

УДК 541.64:542.952

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ
СКОРОСТИ ОБРАТИМОГО ГОМОЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА
АЛКОКСИАМИНОВ, ПРИМЕНITЕЛЬНО К РЕЖИМУ
“ЖИВОЙ” РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2000 г. Г. В. Королев, М. П. Березин, Г. М. Бакова, И. С. Кошиева

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 21.03.2000 г.
Принята в печать 05.04.2000 г.

Предложен новый метод измерения константы скорости k_d гомолитического распада алcoxаминов (RX) по кинетике накопления парамагнитного продукта реакции – нитроксильного радикала X^{\cdot} , регистрируемой методом ЭПР, в условиях подавления обратимости добавками сильного акцептора (X') углеводородных радикалов R^{\cdot} , способного конкурировать с X^{\cdot} . Установлены критериальные условия успешной конкуренции, выраженные в терминах соотношения концентраций X' и X^{\cdot} . Работоспособность, точность и надежность метода продемонстрирована на примере ранее синтезированных и охарактеризованных стиролсодержащих RX, распадающихся при 333–403 К в среде стирола. Измеренные k_d сопоставлены с литературными данными и с результатами собственных независимых измерений.

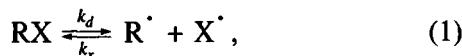
Достижением в области радикальной полимеризации, которое трудно переоценить, является открытие новых элементарных актов типа обратимого ингибиования, позволивших кардинально трансформировать радикальную полимеризацию, осуществив режим “живой” радикальной полимеризации. Пионерскими исследованиями в этом направлении следует считать работы [1–5], часть из которых выполнена при участии одного из авторов настоящего сообщения. Начиная с 1993 г., после получения убедительных доказательств реализации процесса “живой” радикальной полимеризации [6], разразился небывалый бум (частота публикаций достигала 10 статей в месяц), не прекращающийся и по сей день (в течение 1997–1999 гг. опубликовано более 300 работ, касающихся “живой” радикальной полимеризации). Состояние этой новой области по 1999 г. включительно детально проанализировано в обзоре [7].

Трансформация процесса обычной радикальной полимеризации в “живой” радикальной полимеризации достигается введением в полимеризационную систему небольших добавок веществ (10⁻³–10⁻² моль/л), которые мы далее будем называть агентами “живой” радикальной полимеризации и обозначим как RX. Вещества RX либо синтезируются заранее и вводятся в готовом виде, либо же синтез происходит непосредственно в полимеризационной системе, *in situ*, из специально вводимых компонентов. К настоящему времени разработан широкий ассортимент RX различных типов. Одним из наиболее распространенных и изученных среди них являются вещества типа алcoxаминов, синтезируемые [8], как правило, из стабильных нитроксильных радикалов X^{\cdot} и углеводородных радикалов R^{\cdot} , генерируемых инициаторами.

Основной характеристикой, определяющей работоспособность алcoxамина как агента “живой” радикальной полимеризации, служит константа

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33285а).

скорости его гомолитического распада k_d . Сложность измерения последней связана с обратимым характером распада



с наличием побочной реакции квадратичного обрыва



и с очень высоким численным значением константы скорости $k_x = 10^7\text{--}10^8 \text{ л/моль с}$. Последнее обстоятельство приводит к слишком низким значениям равновесных концентраций продуктов реакции, в том числе и парамагнитного продукта X^\cdot , по накоплению которого обычно и производится регистрация кинетики распада RX методом ЭПР. Действительно, при измерениях $[X^\cdot]$ на ранних стадиях превращения (вдали от равновесия), когда скорость накопления X^\cdot может служить мерилом скорости распада RX, создается безвыходная ситуация: при малых k_d (низкие температуры), обеспечивающих достаточно широкий интервал времени Δt до установления равновесия (порядка $10^2\text{--}10^3 \text{ с}$), концентрации $[X^\cdot]$ столь низкие, что лежат за пределами чувствительности метода ЭПР. В случае достаточно высоких k_d (при повышенных температурах), обеспечивающих достижение предела чувствительности ЭПР, величина Δt уменьшается до значений $<1 \text{ с}$, что делает невозможным определение $[X^\cdot]$ на предравновесных стадиях распада.

В связи с этим вместо прямых измерений k_d вынужденно используются косвенные методики, базирующиеся, как правило, на измерениях кинетики накопления X^\cdot и нестационарно-кинетических расчетах в рамках двустадийного механизма (1)–(2) или на сопоставлении кинетики накопления X^\cdot по ходу “живой” радикальной полимеризации с кинетикой процесса самой “живой” радикальной полимеризации. Во всех этих случаях величина k_d определяется лишь в комбинации с другими константами (как правило с k_x и с константой скорости роста цепи k_p), оценка которых возможна лишь из независимых данных (обычно с точностью, не превышающей один десятичный порядок).

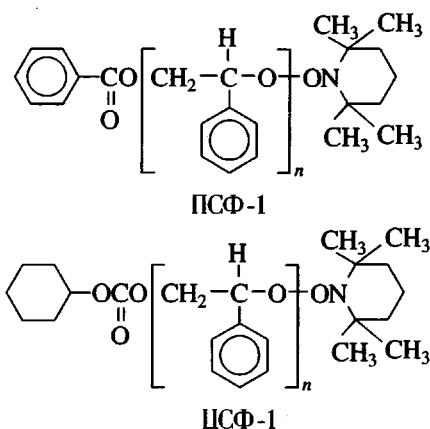
Прямые измерения k_d удалось осуществить лишь в работе [9] путем проведения измерений в среде мономера, когда каждый акт распада RX сопровождается приростом длины R (на одно или несколько мономерных звеньев). В этом случае обратная реакция приводит к образованию уже другого вещества, $R'X$, отличающегося от исходного RX более высокой ММ. Таким образом, если в распоряжении экспериментатора имеется методика, позволяющая различать исходный RX и утяжеленный $R'X$, то следя раздельно лишь за падением концентрации исходного RX представляется возможным напрямую определять k_d . Обратимость процесса (1) в этом случае не мешает определению k_d , так как экспериментально измеряются лишь первые акты распада каждой молекулы исходного RX, а последующие, после обратного восстановления в виде $R'X$, относятся уже к другому веществу $R'X$, находящемуся вне пределов измерений. В работе [9] предложена методика раздельного гель-хроматографического определения RX в стироле в смеси с $R'X$ для случая, когда в исходном RX содержится не более одного стирольного звена на молекулу. Только в этом случае пики исходного RX и утяжеленного $R'X$ на хроматограмме удается разрешить с точностью не хуже 10–20%. Иными словами, этот метод не применим для алcoxсиаминов, содержащих в молекулах несколько мономерных звеньев.

Нами разработан прямой метод определения k_d также в среде мономера, но не имеющий указанных выше ограничений и основанный на использовании добавок конкурирующего ингибитора, подавляющего обратимость реакции (1). Впервые этот метод был использован применительно к алcoxсиаминам в работе [10]. При этом в качестве конкурирующего ингибитора был выбран I_2 . Нами во избежании риска побочных реакций, связанных с высокой реакционной способностью I_2 и особенно атомов I (образующихся в ходе конкурентного акцептирования I_2 по реакции $R + I_2 \longrightarrow RI + I$), в качестве конкурирующего ингибитора применялся бензохинон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали два алcoxсиамина – 1-бензоилокси-2(2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксид)этилбензол (**ПСФ-1**) и 1-циклогексилокси-карбокси-2(2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксид).

этилбензол (ПСФ-1), синтез и физико-химические характеристики которых описаны в работе [11].



Стирол очищали от гидрохинона 10%-ным водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным CaCl_2 и перегоняли в вакууме. Бензохинон очищали возгонкой.

За изменением концентрации нитроксильного радикала, образующегося в процессе распада алcoxамина, наблюдали с помощью радиоспектрометра РЭ-1306. Температура в резонаторе поддерживалась с точностью 0.2° . Кинетику "живой" радикальной полимеризации исследовали на микрокалориметре ДАК-1-1 типа Кальве. Ампулы с реакционной смесью для ЭПР и микрокалориметрии тщательно вакуумировали (давление не выше 10^{-4} мм рт. ст.) и запаивали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подавление обратимости реакции (1) осуществлялось введением в реакционную систему добавки конкурирующего ингибитора X' (бензохинона) в таком количестве, чтобы практически все R' , образующиеся при распаде RX , перехватывались X' и не могли участвовать в процессе обратимого восстановления в RX . Схема перехвата (на примере бензохинона) представлена ниже.



где $RX'R$, стабильный продукт присоединения двух R' к молекуле бензохинона, не способный в условиях измерений к каким-либо дальнейшим превращениям (RX' – промежуточный семихионный радикал). Требования к перехватчику X' – избирательность акцептирования по отношению именно к R' (отсутствие акцептирующей актив-

ности по отношению к X') и достаточно высокое значение k_x , обеспечивающее успешную конкуренцию с X' при экспериментально достижимых соотношениях концентраций $[X']$ и $[X]$.

Всем этим требованиям при измерениях k_d в среде стирола отвечает бензохинон. Действительно, для успешной конкуренции необходимо, чтобы скорость реакции (3), равная $2k'_x[X'][R]$ (с учетом $k'_x \ll k''_x$), была по крайней мере на порядок выше, чем скорость обратной реакции (1), $k_x[X'][R]$. В температурной области 353–423 К, удобной для измерений k_d , величина k_x/k'_x равна ~ 500 [12]. Записав конкуренцию, как десятикратное превышение скорости реакции (3) $2k'_x[X'][R] = = 10k_x[X'][R]$, получим соотношение концентраций $[X']/[X'] \approx 10^3$. Следовательно, при $[X'] \geq 10^3[X']$ реакция (1) становится практически необратимой. Приведенные ниже экспериментальные результаты получены при соблюдении этого условия: выбранная концентрация $[X']$ равнялась 10^{-1} моль/л, а максимальные значения $[X']$ в экспериментах не превышали 10^{-4} моль/л, за исключением тех случаев, когда повышенные ($>10^{-4}$ моль/л) концентрации $[X']$ создавались специально, чтобы продемонстрировать их недопустимость (см. отклонение от линейности на рис. 2, 3).

Типичные кинетические кривые накопления $[X']$ при распаде алcoxаминов типа ПСФ-1, и ЦСФ-1 при различных температурах представлены на рис. 1 и 2. Видно, что в диапазоне концентраций X' , отвечающих условию успешной конкуренции ($[X'] \geq 10^3[X']$ или $[X'] \leq 10^{-4}$ моль/л (при $[X'] = 10^{-1}$ моль/л)), наблюдается линейность кинетических кривых, соответствующая механизму мономолекулярного распада RX при малых глубинах превращения, когда $\Delta[RX] \ll [RX]_0$ и текущая концентрация RX практически не отличается от начальной $[RX]_0$. В этом случае $d[X']/dt = -d[RX]/dt = k_d[RX]_0$ и величина k_d рассчитывается как тангенс угла наклона кинетических кривых. Из температурной зависимости k_d в аррениусовой форме (рис. 3) получено следующее выражение для k_d (энергия активации в Дж/моль):

$$k_d = 9.1 \times 10^{12} \exp(-125233/RT), \text{ с}^{-1}$$

Совпадение k_d для ПСФ-1 и ЦСФ-1 обозначает, что либо радикал инициатора $RC(O)O$, различающийся природой R, отделенный от диссоциирую-

щей связи C-ON стирольным звеном, практически не влияет на распределение электронной плотности, определяющее энергию этой связи, либо же влияние это не зависит от природы R.

Полученное выражение для константы скорости гомолитического распада ПСФ-1 и ЦСФ-1 по связи C-ON достаточно хорошо согласуется с аналогичным выражением для ПСФ-1 $k_d = 2.0 \times 10^{13} \exp(-124200/RT)$, с^{-1} , полученным в работе [9] путем использования несоизмеримо более трудоемкой методики (и при этом ограниченной в применении: она пригодна лишь для алкоксиаминов RX с очень короткими полимерными цепочками R, а именно однозвездными, и совершенно непригодна для многозвездных). Очевидно, что предложенная нами методика подавления обратимости распада RX путем введения добавки конкурирующего акцептора R⁺, применима для RX с любой длиной полимерной цепочки, являясь в этом смысле универсальной. В настоящее время нами начаты работы по синтезу систематического набора образцов алкоксиаминов с последовательно возрастающей длиной полимерной цепочки, чтобы затем, использовав развитый метод определения k_d , решить оставшийся до сих пор нерешенным вопрос о том, зависит ли k_d от длины фрагмента R в RX при "живой" радикальной полимеризации. Иными словами, зависит ли энергия связи C-ON в RX от длины цепочки R. Различные авторы дают на этот вопрос противоречивые ответы: в работе [12] утверждается, что связь C-ON ослабляется по мере нарастания длины цепи R в процессе полимеризации, а во многих других работах сделан вывод, что длина R не влияет на энергию данной связи.

Следует отметить, что эту энергию можно отождествить с энергией активации в выражении для температурной зависимости k_d . Действительно, по физическому смыслу разность активационных барьеров прямой и обратной реакций в уравнениях (1) суть энергия диссоциирующей связи E, а поскольку активационный барьер одной из этих реакций, рекомбинации свободных радикалов R⁺ + X[·], близок к нулю, величина E практически не отличается от энергии активации реакции диссоциации RX.

Критериальное условие $[X']/[X^{\cdot}] \geq 10^3$, определяющее границу применимости разработанного нами метода определения k_d , получено расчетным путем на основе справочных данных о константах k_x и k_x' . По отклонению от линейной зависимости, представленных на рис. 2 и 3, свиде-

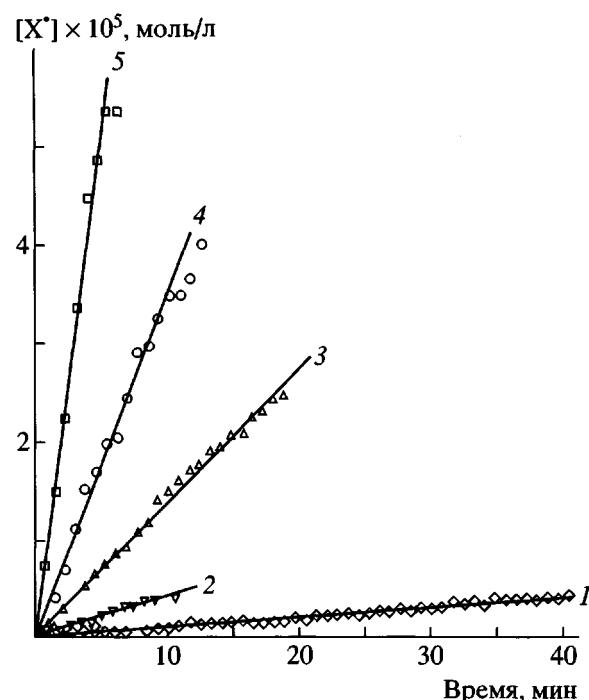


Рис. 1. Кинетика накопления [X'] при распаде ПСФ-1 в стироле. T = 333 (1), 343 (2), 353 (3), 363 (4) и 373 K (5).

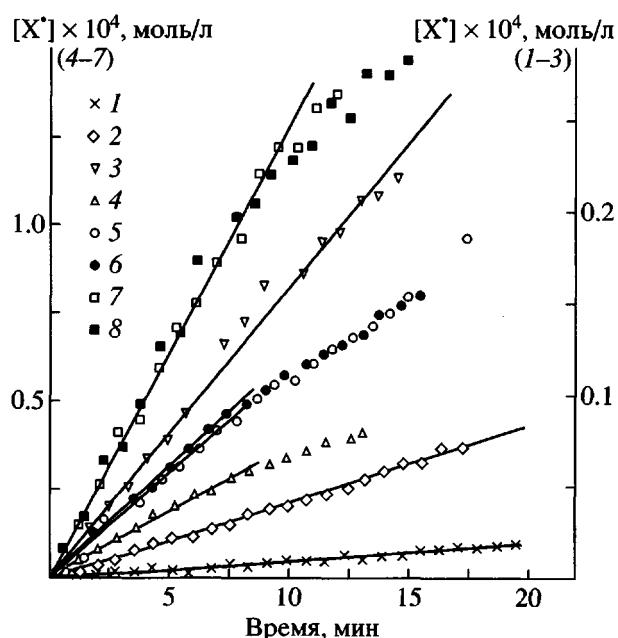


Рис. 2. Кинетика накопления [X'] при распаде ЦСФ-1 в стироле. T = 333 (1), 343 (2), 353 (3), 363 (4), 373 (5), 383 (6), 393 (7) и 403 K (8).

тельствующему о нарушении критериального условия, можно экспериментально оценить саму граничную величину $[X']/[X^{\cdot}]$, достаточно хорошо совпадающую с расчетной.

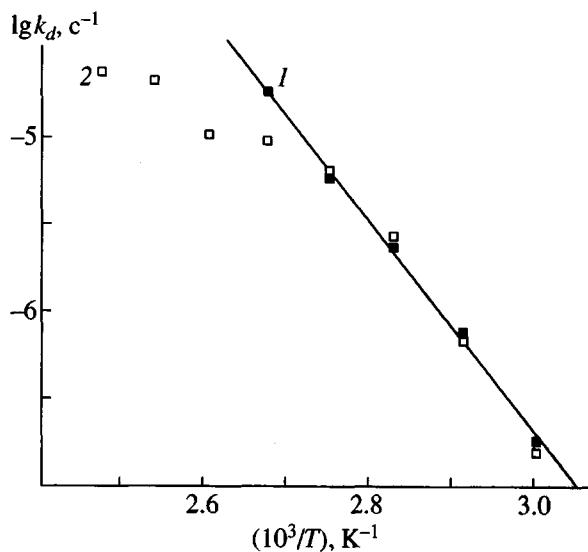


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости распада ПСФ-1 (1) и ЦСФ-1 (2) в стироле.

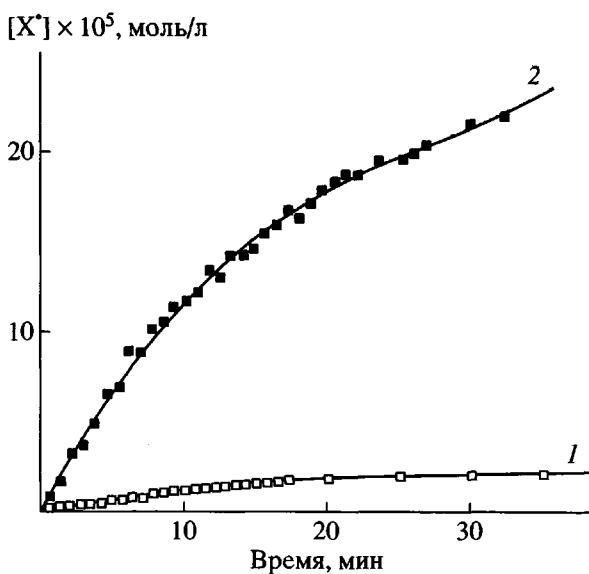


Рис. 4. Влияние бензохинона на кинетику накопления $[X^\cdot]$ при распаде ЦСФ-1. $T = 403$ К, $[ЦСФ-1] = 0.01$ моль/л; [бензохинон] = 0 (1) и 0.1 моль/л (2).

Наглядной демонстрацией эффекта добавки бензохинона как конкурента, подавляющего обратимость реакции (1), являются данные, представленные на рис. 4. При 403 К сравнивалась кинетика накопления продуктов X^\cdot в процессе гомолитического распада RX в присутствии бензохинона и в его

отсутствие. В последнем случае накопление X^\cdot происходит лишь за счет квадратичной гибели активных радикалов по реакции (2) и соответствующего смещения равновесия (1) в сторону увеличения равновесной концентрации X^\cdot . Видно, что в этом случае скорость накопления $d[X^\cdot]/dt$ очень низка (при более низких температурах, например ниже 373 К, величина $d[X^\cdot]/dt$ становится столь малой, что накопление $[X^\cdot]$ остается за пределами разрешающей способности ЭПР). Введение добавки бензохинона за счет подавления рекомбинационной составляющей обратного процесса (1) приводит к резкому возрастанию величины $d[X^\cdot]/dt$ (рис. 4, кривая 2).

Для сравнения величины k_d были определены также и другим методом – путем сопоставления кинетики полимеризации стирола в присутствии данного алcoxамина с кинетикой накопления X^\cdot . В этом случае скорость полимеризации равна

$$-\frac{d[M]}{dt} = w = k_p[R^\cdot][M], \quad (4)$$

где k_p – константа скорости роста цепи.

Если полагать, что равновесие (1) устанавливается достаточно быстро (что подтверждается компьютерными расчетами [13]) по сравнению с действием возмущающих факторов по ходу полимеризации, то сомножитель $[R^\cdot]$ в выражении (4) определяется равновесным соотношением

$$k_d[RX] = k_x[X^\cdot][R^\cdot] \quad (5)$$

Из формул (4) и (5) следует

$$k_d = \frac{k_x[X^\cdot]w}{k_p[RX][M]} \quad (6)$$

Подставляя в выражение (6) экспериментально измеренные величины $[X^\cdot]$ и $w/[M]$ (относящиеся к одним и тем же моментам времени t_i на кинетических кривых) и $[RX] = [RX]_0$, вычислим значения k_d с точностью до сомножителя k_x/k_p . Величину последнего можно оценить по известным литературным данным [14].

На рис. 5 приведены кинетические кривые $w/[M] = f_1(t)$ и $[X^\cdot] = f_2(t)$, полученные соответственно методом прецизионной кинетической ка-

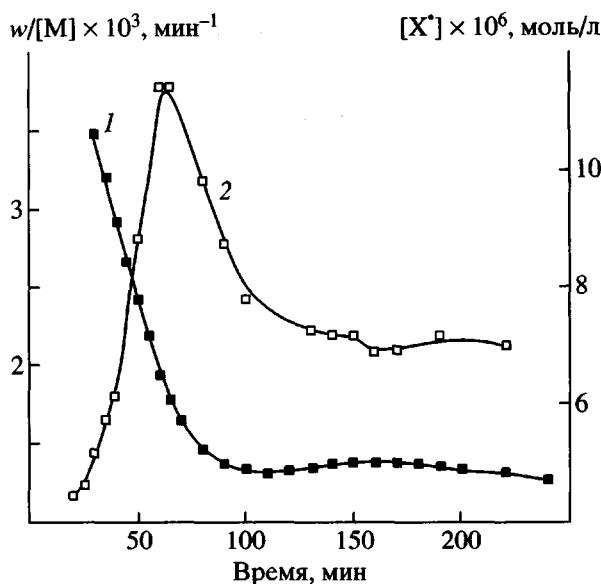


Рис. 5. Зависимость приведенной скорости полимеризации стирола $w/[M]$ (1) и концентрации нитроксильного радикала $[X']$ (2) от времени. $T = 393 \text{ K}$, $[\text{ПСФ-1}] = 0.03 \text{ моль/л}$.

лориметрии на приборе ДАК-1-1 и методом ЭПР-спектрометрии на приборе РЭ-1306.

Ниже суммированы результаты расчета (по формуле (6)) комбинации констант $(k_d k_p / k_x)$ по ходу полимеризационного процесса при 393 К.

$\frac{k_d k_p}{k_x} \times 10^8, \text{с}^{-1}$	1.0	1.0	1.20	1.22	0.80	0.57	0.52
$t_i, \text{мин}$	30	40	50	60	80	100	200

Согласно работе [14] $k_x = 10^8$, $k_p = 2 \times 10^3 \text{ л/моль с}$ при 393 К. Тогда величина k_d (393 К) для ПСФ-1 в ходе полимеризационного процесса должна колебаться в пределах $(2.5-5) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Значение k_d для этой же температуры, измеренное из экспериментов с добавками бензохинона, равно $1.8 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Совпадение, с учетом погрешности справочных величин k_x и k_d , можно считать вполне удовлетворительным. Из данных, суммированных в обзоре [7], следует, что величины k_d для аллоксиаминов типа ПСФ-1, измеренные различными методами, расходятся в несколько раз (в худших случаях – на порядок).

Таким образом, разработан новый метод измерения главной кинетической характеристики аллоксиаминов как агентов “живой” радикальной полимеризации – величины константы скорости их

гомолитического разложения, отличающейся чрезвычайной простотой в сочетании с надежностью. Дополнительным преимуществом метода является отсутствие каких-либо ограничений по величине и составу углеводородного фрагмента в молекулах аллоксиаминов. Ограничения такого рода присущи наиболее близкому аналогу [9] нашего метода, базирующемуся на хроматографическом анализе реакционной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Голиков И.В., Березин М.П., Могилевич М.М., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1824.
- Лагунов В.М., Голиков И.В., Смирнов Б.Р., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1442.
- Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987.
- Otsu T., Yoshida M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. B. 3. № 2. S. 127.
- Otsu T., Yamashita K., Tsuda K. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 287.
- Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1993. V. 68. P. 6.
- Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
- Veregin R.P.N., Georges M.K., Hamer G.K., Kazmaier P.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4391.
- Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 32. № 17. P. 5183.
- Ковтун Г.А., Александров А.Л., Голубев В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 10. С. 2197.
- Королев Г.В., Бакова Г.М., Березин М.П. // Высокомолек. соед. (в печати).
- Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L.M., Georges M.K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2746.
- Fischer H. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5666.
- Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.

A New Method for Determination of the Rate Constants of Reversible Homolysis of Alkoxyamines in Application to the "Living" Radical Polymerization Regime

G. V. Korolev, M. P. Berezin, G. M. Bakova, and I. S. Kochneva

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—A new method is proposed for determining the rate constant (k_d) of homolysis of alkoxyamines (RX) from the accumulation kinetics of the paramagnetic product of the reaction (nitroxyl radical X[·]) measured by the EPR spectroscopy under conditions of the reversibility suppressed by adding strong acceptor (X') of hydrocarbon radicals R[·] competitive with X[·]. The conditions of effective competition are established and expressed in terms of the relationship between the X' and X[·] concentrations. The efficiency, accuracy, and reliability of the method are demonstrated using data for the previously synthesized and characterized styrene-containing RX decomposing in the temperature range of 333–403 K in a styrene medium. The measured k_d are compared with the published data and the results of our independent studies.