

УДК 541(64+515):547.321

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ НИЗКО- И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АДДУКТОВ 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИРЕИДИН-1-ОКСИЛА В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

© 1996 г. А. А. Ильин*, [Б. Р. Смирнов] **, И. В. Рыбин*,
И. В. Голиков*, М. М. Могилевич*, В. Б. Но***

* Ярославский государственный технический университет
150023 Ярославль, Московский пр., 88

** Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117913 Москва, ул. Косыгина, 4

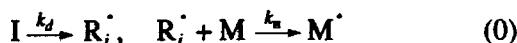
*** Пермский филиал Государственного института прикладной химии
614034 Пермь, ул. Воронежская, 41

Поступила в редакцию 20.07.95 г.

Проведено исследование кинетики полимеризации тетрафторпропилметакрилата, инициированной ДАК, в присутствии иминоксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Установлено, что наблюдающееся кинетическое отклонение после окончания периода индукции от закономерностей каталитического вторичного ингибиования вызвано каталитической неэквивалентностью низко- и высокомолекулярных аддуктов иминоксильного радикала, причем каталитическая эффективность высокомолекулярного аддукта выше.

Установлено, что в radicalной полимеризации тетрафторпропилметакрилата (ТФПМ) и других фторалкилметакрилатов в присутствии ингибитора – стабильного свободного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТМПО) после окончания индукционного периода наблюдается вторичное ингибиование, кинетические особенности которого удалось интерпретировать в предположении о каталитическом механизме такого ингибиования [1, 2]. Кинетика полимеризации описывается следующей схемой:

Инициирование



Рост цепи



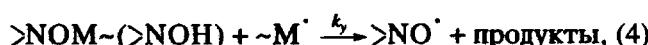
Обрыв цепи



Гибель >NO^{\cdot}



Регенерация >NO^{\cdot}



где I, M, >NOM~ , >NOH – молекулы инициатора, мономера, аддукта и гидроксиламина; R_i^{\cdot} , $\sim M^{\cdot}$ – инициирующий радикал и макрорадикал.

Однако сразу после окончания периода индукции наблюдается относительно кратковременное резкое увеличение скорости полимеризации (рис. 1), которое не описывается приведенной кинетической схемой.

Каталитический цикл, как полагают [3], включает реакцию (3) рекомбинации (диспропорционирования) макрорадикала $\sim M^{\cdot}$ и свободного стабильного радикала >NO^{\cdot} с обрывом полимерной цепи и образованием аддукта >NOM~ (гидроксиламина >NOH) и реакцию (4) обрыва еще одной полимерной цепи при взаимодействии аддукта (гидроксиламина) с макрорадикалом с регенерацией свободного стабильного радикала >NO^{\cdot} . В каталитическом цикле иминоксильный радикал выступает как катализатор реакции (2) обрыва цепи.

Цель настоящей работы – изучение механизма кинетического эффекта, который наблюдается при проведении radicalной полимеризации фторалкилметакрилатов в режиме каталитического вторичного ингибиования, а именно резкого увеличения скорости полимеризации сразу после окончания индукционного периода.

Мономер ТФПМ очищали 5%-ным раствором KOH, промывали водой и сушили прокаленным сульфатом натрия, непосредственно перед полимеризацией перегоняли при 58°C и давлении 10 мм рт. ст. Очищенный ТФПМ имел $n_d^{20} = 1.3805$, $\rho^{20} = 1.265 \text{ г/см}^3$. Инициатор полимеризации ДАК очищали перекристаллизацией последовательно из этанола, бензола и ацетона [4], ТМПО – перекристаллизацией из гептана [5]. Низкомолекулярный аддукт $>\text{NOR}_i$ синтезировали в среде гептана в инертной атмосфере при 333 К [6]. Полимеризацию проводили в продутых азотом, запаянных стеклянных ампулах диаметром 2.5–3.5 мм, в дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-4. Кинетические кривые полимеризации ТФПМ получены в режиме полного ингибирования [7]. Кинетические результаты обрабатывали с привлечением основного уравнения катализитически ингибированной полимеризации [3]

$$(w/[M])^* = \frac{1}{2}(k_p/k^*) \times \\ \times (w_n)_0 / [\text{NO}^\cdot]_0 \exp(-k_d t), \quad (1)$$

где $(w/[M])^*$ – приведенная скорость ингибированной полимеризации; k_p и k_d – константы скорости роста цепи и распада инициатора; k^* – эффективная константа вторичного ингибирования; $(w_n)_0$ – начальная скорость инициирования; $[\text{NO}^\cdot]_0$ – начальная концентрация ингибитора; t – текущее время полимеризации.

Логарифмические анаморфозы уравнения скорости катализитически ингибированной полимеризации линейны; лишь во время полимеризации Δt сразу после окончания периода индукции наблюдается резкое ускорение полимеризации (рис. 1). Это отклонение, как предполагают [1], обусловлено катализитической неэквивалентностью низкомолекулярного $>\text{NOR}_i$ и высокомолекулярного $>\text{NOM}_\sim$ аддуктов. Проанализируем ход катализитически ингибированной полимеризации ТФПМ с учетом образования двух различных аддуктов.

В индукционный период, когда реакция роста цепи фактически подавлена, ингибитор расходуется почти полностью по реакции



со скоростью инициирования w_n за время, практически равное длительности индукционного периода τ . Образующийся низкомолекулярный аддукт $>\text{NOR}_i$ в это время не расходуется по реакции вторичного ингибирования

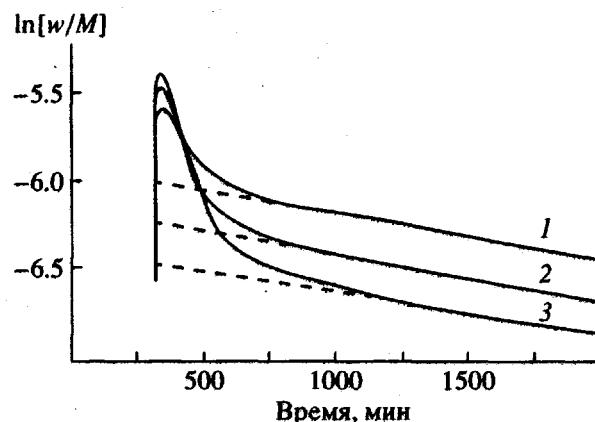
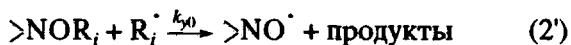


Рис. 1. Логарифмические анаморфозы уравнения (1) при ингибированной полимеризации ТФПМ радикалами ТМПО (2×10^{-3} моль/л) с добавками низкомолекулярного аддукта при концентрации $[>\text{NOR}_i] = 0$ (1), 5×10^{-3} (2) и 10^{-2} моль/л (3); [ДАК] = 10^{-2} моль/л; $T = 60^\circ\text{C}$.

из-за конкуренции со стороны первичного ингибирования ($k_{y1} \gg k_{y0}$) [1]. В момент окончания периода индукции в системе присутствует лишь одна форма вторичного ингибитора – низкомолекулярный аддукт $>\text{NOR}_i$.

Уравнение скорости катализитически ингибированной полимеризации выведено в предположении, что в каталитическом цикле участвуют только полимерные радикалы $\sim M^\cdot$, а вторичное ингибирование осуществляется полимерным аддуктом $>\text{NOM}_\sim$ (схема). Такая ситуация действительно реализуется по окончании кинетического возмущения с момента $t = \tau + \Delta t$, когда анаморфозы уравнения скорости полимеризации становятся линейными. Это дает основание трактовать участок Δt как период полимеризации ТФПМ, когда вторичное ингибирование осуществляется двумя формами аддукта:

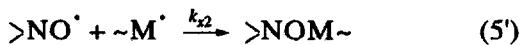
низкомолекулярной



и высокомолекулярной



с постепенным установлением квазистационарной концентрации высокомолекулярной формы



и исчерпанием низкомолекулярной формы (реакции (2'), (3')). Катализитическая неэквивалентность $>\text{NOR}_i$ и $>\text{NOM}_\sim$ ($k_{y1} \neq k_{y2}$) будет проявляться как кинетическое возмущение в координатах $\ln(w/[M])^* - t$.

Соотношение кинетических констант полимеризации ТФПМ ингибиранной ТМПО

T, K	$k_p/k_0^{0.5}$ (л/моль с) $^{0.5}$	$k_\tau^*/k_0^{0.5}$ (л/моль с) $^{0.5}$	$k_{\tau+\Delta t}^*/k_p$	k_τ^*/k_p	$k_{\tau+\Delta t}^*/k_\tau^*$
333	0.24	0.26 ± 0.04	1.5 ± 0.1	1.1	1.3
343	0.28	0.42 ± 0.04	1.9 ± 0.1	1.5	1.3
353	0.35	0.44 ± 0.06	2.2 ± 0.2	1.3	1.7

Это заключение можно проверить экспериментально, целенаправленно изменения концентрацию $>\text{NOR}_i$ или $>\text{NOM}$ в полимеризующейся системе, а также сравнивая величины эффективных констант вторичного ингибирирования k^* в

момент времени τ (сразу после окончания индукционного периода) и через $\tau + \Delta t$ (после окончания периода кинетического возмущения). В первом случае возможно определить величину $k^*/k_0^{0.5}$, а во втором — k^*/k_p [1]. Проведенный кинетический анализ показал, что $k_\tau^* = (k_{x2}^{-1} + k_{y1}^{-1})^{-1}$, а $k_{\tau+\Delta t}^* = (k_{x2}^{-1} + k_{y2}^{-1})^{-1}$. Следовательно, эффективные константы вторичного ингибирирования k_τ^* и $k_{\tau+\Delta t}^*$ не идентичны, они характеризуют катализическую эффективность соответственно низкомолекулярного и высокомолекулярного аддукта.

В эксперименте увеличение $[>\text{NOR}_i]$ в ТФПМ путем введения низкомолекулярного аддукта в мономер перед полимеризацией при постоянном соотношении [ДАК] : [ТМПО] приводит к росту скачка скорости ингибирированной полимеризации сразу после окончания индукционного периода (рис. 1). Напротив, прогрессирующее снижение $[>\text{NOR}_i]$ за счет уменьшения [ДАК] при постоянном соотношении [ДАК] : [ТМПО] уменьшает величину ускорения полимеризации вплоть до почти полного исчезновения этого эффекта (рис. 2).

На рис. 3 приведена зависимость величины $k_{\tau+\Delta t}^*/k_p$, определенной из уравнения (1), от концентрации инициатора при $[\text{ДАК}] : [\text{ТМПО}] = \text{const}$ (кривая 1). Уравнение (1), выведенное для режима полного ингибирирования ($\gamma \leq 0.3$ [7]), позволяет определить отношение $k_{\tau+\Delta t}^*/k_p$ только в случае линейности анаморфозы $\ln(w/[M]) - t$ [3]. Это условие выполняется при достаточно низких концентрациях [ДАК] и [ТМПО] (рис. 2). Однако при этом возрастает величина коэффициента замедления γ и наступает момент, когда применение уравнения (1) невозможно ($\gamma > 0.3$). Поэтому, чтобы найти истинное значение $k_{\tau+\Delta t}^*/k_p$, был применен следующий прием. На экспериментально определенной зависимости γ от [ДАК] (рис. 3, кривая 2) находят точку пересечения с прямой $\gamma = 0.3$ и устанавливают пороговую концентрацию инициатора $[\text{ДАК}]_{\gamma=0.3}$, когда в области $[\text{ДАК}] \geq [\text{ДАК}]_{\gamma=0.3}$ выполняется режим полного ингибирирования. Значение $k_{\tau+\Delta t}^*/k_p$ необходимо определять не как среднестатистическое [1], а в точке

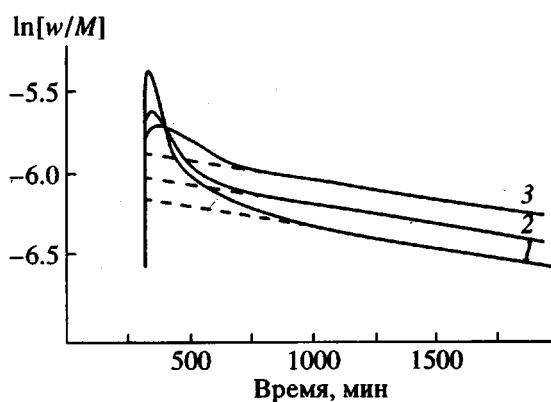


Рис. 2. Логарифмические анаморфозы уравнения (1) при ингибирированной полимеризации ТФПМ радикалами ТМПО при $[\text{ДАК}] : [\text{ТМПО}] = \text{const}$; $T = 60^\circ\text{C}$; 1 — $[\text{ДАК}] = 1.5 \times 10^{-2}$, $[\text{ТМПО}] = 3 \times 10^{-3}$ моль/л; 2 — $[\text{ДАК}] = 1.0 \times 10^{-2}$, $[\text{ТМПО}] = 2 \times 10^{-3}$ моль/л; 3 — $[\text{ДАК}] = 0.5 \times 10^{-2}$, $[\text{ТМПО}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

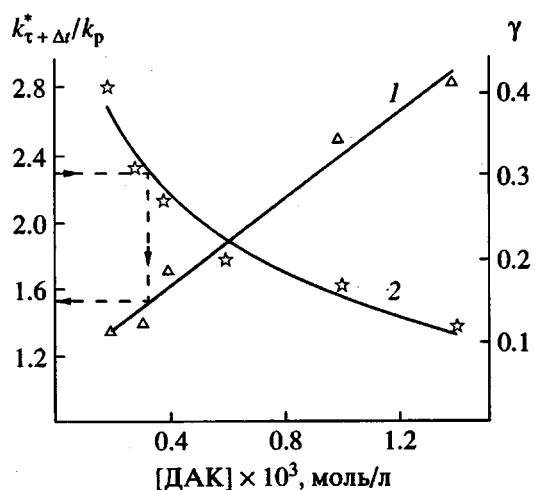


Рис. 3. Зависимости соотношения $k_{\tau+\Delta t}^*/k_p$ (1) и коэффициента ингибирирования γ (2) от концентрации инициатора, при $[\text{ДАК}] : [\text{ТМПО}] = \text{const}$; 60°C . Пояснения в тексте.

$[\text{ДАК}] = [\text{ДАК}]_{\gamma=0.3}$, как это показано на рис. 3. Рассчитанные таким образом величины $k_{\tau+\Delta t}^*/k_p$ при разных температурах представлены в таблице. Там же приведены соотношения $k_{\tau}^*/k_0^{0.5}$ и $k_p/k_0^{0.5}$, определенные ранее в работах [1, 8]. Величина k_{τ}^*/k_p рассчитана через отношение констант $(k_{\tau}^*/k_0^{0.5})/(k_p/k_0^{0.5})$. Как видим, значения k_{τ}^* и $k_{\tau+\Delta t}^*$, являющиеся показателями каталитической эффективности соответственно низкомолекулярного и высокомолекулярного аддуктов, действительно различны.

Таким образом, каталитический механизм вторично ингибираванной радикальной полимеризации фторалкилметакрилатов в присутствии стабильных иминоксильных радикалов, дополненный реакциями (1')–(5'), полностью описывает все кинетические особенности процесса с учетом каталитической неэквивалентности низко- и высокомолекулярных аддуктов стабильных радикалов, которые образуются при взаимодействии этих радикалов соответственно с радикалами

инициатора и радикалами – носителями полимерной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.А., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 53.
2. Ильин А.А., Смирнов Б.Р., Голиков И.В., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 597.
3. Смирнов Б.Р., Ильин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 591.
4. Гук А.Ф., Цепалов В.Ф., Шувалов В.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 11. С. 2250.
5. Розанцев Э.Г., Шолли В.Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979. С. 181.
6. Трубников А.В., Гольдфейн М.Д., Степухович А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 733.
7. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 877.
8. Ильин А.А., Смирнов Б.Р., Голиков И.В., Могилевич М.М. // Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. технология. Иваново, 1992. Вып. 8. С. 105.

Catalytic Inequivalence of Low- and High-Molecular-Mass Adducts of 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy in Radical Polymerization of Fluoroalkyl Methacrylates

A. A. Il'in*, B. R. Smirnov**†, N. V. Rybin*, I. V. Golikov*, M. M. Mogilevich*, and V. B. No***

* Yaroslavl' State Technical University
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl', 150023 Russia

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, Moscow, 117913 Russia

*** Perm' branch of the State Institute of Applied Chemistry
ul. Voronezhskaya 41, Perm', 614034 Russia

Abstract—The kinetics of AIBN-initiated polymerization of terafluoropropyl methacrylate in the presence of iminoxyl radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy. Deviations of the kinetics from that of catalytic secondary inhibition that are observed after the elapse of induction period are caused by inequivalence of low- and high-molecular-mass adducts of the iminoxyl radical, the catalytic activity of the high-molecular-mass adduct being stronger.