.5 | 0.84 |
| VI | 0.09 ± 0.02 | 2.8 ± 0.5 | 0.98 |
| VII | 0.26 ± 0.04 | 6.5 ± 0.5 | 0.94 |

Таблица 2. Кинетические параметры ингибированной радикальной полимеризации винильных мономеров $T = 333$ К

| Мономер | f | k^*/k_p | $k^*/k_0^{0.5}$, (л моль ⁻¹ с ⁻¹) ^{0.5} | μ |
|----------------------------------------------|-----------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------|
| MMA | 0.49 ± 0.04 | — | 0.04 ± 0.02 | 1.4 ± 0.5 |
| Стирол | 0.53 ± 0.04 | — | 0.03 ± 0.02 | 1.4 ± 0.5 |
| OKM-2 | 0.30 ± 0.02 | — | 0.06 ± 0.02 | 1.6 ± 0.5 |
| Фторалкилметакрилаты $-CF_2H$ ($n = 1$) | 0.47 ± 0.03 | 1.8 ± 0.2 | 0.26 ± 0.02 | 6.5 ± 0.5 |
| | 0.34 ± 0.02 | 1.6 ± 0.2 | 0.35 ± 0.02 | 8.0 ± 0.5 |
| | 0.23 ± 0.04 | 1.5 ± 0.3 | 0.38 ± 0.02 | 8.2 ± 0.5 |
| $-CF_3$ ($n = 1$) | 0.45 ± 0.02 | — | 0.06 ± 0.02 | 1.6 ± 0.5 |
| | 0.36 ± 0.04 | — | 0.09 ± 0.02 | 2.5 ± 0.5 |
| | 0.26 ± 0.03 | — | 0.14 ± 0.02 | 2.9 ± 0.5 |

где $k_{\text{расп}}$, k_p – константы скорости распада инициатора и роста цепи, k^* – эффективная константа вторичного ингибирования; $[X]_0$ – начальная концентрация ингибитора; w_i – скорость инициирования.

Из аноморфоз $(\gamma^{-1} \exp(-k_{\text{расп}} t) - \gamma) - [X]/[I]^{0.5}$ и $(\ln(w/[M])^* - t)$ были определены величины соотношения констант k^*/k_p , $k^*/k_0^{0.5}$. Эти значения представлены в табл. 2. Там же приведены значения коэффициента ингибирования μ (он равен числу радикалов, гибнущих на одном свободном стабильном радикале) и рассчитаны как

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

где t – время эксперимента [7].

Для фторалкилметакрилатов с концевой группой $-CF_2H$ величина $\mu > 2$ (табл. 2), что является существенным свидетельством в пользу процесса катализического вторичного ингибирования, причем, с увеличением содержания групп $-CF_2$ в молекуле мономера величина $k^*/k_0^{0.5}$ растет. Это позволяет достичь режима полного ингибирования ($\gamma < 0.3$) при меньшем значении $[ТМПО]/f[DАК]$. Замена концевой группы $-CF_2H$ на группу $-CF_3$ резко ослабляет эффект вторичного ингибирования.

Для нефтормированных мономеров не происходит полного вырождения гель-эффекта, и режим полного ингибирования недостижим; вероятнее всего, полимеризация протекает со слабым вторичным ингибированием. В этом предположении рассчитаны значения $k^*/k_0^{0.5}$ и μ , которые оказались на порядок ниже этих же величин для фторалкилметакрилатов с концевой группой $-CF_2H$. Склонность фторсодержащих метакрилатов ко вторичному ингибированию при их полимеризации в присутствии свободных стабильных радикалов, видимо, обусловлена ассоциативной природой мономеров [9].

Таким образом, при полимеризации всех исследованных мономеров в присутствии широкого ряда нитроксильных радикалов наблюдается вторичное ингибирование. При ингибированной полимеризации фторалкилметакрилатов с концевой группой $-CF_2H$ установлено, что вторичное ингибирование протекает как катализический процесс. Судить о механизме вторичного ингибирования при полимеризации других винильных мономеров пока не представляется возможным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдфейн М.Д., Рафиков Э.А., Кожевников Н.В., Трубников А.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1671.
2. Ильин А.А., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 53.
3. Гук А.Ф., Цепалов В.Ф., Шувалов В.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968. № 7. С. 2250.
4. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979. С. 181.
5. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
6. Трубников А.В., Гольдфейн М.Д., Степухович А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 733.
7. Смирнов Б.Р., Ильин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 591.
8. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 787.
9. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Будовская Л.Д., Баклагина Ю.Г., Иванова В.Н., Никонорова Н.А., Ткачева Н.И. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 8. С. 1949.

Study of Secondary Inhibition During Polymerization of Certain Vinyl Monomers in the Presence of Nitroxyl Radicals

A. A. Il'in, B. R. Smirnov, I. V. Golikov, and M. M. Mogilevich

Yaroslavl' Polytechnical Institute, Moskovskii Prospekt 88, Yaroslavl', 150053 Russia

Abstract – The kinetics of radical polymerization of various vinyl monomers inhibited by free stable nitroxyl radicals was studied. It was established that the process proceeds with secondary inhibition. The kinetic parameters of secondary inhibition ($k^*/k_0^{0.5}$, k/k_p^* , and inhibition coefficient μ) were determined. The dependence of the extent of secondary inhibition on the monomer type and the structure of the nitroxyl radical was studied. It was shown that secondary inhibition during polymerization of fluorine-containing methacrylates occurs as a catalytical process.