

УДК 541.64:542.952:547.538.141

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С БУТИЛАКРИЛАТОМ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛА¹

© 1999 г. А. В. Плуталова, М. Ю. Заремский, М. Г. Павлов,
Е. С. Гарина, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 02.07.98 г.

Принята в печать 26.08.98 г.

Из кинетического анализа радикальной сополимеризации стирола с бутилакрилатом в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксила (ТЕМПО) определена константа равновесия радикальной диссоциации связи полимер–ТЕМПО при 120°C. Высокое значение константы равновесия ($\sim 2 \times 10^{-11}$ моль/л), незначительно снижающееся по ходу процесса, обеспечивает псевдоживой механизм сополимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что главной особенностью радикальной полимеризации в присутствии нитроксилов, определяющей ее псевдоживой характер, является то, что при высокой температуре реакция обрыва цепи на нитроксилах Т становится обратимой:



Количественной характеристикой этого процесса является константа K равновесной диссоциации аддукта PT :

$$K = k_{-T}/k_T = \frac{[P^\cdot][T^\cdot]}{[PT]} \quad (2)$$

Недавно было определено значение K для гомополимеризации стирола в присутствии нитроксила 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксила (ТЕМПО) ($K = (1.5–6) \times 10^{-11}$ моль/л при 120–125°C [1 и литература в ней, 2]). Однако каких-либо сведений о значении K для других полимеризационных систем в литературе не обнаружено. Это объясняется тем, что другие мономеры (акрилаты, мета-

крилаты, виниловые эфиры и т.п.) в этих условиях как правило не полимеризуются.

В настоящей работе впервые исследована кинетика псевдоживой радикальной сополимеризации стирола с бутилакрилатом (БА) в присутствии инициатора пероксида бензоила и нитроксила ТЕМПО с целью определения значения K в этой системе².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известны два способа проведения полимеризации стирола в условиях обратимого ингибиравания: первый – непосредственно при высокой температуре (выше 115°C), второй – с предварительным прогреванием полимеризационной системы при ~95°C, в ходе которого происходит распад пероксида бензоила с образованием низкомолекулярных аддуктов РТ без протекания полимеризации.

В работе исследована сополимеризация в обоих указанных режимах. Кинетику сополимеризации изучали методом изотермической калориметрии при азеотропном мольном соотношении

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы “Университеты России” (проект 5208).

² О возможности протекания сополимеризации стирола с БА в присутствии ТЕМПО по псевдоживому механизму сообщалось в работах [3–5].

мономеров³ стирол : БА = 77: 23 в вакууме при 120°C. (Экспериментальную часть см. в работе [1].)

На рис. 1 представлены кинетические кривые приведенной (отнесенной к текущей концентрации мономера) скорости $w/[M] \times 10^5$, с⁻¹ сополимеризации. Видно, что в системе без предварительного прогревания $w/[M]$ в начальный короткий промежуток времени резко снижается (нестационарный участок), после чего изменяется незначительно (псевдостационарный участок). В системе же с предварительным прогреванием сополимеризация практически с самого начала протекает в псевдостационарном режиме. Независимо от предыстории образца, на псевдостационарном участке сополимеризации в обеих системах протекает с практической одинаковой скоростью.

Параллельный контроль методом ЭПР за изменением концентрации ТЕМПО в ходе сополимеризации показал (рис. 2), что в обеих системах в псевдостационарной области концентрация $[T]_{cr}$ ТЕМПО остается постоянной, на 2.5 порядка меньшей исходной $[T]_0$. В нестационарной области без предварительного прогревания системы концентрация ТЕМПО резко снижается, проходя через минимум. Такое изменение концентрации ТЕМПО аналогично описанному нами ранее для гомополимеризации стирола; причины этого явления подробно рассмотрены в работе [1]. В системе с предварительным прогреванием снижение концентрации ТЕМПО до $[T]_{cr}$ происходит за время прогревания.

Полученные результаты позволили определить значение константы равновесной диссоциации аддуктов РТ на псевдостационарном участке в соответствии с уравнением (2). Концентрацию активных радикалов P^\cdot находили из соотношения⁴ $w/[M] = k_p[P^\cdot]$, а концентрацию аддуктов РТ полагали равной $[PT] = [T]_0 - [T]_{cr} \approx [T]_0$. Из табл. 1 видно, что K для сополимеризации стирола с БА практически не зависит от предыстории системы, и ее величина по ходу процесса слегка уменьшается.

Ранее [1, 2] нами было показано, что в ходе гомополимеризации стирола после короткого нестационарного периода скорость реакции пере-

³ При таком соотношении состав мономерной смеси сохраняется постоянным, что значительно упрощает кинетический анализ сополимеризации, так как теплота реакции и кинетические параметры не меняются в ходе процесса.

⁴ В работе использовали значение $k_p = 2040$ л/моль с для гомополимеризации стирола, поскольку k_p в гомополимеризации стирола и азеотропной сополимеризации стирола с БА близки [6].

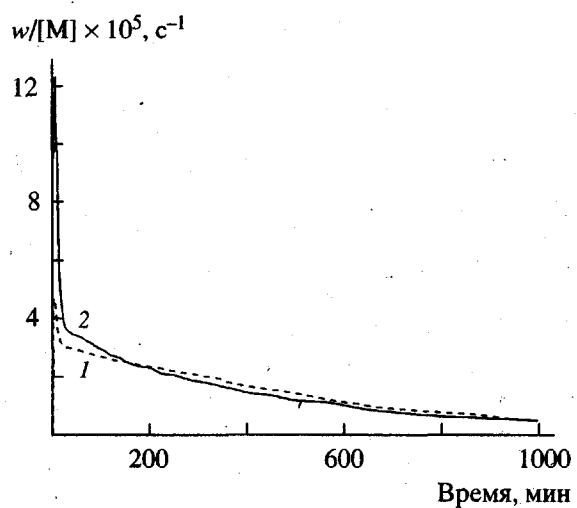


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации стирола с БА в присутствии ТЕМПО при 120°C: 1 – с предварительным прогреванием системы при 94°C в течение 50 мин, 2 – без предварительного прогревания. $[T]_0 : [пероксид бензоила]_0 = 1.2$, $[T]_0 = 6.0 \times 10^{-3}$ моль/л.

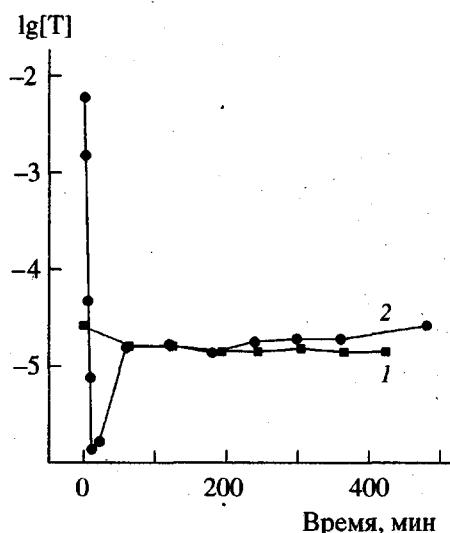


Рис. 2. Зависимость концентрации ТЕМПО от продолжительности сополимеризации стирола с БА при 120°C. Условия те же, что и на рис. 1.

стает меняться и величина K сохраняется постоянной, равной 1.5×10^{-11} моль/л. Таким образом, снижение K является особенностью сополимеризационной системы. Можно предположить, что незначительное снижение K связано с тем, что в случае сополимеризации мы имеем дело с образованием двух типов аддуктов: для концевого стирольного звена S – активного ST, способного к

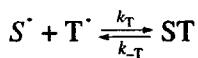
Таблица 1. Кинетические параметры сополимеризации стирола с БА в присутствии ТЕМПО ($T = 120^\circ\text{C}$, $[T]_0 : [\text{пероксид бензоила}]_0 = 1.2$, $[T]_0 = 6.0 \times 10^{-3}$ моль/л)

Режим полимеризации	Время, мин	$[P] \times 10^8$, моль/л	$[T]_{\text{ср}} \times 10^{-5}$, моль/л	$K \times 10^{11}$, моль/л
С предварительным прогреванием	125	1.3	1.6	3.4
	195	1.2	1.4	3.4
	245	1.1	1.4	2.7
	305	0.99	1.5	2.5
	365	0.88	1.4	2.1
	425	0.80	1.4	1.8
Без предварительного прогревания	120	1.4	1.7	3.7
	180	1.2	1.4	2.7
	240	1.0	1.8	3.0
	300	0.91	1.9	2.8
	360	0.78	1.9	2.4
	480	0.62	2.6	2.7

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров стирола с БА, полученных в присутствии ТЕМПО

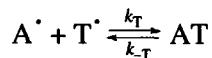
Режим полимеризации	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
С предварительным прогреванием	30	15	24.1	47.1	1.95
	120	31	38.9	60.0	1.54
	360	47	532	76.7	1.44
	1200	73	62.7	88.2	1.40
	2800	82	60.2	102	1.69
Без предварительного прогревания	100	22	24.8	38.0	1.53
	420	40	39.7	54.4	1.37
	1140	65	59.1	75.9	1.29
	2800	84	54.9	82.2	1.50

диссоциации с константой близкой к K для гомополимеризации стирола



и для концевого акрилатного звена А – неактивного АТ, с много меньшей константой дис-

социации в силу большей прочности связи в аддукте АТ:



О том, что аддукты АТ практически не способны к диссоциации, свидетельствует то, что гомополимеризация БА в наших условиях не происходит. По мере протекания полимеризации в системе будут накапливаться неактивные аддукты АТ, приводящие к снижению общей эффективной константы диссоциации.

Несмотря на относительное уменьшение величины K , ее абсолютное значение сохраняется высоким вплоть до глубоких конверсий.

Предположение о накоплении неактивных аддуктов АТ по ходу сополимеризации подтверждается результатами ГПХ-анализа сополимеров. Коэффициент полидисперсности сополимеров возрастает к концу полимеризации до 1.5–1.7 (табл. 2).

На начальных и средних степенях превращения M_n сополимера растет пропорционально конверсии; а на глубоких конверсиях наблюдается замедление роста ММ.

Из полученных данных следует, что сополимеризация стирола с БА в присутствии ТЕМПО протекает по псевдоживому механизму с такой же высокой константой равновесной диссоциации, что и гомополимеризация стирола. Это позволяет использовать метод обратимого ингибирования для контролируемого синтеза соответствующих сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. (в печати).
2. Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Голубев В.Б., Лачинов М.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 165.
3. Hawker C.J., Else E., Dao J., Volksen W., Russel T.P., Barkay G.G. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2686.
4. Bon S.A.F., Bergman F.A.S., Chambard G., Bosveld M., Lengowski P.E., Snellen E.H.H., Span P., Gottgens C.M., Cameron N.R., Klumperman B., German A.L. // Prepr. 2nd IUPAC Symp. "Free Radical Polymerization". S.-Margherita Ligure, 1996. P. 225.
5. Zaremki M.Yu., Stoyachenko Yu.I., Hrenov V.A., Kononenko O.A., Alexeev N.V., Garina E.S., Golubev V.B. // Abstrs. IUPAC Symp. "New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation" St.-Petersburg, 1997. P-010.
6. Davis T.P., O'Driscoll K.F., Piton M.C., Winnik M.A. // Polym. Int. 1991. V. 24. P. 65.

**Constant of Equilibrium Reversible Inhibition
in Nitroxyl-Mediated Pseudoliving Radical Copolymerization
of Styrene with Butyl Acrylate**

A. V. Platalova, M. Yu. Zaremskii, M. G. Pavlov, E. S. Garina, M. B. Lachinov, and V. B. Golubev

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

Abstract—The kinetics of the radical copolymerization of styrene with butyl acrylate carried out at 120°C in the presence of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) was studied, and the constant for the equilibrium radical dissociation of a polymer-TEMPO bond was determined. The high value of the equilibrium constant ($\sim 2 \times 10^{-11}$ mol/l), which slightly decreases during the process, is responsible for the pseudoliving mechanism of copolymerization.