

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1999, том 41, № 3, с. 389–398

### СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(127+64):547.538.141

#### КИНЕТИКА ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ НИТРОКСИЛАМИ

© 1999 г. М. Ю. Заремский, Ю. И. Стояченко, А. В. Плуталова, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 09.04.98 г.

Принята в печать 17.09.98 г.

Методами калориметрии и ЭПР исследована кинетика радикальной псевдоживой полимеризации стирола в условиях обратимого ингибиования радикалами 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила (ТЕМПО) при 120°C. Показано, что начиная с некоторого момента времени, полимеризация протекает с практически постоянной скоростью на фоне почти не меняющейся концентрации свободных радикалов ТЕМПО (стационарная область). Скорость полимеризации в стационарной области слабо зависит от условий реакции. В начальный короткий период времени скорость полимеризации может как возрастать, так и снижаться, что определяется исходной концентрацией ТЕМПО, мольным соотношением инициатор : ТЕМПО и другими факторами. Определены значение константы равновесной диссоциации концевой связи ПС-ТЕМПО и оптимальные условия осуществления полимеризации по псевдоживому механизму.

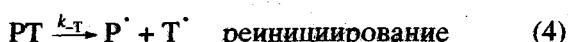
#### ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей псевдоживой радикальной полимеризации стирола в условиях обратимого ингибиования нитроксилами (в англоязычной литературе – nitroxide-mediated polymerization) находится в центре внимания исследователей в течение последних пяти лет. Этот интерес обусловлен возможностью получения ПС с контролируемой ММ с низким коэффициентом полидисперсности (<1.1).

Общую схему псевдоживой полимеризации мономера M в присутствии нитроксила T<sup>·</sup>, впервые теоретически предложенную в работах Смирнова и Moad [1, 2], можно представить следующим образом<sup>1</sup>:



<sup>1</sup> Данная схема включает лишь основные реакции, помимо которых, естественно, протекают и другие – бимолекулярный обрыв, спонтанное инициирование полимеризации стирола, деструкция T, передача цепи и т.п.



В отличие от обычного ингибиования обрывом цепи (3) на нитроксильных радикалах при высокой температуре (выше 110°C) становится обратимым и протекает реакция (4), наличие которой и обуславливает псевдоживой механизм роста цепи.

В зависимости от способов инициирования (1) псевдоживую полимеризацию в условиях обратимого ингибиования можно разделить на два основных типа.

I. Системы, в которых источником активных радикалов являются алcoxамины (или, что то же самое, аддукты RT радикала R<sup>·</sup> с нитроксилем T<sup>·</sup>)



либо полимерные аддукты PT (4).

II. Системы, в которых источником радикалов служат обычные радикальные инициаторы, например ДАК или пероксид бензоила, но при этом

в полимеризационную систему вводят избыток нитроксила  $T^{\cdot}$  (типичное соотношение  $T^{\cdot} : I = 1.2-1.3$ )<sup>2</sup>. В последнем случае возможны два варианта: а) предварительно при относительно низкой температуре ( $95^{\circ}\text{C}$ ) проводят полное разложение инициатора; при этом образуются низкомолекулярные (RT) или олигомерные (PT) аддукты; затем в той же системе повышают температуру ( $>110^{\circ}\text{C}$ ) и осуществляют полимеризацию, инициированную аддуктами (этот режим аналогичен I); б) полимеризацию с самого начала проводят при высокой температуре.

Принципиальное отличие систем I и II заключается в том, что в первом случае в начальный момент времени соблюдается строгая эквивалентность между активными радикалами  $R^{\cdot}$  или  $P^{\cdot}$  и нитроксилем  $T^{\cdot}$ , во втором – берется избыток нитроксила  $T^{\cdot}$ . Впоследствии в обоих случаях полимеризация протекает на фоне концентрации  $T^{\cdot}$ , на несколько порядков превышающей стационарную концентрацию активных радикалов.

Во всех системах реализуются общие закономерности псевдоживой полимеризации – значение  $M_n$  полистирола определяется соотношением концентраций мономера и инициатора и линейно растет с конверсией. Однако коэффициент полидисперсности, хотя и остается низким во всех случаях, зависит от типа системы и условий реакции.

Наиболее подробно была исследована кинетика и механизм полимеризации стирола в самом простом случае для систем типа I, в присутствии низко- и высокомолекулярных аддуктов (RT и PT) с радикалами 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила (ТЕМПО) в серии работ Fukuda [3–9], Matyjaszewski [10, 11] и Catala [12, 13]. В этих работах было показано, что полимеризация практически с самого начала протекает в стационарном режиме. Определенные значения константы равновесия обратимого обрыва цепи  $k_T/k_{\cdot T}$  на радикалах ТЕМПО и константы диссоциации  $k_{\cdot T}$  аддукта RT позволили достаточно хорошо описать кинетические кривые полимеризации и формирование ММР.

Напротив, в работах Georges [14–19], посвященных исследованию полимеризации в системе типа II, при инициировании пероксидом бензоила в присутствии ТЕМПО, показано, что реакция протекает в нестационарном режиме, по крайней мере в первые 6 ч. Однако подробного исследования кинетики полимеризации во всей области конверсии не проводилось.

В настоящей работе изучена кинетика радикальной полимеризации стирола в условиях обратимого ингибирования во всем интервале степеней превра-

щения с целью установления оптимальных условий реализации псевдоживого механизма процесса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол и пероксид бензоила очищали по стандартной методике, ТЕМПО фирмы "Sigma" дополнительной очистке не подвергали.

Перед проведением полимеризации реакционную смесь дегазировали в вакууме методом замораживания–размораживания до остаточного давления 0.01 мм рт. ст.

Кинетику полимеризации изучали с помощью изотермической калориметрии на микрокалориметре ДАК-1-1А при  $120^{\circ}\text{C}$ . В расчетах принимали значение теплоты полимеризации стирола 69.0 кДж/моль [20]. Контроль за конверсией стирола осуществляли также гравиметрически.

Изменение концентрации ТЕМПО в реакционной системе определяли методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1307. Измерения проводили как при температуре реакции в резонаторе спектрометра, так и при комнатной температуре, вынимая образец через определенные промежутки времени из глицериновой бани. Расхождение измерений в обоих случаях не превышало 20%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [21] мы показали, что на кинетических кривых полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила и ТЕМПО четко выделяются два участка: короткий нестационарный (начальный) и основной – стационарный. Ниже мы подробно остановимся на влиянии различных факторов на кинетические особенности полимеризации на обоих участках.

### Влияние соотношения концентраций инициатор : ТЕМПО на кинетику полимеризации

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации при изменении мольного соотношения ТЕМПО : пероксид бензоила от 1.15 : 1 до 1.54 : 1 при постоянной концентрации пероксида бензоила в реакционной смеси. Видно, что в течение первых 2–3 ч приведенная (отнесенная к текущей концентрации мономера) скорость реакции существенно меняется, а затем становится практически постоянной вплоть до глубоких конверсий. Вид начального участка зависит от соотношения ТЕМПО : пероксид бензоила. При соотношении ТЕМПО : пероксид бензоила  $\leq 1.35$  полимеризация протекает с высокой начальной скоростью, многократно превышающей стационарную; чем меньше указанное соотношение, тем выше начальная скорость. При соотношении ТЕМПО : пероксид бензоила = 1.54, наоборот, реакция вначале протекает

<sup>2</sup> Термин "обратимое ингибирование", строго говоря, применим лишь для этого класса систем.

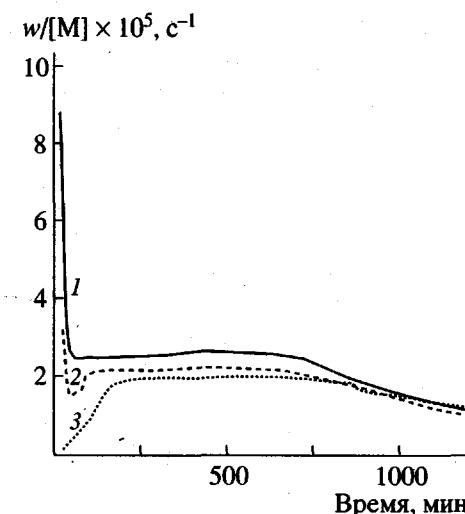


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной пероксидом бензоила, в присутствии ТЕМПО при 120°C. [Пероксид бензоила] =  $5.2 \times 10^{-3}$  моль/л, [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.15 (1), 1.35 (2) и 1.54 (3).

с низкой скоростью, затем ее скорость увеличивается до стационарного значения. Общее время выхода на стационарное значение скорости возрастает с увеличением соотношения ТЕМПО : пероксид бензоила и достигает 3 ч для системы с ТЕМПО : пероксид бензоила = 154. На стационарном участке чем выше соотношение ТЕМПО : пероксид бензоила, тем меньше скорость полимеризации.

На кривых изменения во времени концентрации ТЕМПО (рис. 2) также можно выделить характерные участки. В течение первых 10–15 мин концентрация ТЕМПО быстро уменьшается, что естественно связать с расходом ТЕМПО на взаимодействие с радикалами инициатора и олигомерными радикалами роста, образовавшимися в системе при быстром распаде пероксида бензоила. Через 2–3 ч после начала реакции концентрация ТЕМПО становится практически постоянной или уменьшается незначительно. Абсолютная величина концентрации ТЕМПО на этом участке тем больше, чем больше его исходная концентрация  $T_0$ . В промежутке между этими участками может происходить как увеличение, так и снижение концентрации ТЕМПО, которое зависит от исходного соотношения  $T_0 : I_0$  в реакционной смеси. Причина этого будет рассмотрена ниже. Здесь же отметим, что в каждой системе изменение концентрации ТЕМПО противоположно изменению скорости полимеризации (ср. рис. 1 и 2).

#### Влияние концентрации ТЕМПО на кинетику полимеризации

Влияние концентрации ТЕМПО на кинетику полимеризации было изучено при соотношении

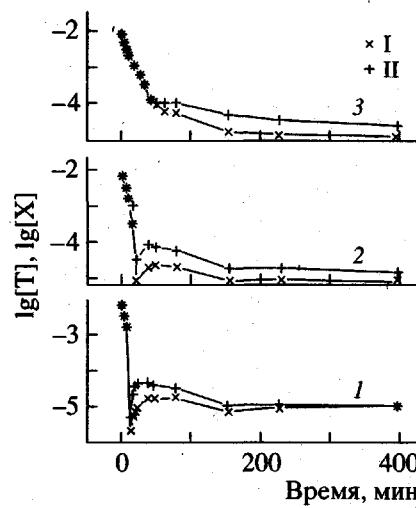


Рис. 2. Изменение концентрации ТЕМПО (I) и суммарной концентрации нитроксильных радикалов (II) в ходе полимеризации. [Пероксид бензоила] =  $5.2 \times 10^{-3}$  моль/л, [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.15 (1), 1.35 (2) и 1.54 (3).

$T_0 : I_0$ , равном 1.2 : 1 (типичном для реализации псевдоживой полимеризации). Независимо от концентрации ТЕМПО качественные закономерности полимеризации сохраняются: на всех кинетических кривых полимеризации (рис. 3) и расхода ТЕМПО (рис. 4) отмечаются два участка. На начальном участке полимеризация может протекать

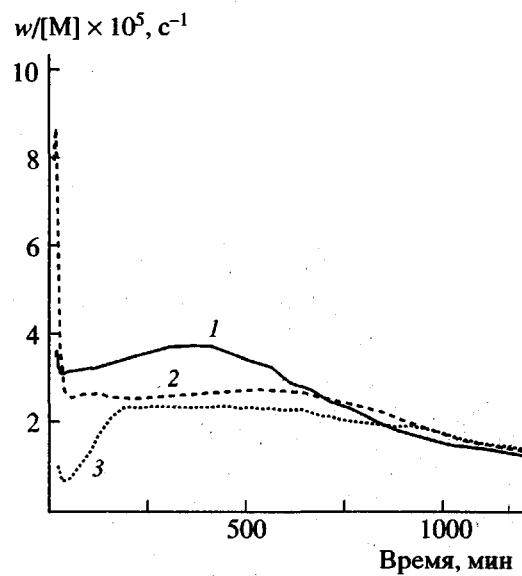
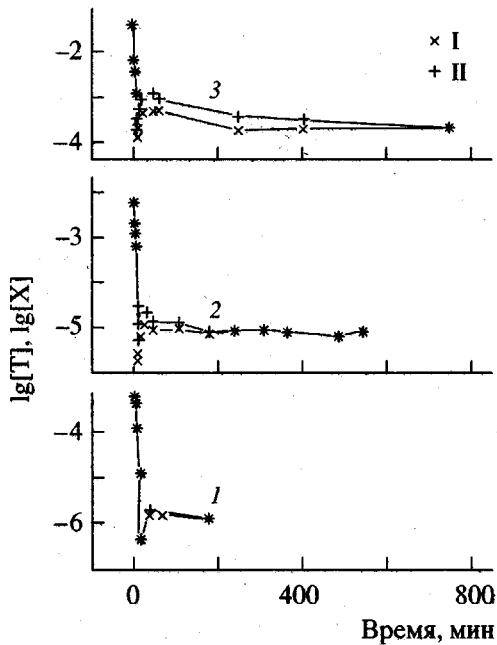
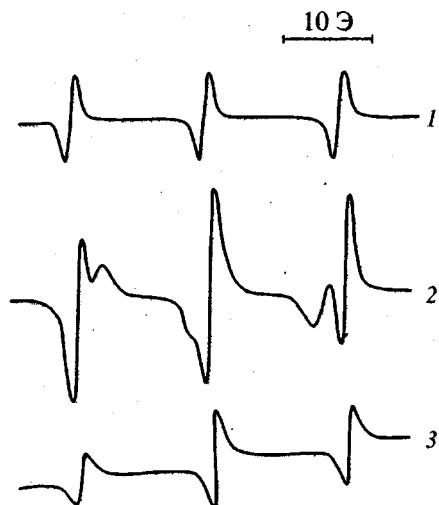


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной пероксидом бензоила, в присутствии ТЕМПО при 120°C. [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.2, [ТЕМПО] =  $6.0 \times 10^{-4}$  (1),  $6.0 \times 10^{-3}$  (2) и  $3.6 \times 10^{-2}$  моль/л (3).



**Рис. 4.** Изменение концентрации ТЕМПО (I) и суммарной концентрации нитроксилов (II) в ходе полимеризации. [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.2,  $T_0 = 6.0 \times 10^{-4}$  (1),  $6.0 \times 10^{-3}$  (2) и  $3.6 \times 10^{-2}$  моль/л (3).



**Рис. 5.** Трансформация спектра ЭПР-системы в ходе полимеризации. Время реакции 2 (1), 20 (2) и 400 мин (3),  $T_0 = 6.0 \times 10^{-3}$  моль/л.

как с ускорением (при высоких  $T_0$ ), так и с замедлением (при низких  $T_0$ ). На стационарном участке скорость полимеризации слабо зависит от  $T_0$ , порядок реакции по  $T_0$  близок к -0.05.

Из кривых расхода ТЕМПО видно, что при всех  $T_0$  происходит быстрое падение концентрации ТЕМПО на 2.5–3 порядка в начале реакции и

постепенная стабилизация концентрации через 2–3 ч. Величина стационарной концентрации ТЕМПО  $T_{\text{ст}}$  возрастает с увеличением исходной  $T_0$ .

Ранее [22] методом ЭПР нами было обнаружено, что в системе стирол–пероксид бензоила–ТЕМПО на промежуточных конверсиях на фоне обычного спектра ЭПР появляется новый спектр, принадлежащий нитроксили неизвестной природы. Тот же факт был отмечен и Fukuda [4, 6] при полимеризации стирола, инициированной аддуктом ПС–ТЕМПО.

На рис. 5 представлена типичная эволюция спектра ЭПР в ходе полимеризации. Видно, что сигнал дополнительного нитроксила имеет более широкие линии и меньшую величину константы расщепления  $a_N = 13.6$  Г (для ТЕМПО 15.6 Г). Такое значительное изменение параметров спектра ЭПР нитроксила свидетельствует о существенном изменении природы заместителей при группе  $>\text{N}-\text{O}^+$ . Заметное уменьшение константы расщепления с одновременным уширением линий спектра могло бы возникнуть, например, при появлении фенильного заместителя ( $a_N = 12.1$ – $13.5$  Г [23]). На возможность такой структуры указывает также тот факт, что дополнительный нитроксил возникает в том случае, когда в качестве мономера используется стирол. Конкретный химический механизм образования дополнительного нитроксила и его роль в процессе полимеризации требует специального исследования.

Путем графического разделения сигналов были рассчитаны концентрации основного и дополнительного нитроксилов. Как видно из рис. 2 и рис. 4, во всех изученных системах новый сигнал ЭПР появляется в точке минимума на кривых расхода ТЕМПО; дальнейшая его судьба зависит от условий процесса. Общим правилом является то, что чем выше  $T_0$  и соотношение  $T_0 : I_0$ , тем больше его концентрация и время существования в системе. К концу процесса полимеризации дополнительный нитроксил исчезает во всех изученных системах.

#### Влияние режима процесса на кинетику полимеризации

Как уже отмечалось, существует два режима проведения полимеризации в условиях обратимого ингибирирования: режим IIa с предварительным прогреванием системы при 95°C и режим IIb без предварительного прогревания. Как было показано в работе [14], при предварительном прогревании системы в течение 3.5 ч происходит полное разложение пероксида бензоила с образованием

низкомолекулярных аддуктов, но их распада и, следовательно, полимеризации не происходит.

Мы провели сопоставление кинетики полимеризации в обоих режимах для системы с  $T_0 = 6 \times 10^{-3}$  моль/л. Как видно из рис. 6, при предварительном прогревании системы происходит снижение концентрации ТЕМПО до  $9 \times 10^{-5}$  моль/л. Эта величина на ~1 порядок выше  $T_{cr}$  при полимеризации в тех же условиях. Время достижения  $T_{cr}$  и само значение  $T_{cr}$  в обеих системах совпадают с точностью до ошибки эксперимента. Однако в режиме IIb прежде, чем выйти на стационарное состояние, концентрация ТЕМПО проходит через минимум, тогда как в режиме Ia концентрация нитроксила плавно снижается от начального до  $T_{cr}$ .

Естественно было ожидать, что такое различие в поведении ТЕМПО окажет влияние на скорость полимеризации. Как видно из рис. 7, в системе с предварительным прогреванием в начале реакции постепенно возрастает скорость до стационарного значения. В системе без прогревания, наоборот, резко снижается. Степень превращения мономера за это время составляет в первом случае 6%, а во втором – 15%.

Таким образом, вклад нестационарного участка в общую конверсию мономера в случае IIb заметно больше, чем в случае Ia. Именно этим и можно объяснить отмеченный в ряде работ (работа [24] и литература в ней) тот факт, что полидисперсность ПС, полученного при полимеризации с предварительным прогреванием ниже, чем в системах без прогревания.

Все описанные выше закономерности относились к полимеризации стирола в массе. Можно было предположить, что при полимеризации в растворе растворитель будет влиять на кинетику реакции.

Для проверки данного предположения была исследована кинетика полимеризации стирола в бензоле, циклогексане, ацетонитриле и этилацетате (1 : 1 по объему) – растворителях, различающихся как полярностью, так и сродством к ПС. Оказалось, что природа растворителя не влияет на вид кинетических кривых. При этом значение стационарной скорости слабо зависит от типа растворителя и практически совпадает для всех систем при продолжительности реакции свыше 25 ч. Стационарная скорость полимеризации в растворе примерно вдвое ниже скорости полимеризации в массе, как и следовало ожидать для реакции первого порядка по мономеру.

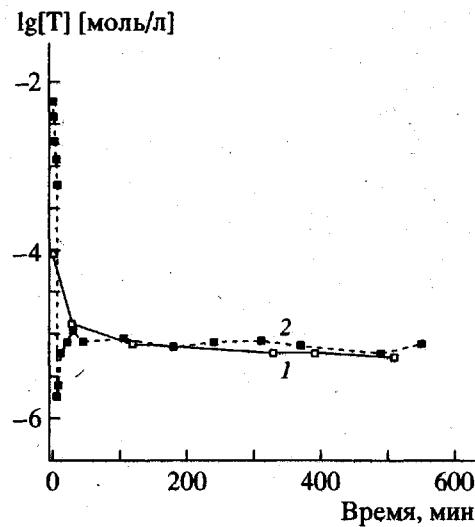


Рис. 6. Изменение концентрации ТЕМПО в ходе полимеризации в системе с предварительным прогреванием в течение 3.5 ч при 95°C (1) и без прогревания (2). [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.2,  $T_0 = 6.0 \times 10^{-3}$  моль/л.

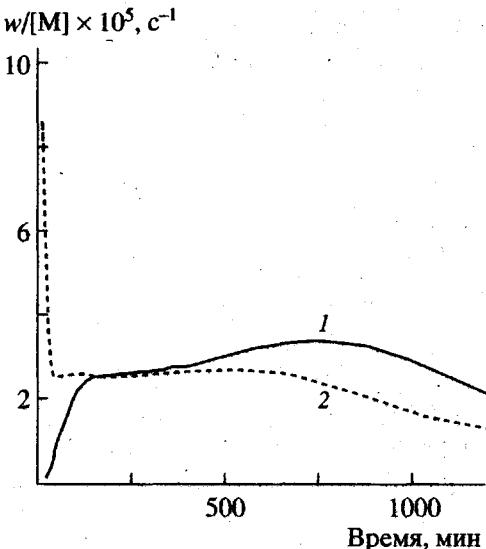


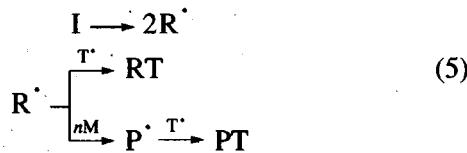
Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации в системе с предварительным прогреванием в течение 3.5 ч при 95°C (1) и без прогревания (2). [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.2,  $T_0 = 6.0 \times 10^{-3}$  моль/л.

#### Механизм полимеризации и константа равновесия

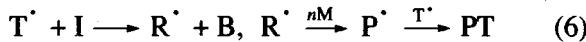
Главной особенностью, которая отличает псевдоживую полимеризацию, инициированную пероксидом бензоила в присутствии свободных нитроксилов, от полимеризации, инициированной

алкоксиаминами, является наличие нестационарного участка на кинетической кривой.

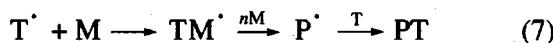
В начальный короткий период времени (8–13 мин) происходит быстрый расход нитроксилов, главным образом по реакции захвата активных радикалов, образовавшихся при распаде пероксида бензоила:



Однако кроме этого расход нитроксилов возможен и по другим реакциям: при индуцированном распаде пероксида бензоила под действием нитроксила [16, 25]



(B – продукт нерадикальной природы); при присоединении ТЕМПО по двойной связи стирола [26]



и когда инициирование в присутствии ТЕМПО происходит спонтанно.

Если бы ТЕМПО расходовался только по реакции (5), то начальная скорость его расхода совпадала бы со скоростью распада пероксида бензоила, умноженной на удвоенную эффективность инициирования. В наших условиях при концентрации пероксида бензоила  $3.0 \times 10^{-2}$ ,  $5.0 \times 10^{-3}$  и  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л, согласно литературным данным [20], эта скорость должна составлять  $17.2 \times 10^{-5}$ ,  $2.9 \times 10^{-5}$  и  $2.9 \times 10^{-6}$  моль/л с соответственно. Наличие реакций (6), (7) и спонтанного инициирования должно приводить к увеличению скорости расхода ТЕМПО. Экспериментально определенная скорость расхода ТЕМПО в указанных системах составляет  $>4 \times 10^{-4}$ ,  $2.3 \times 10^{-5}$  и  $1.4 \times 10^{-6}$  моль/л с соответственно. Это свидетельствует о том, что при низких концентрациях ТЕМПО в основном реализуется путь распада пероксида бензоила, который описывает реакция (5). При высоких концентрациях ТЕМПО становятся заметными также и другие реакции (6, 7), в которых ТЕМПО расходуется по реакции более высокого порядка, чем первый.

На начальном этапе распада пероксида бензоила все образовавшиеся активные радикалы неизбежно будут захвачены радикалами ТЕМПО в силу многократного избытка нитроксилов по отношению к активным радикалам. Этому периоду должен соответствовать индукционный период на кинетических кривых, однако инерционность калориметра не позволила нам его зарегистрировать.

Интенсивный распад пероксида бензоила вызывает быстрое падение концентрации ТЕМПО до ее минимального значения  $T_{\min}$ , которое определяется как соотношением  $T_0 : I_0$ , так и абсолютной концентрацией ТЕМПО.

По мере распада пероксида бензоила, и соответственно расхода ТЕМПО, наступает такой момент, когда концентрация последнего упадет ниже критической  $T^*$ , при которой длина кинетической цепи  $L$  между актами инициирования и обрыва станет  $\geq 1$ . Эта величина определяется отношением

$$L = k_p[M]/k_T T^*,$$

при  $k_T \sim 2 \times 10^7$  л/моль с [17],  $[M] \sim 10$  моль/л и  $k_p \sim 2000$  л/моль с [27] значение  $T^*$  составляет  $\sim 1 \times 10^{-3}$  моль/л.

Можно считать, что с момента, отвечающего  $T^*$ , начинается полимеризация. В зависимости от соотношения  $T^*$  и  $T_{\min}$  возможны две ситуации. Первая, когда  $T_{\min} \ll T^*$ , реализуется при соотношении  $T_0 : I_0$ , близком к удвоенной эффективности инициирования. В этом случае  $L \gg 1$  и полимеризация должна проходить с высокой начальной скоростью. Экспериментально это наблюдается при соотношении  $T_0 : I_0 \leq 1.35$  и  $T_0 \leq 6.0 \times 10^{-3}$  моль/л (когда  $T_{\min}$  составляет  $\sim 10^{-6}$  моль/л). Образующиеся радикалы роста будут частично захватываться нитроксилами, а частично необратимо гибнуть по реакции квадратичного обрыва



Относительная вероятность  $p$  квадратичного обрыва по сравнению с обрывом на радикалах ТЕМПО определяется отношением

$$p = k_0[P^{\cdot}]/k_T[T^{\cdot}] \quad (9)$$

На начальных степенях превращения, когда величина  $k_0$  составляет порядка  $10^8$  л/моль с [20], а  $k_T$  – порядка  $10^7$  л/моль с, вероятность  $p$  будет равна

$$p = 10[P^{\cdot}]/[T^{\cdot}]$$

В точке  $T_{\min}$  при концентрации радикалов роста  $(2-5) \times 10^{-8}$  моль/л, определяемой из соотношения

$$w/[M] = k_p [P^\cdot], \quad (10)$$

при  $k_p = 2040$  л/моль с [27] и концентрации ТЕМПО  $(0.4-1) \times 10^{-6}$  моль/л, величина  $p$  составляет  $\sim 0.5$ , т.е. 1/3 растущих цепей обрывается необратимо без реинициирования.

В каждом акте квадратичного обрыва макрорадикалов, образующихся при распаде аддукта, в силу стехиометрии высвобождаются два радикала ТЕМПО, поэтому такой обрыв приводит к быстрому увеличению концентрации нитроксилов, фиксируемому экспериментально. Рост концентрации ТЕМПО согласуется с наблюдаемым снижением скорости полимеризации на нестационарном участке.

По мере увеличения концентрации ТЕМПО вероятность квадратичного обрыва будет уменьшаться до тех пор, пока она не станет незначительной по сравнению с обрывом на радикалах ТЕМПО. Например, в системе с  $T_0 = 6 \times 10^{-3}$  моль/л при переходе от  $T_{\min}$  к  $T_{\text{ср}}$  значение  $p$  уменьшается до 0.01.

Вторая ситуация, когда  $T_{\min} \leq T^*$ , реализуется при соотношении  $T_0 : I_0$  больше удвоенной эффективности инициирования либо при высокой исходной  $T_0$  ( $3.6 \times 10^{-2}$  моль/л). В таких системах полимеризация с самого начала протекает на фоне высокой концентрации ТЕМПО ( $> 10^{-4}$  моль/л). Однако вследствие реакций (7) и фонового инициирования концентрация ТЕМПО постепенно снижается по ходу реакции. В этом случае скорость полимеризации возрастает на начальном участке.

Таким образом, если в системе концентрация ТЕМПО мала, то по ходу полимеризации происходит ее повышение, а если высока, то – снижение. Иными словами, независимо от начальных условий система приходит к состоянию равновесия: диссоциация аддукта–обрыв на радикалах ТЕМПО.

Во всех изученных системах, через 2–3 ч после начала полимеризации концентрация ТЕМПО практически перестает изменяться. Одновременно становится постоянной и концентрация  $P_{\text{ср}}$  растущих макрорадикалов. Это позволяет рассчитать константу равновесия диссоциации концевой связи ПС–ТЕМПО:

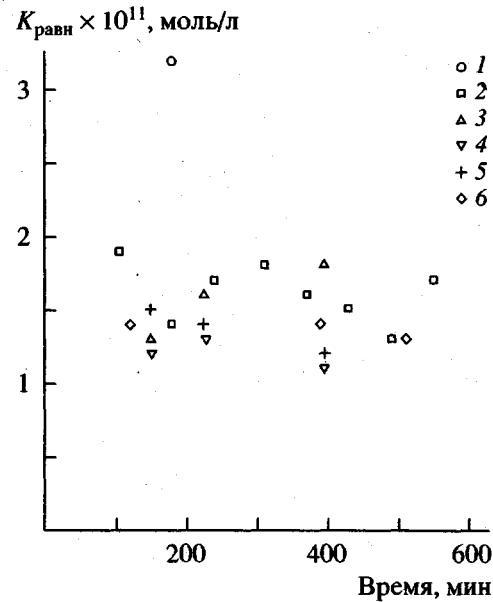
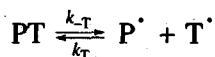


Рис. 8. Значение  $K_{\text{равн}}$  в зависимости от условий полимеризации.  $[TEMPO]$  : [пероксид бензоила] = 1.2,  $T_0 = 6.0 \times 10^{-4}$  (1),  $6.0 \times 10^{-3}$  моль/л (2); [пероксид бензоила] =  $5.2 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[TEMPO]$  : [пероксид бензоила] = 1.15 (3), 1.35 (4) и 1.54 (5);  $[TEMPO]$  : [пероксид бензоила] = 1.2,  $T_0 = 6.0 \times 10^{-3}$  моль/л, система с предварительным прогревом (6).

по формуле

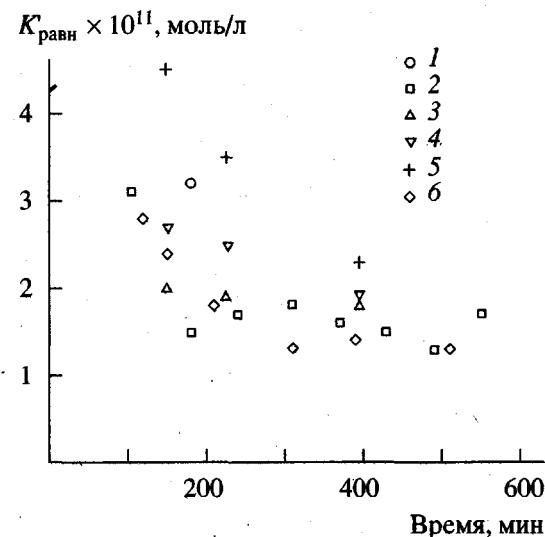
$$K_{\text{равн}} = \frac{P_{\text{ср}} T_{\text{ср}}}{[PT]},$$

где  $[PT] = T_0 - T_{\text{ср}}$ , или при условии  $T_0 \gg T_{\text{ср}}$

$$K_{\text{равн}} = \frac{P_{\text{ср}} T_{\text{ср}}}{T_0}, \quad (11)$$

путем прямого измерения  $T_{\text{ср}}$  методом ЭПР и расчета  $P_{\text{ср}}$  из кинетических кривых, согласно соотношению (10). Полученные значения представлены на рис. 8.

Как уже отмечалось выше, по ходу полимеризации появляется дополнительный нитроксил. Ответить на вопрос, принимает ли он участие в реакции обратимого ингибирования, из наших и литературных данных нельзя. Однозначно можно лишь сказать, что его наличие не обязательно для реализации псевдоживого механизма полимеризации, поскольку и в отсутствие дополнительного нитроксила закономерности полимеризации сохраняются. Поэтому нами также была рассчитана



**Рис. 9.** Значение  $K'$  равн в зависимости от условий полимеризации. [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.2,  $T_0 = 6.0 \times 10^{-4}$  (1),  $6.0 \times 10^{-3}$  моль/л (2); [пероксид бензоила] =  $5.2 \times 10^{-3}$  моль/л, [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.15 (3), 1.35 (4) и 1.54 (5); [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.2,  $T_0 = 6.0 \times 10^{-3}$  моль/л, система с предварительным прогревом (6).

константа равновесной диссоциации  $K'$  с учетом суммарной концентрации  $X_{\text{ср}}$  ТЕМПО и дополнительного нитроксила (рис. 9)

$$K'_{\text{равн}} = \frac{P_{\text{ср}} X_{\text{ср}}}{T_0}$$

Как видно из рис. 8, значение константы  $K$  сохраняется постоянным на протяжении всего стационарного участка во всех системах и составляет  $(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-11}$  моль/л. Систематическое отклонение этого значения наблюдалось лишь при самых высоких концентрациях ТЕМПО ( $K_{\text{равн}} = 6 \times 10^{-11}$  моль/л). В то же время величина  $K'$ , рассчитанная с учетом наличия лишнего нитроксила, падает по ходу полимеризации в соответствии с уменьшением его доли. Это может иметь два объяснения: либо дополнительный радикал не участвует в реакции обратимого обрыва и лишь завышает при расчете общую концентрацию нитроксидов (как это полагает Fukuda [6]), либо дополнительный нитроксил имеет более высокое значение константы равновесной диссоциации, чем ТЕМПО.

Независимо от условий реакции стационарная скорость полимеризации близка к  $\sim 2 \times 10^{-5}$  моль/л с. Это означает, что во всех системах стационарная

концентрация растущих радикалов сохраняется одинаковой –  $(1.0–1.7) \times 10^{-8}$  моль/л. Аналогичная закономерность наблюдалась ранее для систем, инициированных алкооксаминалами.

На стационарном участке вероятность квадратичного обрыва растущих цепей

$$p = k_0 P_{\text{ср}} / k_T T_{\text{ср}}$$

определяется исключительно концентрацией  $T_{\text{ср}}$ , поскольку концентрация активных радикалов слабо зависит от условий процесса, а  $k_0$  и  $k_T$  по ходу реакции уменьшаются по причинам диффузационного контроля в одинаковой степени. Действительно, снижение свободного объема реакционной системы приводит к однаковому падению обеих констант обрыва, а резкое падение  $k_0$  за счет образования сетки топологических зацеплений в реакционной среде может происходить при достаточно высоких ММ, т.е. лишь на завершающих стадиях полимеризации [28]. В этом случае  $p$  будет уменьшаться, а вклад обрыва на радикалах ТЕМПО соответственно возрастать. В области средних конверсий при  $T_{\text{ср}}$  порядка  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  и  $10^{-6}$  моль/л (отвечающих  $T_0 = 3.6 \times 10^{-2}$ ,  $6 \times 10^{-3}$  и  $6 \times 10^{-4}$  моль/л) значение  $p$  составляет 0.001, 0.01 и 0.1 соответственно, т.е. чем выше  $T_{\text{ср}}$ , тем меньше вклад квадратичного обрыва.

Подставляя известное значение  $k_T \sim 2 \times 10^7$  л/моль с [17] в выражение для  $K'_{\text{равн}} = k_{-T}/k_T$ , получаем величину  $k_{-T} \sim 3 \times 10^{-4}$  л/моль с, которая хорошо согласуется с экспериментально определенным Fukuda [9] значением  $k_{-T} = 5 \times 10^{-4}$  л/моль с при 114°C.

Эти данные позволяют оценить относительный вклад в полимеризацию спонтанного инициирования по сравнению с инициированием за счет распада аддуктов РТ. При скорости спонтанной полимеризации стирола  $\sim 2 \times 10^{-5}$  моль/л с скорость спонтанного инициирования составляет  $10^{-8}$  моль/л с. Скорость же инициирования полимеризации за счет распада аддуктов РТ равна  $10^{-6}$  и  $10^{-8}$  моль/л с при концентрации РТ  $10^{-2}$  и  $10^{-4}$  моль/л соответственно. Таким образом, спонтанное инициирование начинает вносить существенный вклад в полимеризацию лишь при низких концентрациях  $T_0 < 10^{-3}$  моль/л.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что для контролируемого синтеза ПС в режиме обратимого ингибиования требуется выполнение двух основных условий. Во-первых, большинство растущих цепей должно обратимо обрываться на нитроксильных радикалах при минимальной вероятности квадратичного обрыва. Для этого необходимо, чтобы полимеризация протекала на фоне высокой стационарной концентрации нитроксила, которая достигается при большой исходной концентрации ТЕМПО. Во-вторых, вклад нестационарного начального участка в общую конверсию мономера должен быть минимален. Это становится возможным при исходном мольном соотношении ТЕМПО : пероксид бензоила, близком к удвоенной эффективности, т.е. 1.2–1.3, а также при предварительном прогревании системы. При выполнении указанных условий механизм полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО максимально приближается к "живым" ионным процессам.

Авторы благодарят Министерство образования РФ за финансовую поддержку работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
2. Johnson C.H.J., Moad G., Solomon D.H., Spurling T.H., Vearing D.J. // Aust. J. Chem. 1990. V. 43. P. 1215.
3. Fukuda T., Terauchi T. // Chem. Lett. 1996. № 4. P. 293.
4. Fukuda T., Tsujii Y., Miyamoto T. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 723.
5. Tsujii Y., Fukuda T., Miyamoto T. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 657.
6. Fukuda T., Teruchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Kobatake S., Yamada B. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6393.
7. Ohno K., Tsujii Y., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2503.
8. Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4272.
9. Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5183.
10. Greszta D., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7661.
11. Greszta D., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 15. P. 5239.
12. Catala J.M., Bubel F., Hammouch S.O. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8441.
13. Jousset S., Hammouch S.O., Catala J.M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 6685.
14. Veregin R.P.N., Georges M.K., Kazmaier P.M., Hamer G.K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 20. P. 5316.
15. Georges M.K., Saban M., Veregin R.P.N., Hamer G.K., Kazmaier P.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 2. P. 737.
16. Veregin R.P.N., Georges M.K., Hamer G.K., Kazmaier P.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4391.
17. Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L.M., Georges M.K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2746.
18. Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Odell P.G., Georges M.K. // Chem. Lett. 1997. № 6. P. 467.
19. MacLeod P.J., Veregin R.P.N., Odell P.G., Georges M.K. // Macromolecules. 1997.
20. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989.
21. Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Голубев В.Б., Лачинов М.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 165.
22. Zaremskii M.Yu., Stoyachenko Yu.I., Platalova A.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // Abst. of 36 IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. Seoul, Korea, 1996. P. 723.
23. Landolt-Bornstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik B. 17. Berlin: Springer-Verlag, 1989.
24. Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L.M., Georges M.K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 10. P. 3346.
25. Трубников А.В., Гольдфейн М.Д., Степухович А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 495.
26. Connolly T.J., Scaiano J.S. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. № 7. P. 1133.
27. Gilbert R.G. // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. № 7. P. 1491.
28. Литвиненко Г.И., Лачинов М.Б., Саркисова Е.В., Каминский В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 327.

## Kinetics of Nitroxide-Mediated Pseudoliving Radical Styrene Polymerization

M. Yu. Zaremskii, Yu. I. Stoyachenko, A. V. Platalova, M. B. Lachinov, and V. B. Golubev

*Department of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—The kinetics of pseudoliving radical styrene polymerization carried out under the conditions of reversible inhibition by 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) radicals at 120°C was studied by calorimetry and ESR spectroscopy. It was shown that beginning from some instant, polymerization proceeds at an almost constant rate, while the concentration of TEMPO free radicals (steady-state region) remains virtually unchanged. The rate of polymerization in the steady-state region depends slightly on the reaction conditions. In the initial short period, the rate of polymerization can either increase or decrease, depending on the starting TEMPO concentration, initiator : TEMPO molar ratio, and other factors. The equilibrium constant for the reversible dissociation of a polystyrene–TEMPO terminal bond was calculated, and the optimal conditions for the pseudoliving polymerization were determined.