

УДК 541.(64+515):542.952

## ОБРАТИМОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ НИТРОКСИЛАМИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ<sup>1</sup>

© 2000 г. М. Ю. Заремский, А. В. Морозов, 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 20.01.2000 г.  
Принята в печать 06.03.2000 г.

Изучена кинетика псевдоживой радикальной сополимеризации стирола (активного мономера) с метилакрилатом (неактивным мономером) в условиях обратимого ингибиования 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксилом (ТЕМПО) при различном соотношении мономеров. Сополимеризация протекает на фоне стационарной концентрации ТЭМПО и характеризуется падением скорости реакции по ходу процесса. Определено значение константы равновесия диссоциации концевых связей в сополимере на радикалы и предложена кинетическая модель сополимеризации.

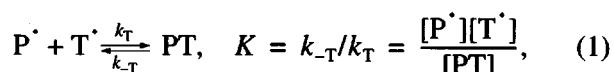
### ВВЕДЕНИЕ

Ранее была показана принципиальная возможность контролируемого синтеза сополимеров стирола с акриловыми мономерами в присутствии нитроксила [1–3]. Установлено [4, 5], что эта сополимеризация в условиях избытка стирола протекает по псевдоживому механизму за счет обратимости реакции обрыва цепи на нитроксиках. Несмотря на то, что сами акрилаты не способны полимеризоваться в тех же условиях, они легко вступают в реакцию сополимеризации с избытком стирола. Закономерности сополимеризации (скорость реакции, значение константы равновесия обратимого ингибиования, темп роста ММ) оказываются достаточно близкими к закономерностям “идеальной” псевдоживой гомополимеризации стирола. Это обусловлено тем, что активности мономеров и их соотношение таковы, что на конце растущей цепи преимущественно находится стирольное звено, и реакцией, определяющей псевдоживой механизм сополимеризации, остается, как и в случае гомополимеризации стирола, обратимая рекомбинация стирольного макрорадикала и нитроксила.

В настоящей работе на примере системы стирол–метилакрилат (МА) впервые исследована

кинетика псевдоживой радикальной сополимеризации в присутствии нитроксила при различном соотношении сомономеров с целью выяснения механизма этого процесса.

В качестве количественной характеристики, определяющей псевдоживой механизм сополимеризации, мы выбрали эффективную константу равновесия  $K$  диссоциации концевое мономерное звено–нитроксил, в сополимере ( $\text{PT}$ ) на макрорадикал ( $\text{P}^\cdot$ ) и нитроксил ( $\text{T}^\cdot$ ):



так как известно [4–6], что псевдоживой механизм реализуется при  $K > 10^{-11}$  моль/л.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию стирола с МА исследовали при соотношении мономеров 4.3 : 1, 1 : 1 и 0.43 : 1 при 120°C. Первое соотношение отвечает азеотропному составу смеси ( $r_1 = 0.83$  и  $r_2 = 0.24$  [7]), в двух остальных случаях происходит более быстрый расход стирола. Отношение мольных концентраций инициатор бензоилпероксид (БП) и ТЭМПО составляло 1 : 1.2. Приготовление образцов, измерение скорости сополимеризации с помощью изотермической калориметрии, определение концентрации ТЭМПО методом ЭПР проводили, как

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33358).

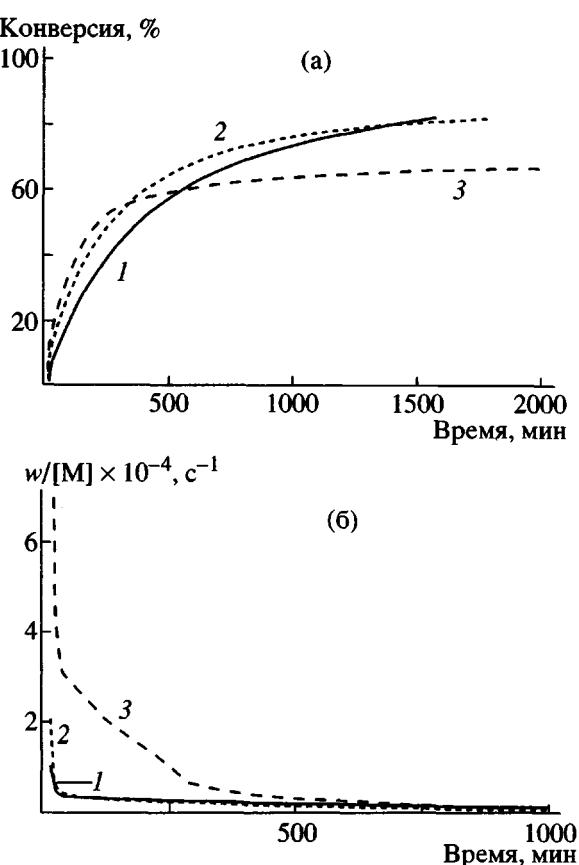


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые сополимеризации стирола с МА в присутствии ТЕМПО при 120°C. Стирол : МА = 4.3 : 1 (1), 1 : 1 (2) и 0.43 : 1 (3), [ТЕМПО]<sub>0</sub> = 6.0 × 10<sup>-3</sup> моль/л.

описано в работе [6]. При расчете кинетических кривых сополимеризации использовали значения теплот гомополимеризации стирола, МА и перекрестного роста 69.1, 77.5 и 74.2 кДж/моль соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые сополимеризации представлены на рис. 1. Видно, что во всех системах на этих кривых можно выделить два участка. В начальный короткий промежуток времени скорость сополимеризации резко понижается (нестационарный участок), затем происходит медленное уменьшение приведенной, т.е. отнесенной к текущей концентрации мономера, скорости ( $w/[M]$ ) сополимеризации. Скорость процесса в нестационарной области тем выше, чем больше доля МА в исходной смеси. В области глубоких конверсий, наоборот, самая высокая скорость отвечает системе, обогащенной стиролом. Сополимеризация в избытке МА не доходит до полного

исчерпания мономеров и прекращается при конверсии ~70%.

Во всех изученных системах изменение концентрации ТЕМПО происходит одинаковым образом (рис. 2): в нестационарной области концентрация ТЕМПО проходит через минимум; в стационарной области концентрация  $[T]_{st}$  ТЕМПО остается постоянной, на 2.5–3 порядка меньшей его исходной концентрации  $[T]_0$ . Такое изменение концентрации ТЕМПО качественно аналогично описанному нами ранее для гомополимеризации стирола и других изученных сополимеризационных процессов [4–6].

Таким образом, независимо от соотношения стирол : МА, основная реакция сополимеризации происходит на фоне постоянной концентрации ТЕМПО, на несколько порядков, превышающей концентрацию активных радикалов роста (таблица). В этих условиях вероятность реакции квадратичного обрыва макрорадикалов ничтожна, и единственным типом обрыва является рекомбинация макрорадикалов с нитроксильными радикалами.

Полученные результаты позволили определить значения эффективной константы равновесной диссоциации аддуктов РТ на стационарном участке в соответствии с уравнением (1). Концентрацию активных радикалов  $P^{\cdot}$  находили из соотношения<sup>2</sup>  $w/[M] = k_p[P^{\cdot}]$ , а концентрацию аддуктов РТ полагали равной  $[PT] = [T]_0 - [T]_{st} \approx [T]_0$ . Из таблицы видно, что в азеотропной системе значение  $K$  незначительно уменьшается по ходу сополимеризации, тогда как в случае избытка МА происходит быстрое падение этого значения. Похожее уменьшение величины  $K$  с ростом степени превращения мы наблюдали и ранее в ходе сополимеризации в азеотропной системе стирол–бутилакрилат, ингибираванной ТЕМПО [4]. Вместе с тем в псевдоживой гомополимеризации величина  $K$  не зависит от времени процесса [6].

Уменьшение  $K$  по ходу сополимеризации, на наш взгляд связано с тем, что в случае сополимеризации мы имеем дело с образованием двух типов аддуктов: для концевого стирольного звена  $M_1$  – активного аддукта  $P_1T$ , способного к диссоциации с константой равновесия  $K_1 = k_{-T_1}/k_{T_1}$  близкой по значению к  $K$  для гомополимеризации стирола и неактивного акрилатного  $P_2T$  с констан-

<sup>2</sup> В работе использовали значение  $k_p$ , рассчитанное по концевой модели с использованием  $k_p = 2040$  и  $12000$  л/моль с для гомополимеризации стирола и МА [7].

Кинетические параметры сополимеризации стирола с МА в присутствии ТЕМПО ( $120^{\circ}\text{C}$ ,  $[T]_0 : [\text{БП}]_0 = 1.2$ ,  $[T]_0 = 6.0 \text{ ммоль/л}$ )

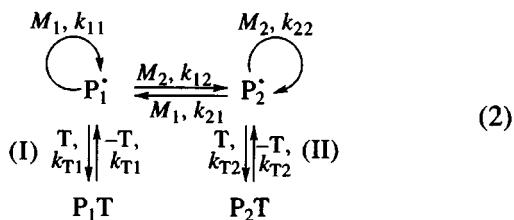
Стирол : МА	Время, мин	$[\text{P}^\cdot] \times 10^8$ , моль/л	$[\text{T}^\cdot]_{\text{ср}} \times 10^5$ , моль/л	$K_{\text{эксп}} \times 10^{11}$ , моль/л	$K_{\text{расчет}}^* \times 10^{11}$ , моль/л
4.3 : 1**	190	1.3	6.5	2.3	2.3
	250	1.3	5.9	2.1	2.3
	310	1.3	5.4	1.9	2.2
	340	1.3	6.5	2.2	2.2
	400	1.2	5.8	1.9	2.2
	450	1.2	6.1	1.9	2.1
	520	1.1	5.6	1.7	2.1
1 : 1	120	0.87	1.1	1.6	2.0
	180	0.74	1.0	1.2	1.8
	240	0.68	0.84	1.0	1.6
	300	0.60	1.1	1.1	1.3
	360	0.53	1.1	1.0	1.1
	420	0.46	1.3	1.0	1.0
	480	0.42	1.1	0.9	0.9
	520	0.40	1.1	0.9	0.9
0.43 : 1	130	0.72	1.5	1.8	1.5
	200	0.49	1.4	1.2	0.92
	310	0.19	2.0	0.65	0.61
	390	0.15	2.5	0.60	0.41
	490	0.10	2.1	0.36	0.28

\* Рассчитана в предположении  $K_1 = 2.5 \times 10^{-11}$ ,  $K_2 = 7.5 \times 10^{-13}$  моль/л.

\*\*  $[T]_0 = 36 \text{ ммоль/л}$ .

той диссоциации  $K_2 = k_{-T_2}/k_{T_2}$ , много меньшей  $K_1$  [4, 5, 8]:

является эффективной величиной, так как зависит от относительной доли аддуктов  $P_1T$  и  $P_2T$ :



Экспериментально измеряемая константа равновесия

$$K = ([P_1^\cdot] + [P_2^\cdot])[T^\cdot]/[T]_0 \quad (3)$$

Меньшее по сравнению с  $K_1$  значение  $K_2$  проявляется в том, что по мере протекания полимеризации в системе будут накапливаться неактивные аддукты  $P_2T$ , что и приводит к понижению значения общей эффективной константы диссоциации.

Простейшая кинетическая модель псевдоживой сополимеризации, учитывающая только те реакции, которые изображены на схеме (2),

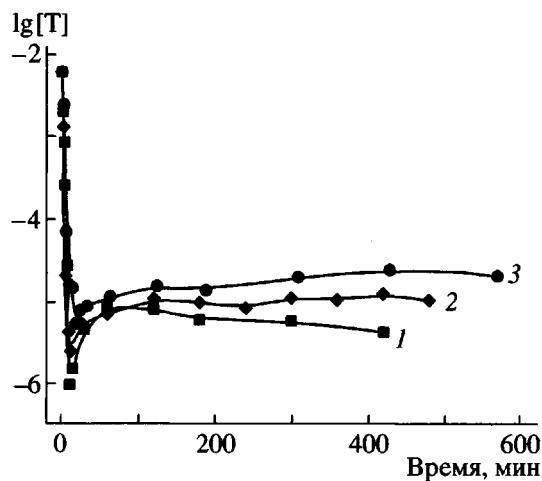


Рис. 2. Зависимость концентрации ТЕМПО от продолжительности сополимеризации стирола с МА при 120°C. Условия те же, что и на рис. 1.

позволяет рассчитать накопление аддуктов  $P_2T$  в системе, используя уравнение

$$d[P_2T]/dt = k_{T2}[P_2^{\cdot}][T^{\cdot}] - k_{-T2}[P_2T] \quad (5)$$

в предположении, что, во-первых, наличие равновесий I и II не изменяет обычного для концевой модели сополимеризации равенства скоростей перекрестного роста, определяющего стационарные концентрации радикалов  $k_{12}[P_1^{\cdot}][M_2] = k_{21}[P_2^{\cdot}][M_1]$ ; во-вторых, в каждый момент времени существует равновесие между аддуктами  $P_1T$  и радикалами  $P_1^{\cdot}$ :  $k_{T1}[P_1^{\cdot}][T^{\cdot}] - k_{-T1}[P_1T] = 0$ ; в-третьих,  $k_{T2} \approx k_{T1}$ . В этом случае уравнение (5) преобразуется в

$$d[P_2T]/dt = k_{-T1} \frac{k_{12}[M_2]}{k_{21}[M_1]} (1 - [P_2T]) - k_{-T2}[P_2T] \quad (6)$$

Интегрирование уравнения (6) дает выражение для доли неактивных аддуктов

$$(P_2T) = \frac{a}{a + k_{-T2}} \{1 - \exp(-(a + k_{-T2})t)\}, \quad (7)$$

где  $a = k_{-T1} \frac{k_{12}[M_2]}{k_{21}[M_1]}$ . В простейшем случае, если аддукты  $P_2T$  не способны к распаду, уравнение (7) упрощается до

$$(P_2T) = 1 - \exp(-at) \quad (8)$$

Следует отметить, что прямого экспериментального определения  $K_2$  для акрилатных и метакрилатных аддуктов с нитроксилами до сих пор не проводили. В литературе высказывали самые разные предположения – от полной неспособности аддуктов  $P_2T$  к реинициированию [9 и ссылки в ней] до способности аддуктов  $P_2T$  к диссоциации ( $K_2 \sim 10^{-8}$  моль/л [10]) существенно большей, чем у стирольных аддуктов. Предварительная оценка реакционной способности акрилатных аддуктов  $P_2T$ , согласно уравнению (7), показала, что изменение эффективной константы равновесия по ходу процесса наилучшим образом описывается, если принять значение  $K_2$  в ~30 раз ниже, чем  $K_1$  (таблица).

Из полученных результатов следует, что глубина протекания сополимеризации стирола с акрилатами по псевдоживому механизму в условиях обратимого ингибиования нитроксилами зависит от соотношения мономеров. Чтобы сополимеризация происходила по псевдоживому механизму во всей области конверсий, необходим изначальный избыток активного мономера – стирола. При избытке неактивного мономера (МА) сополимеризация будет начинаться как псевдоживая, однако по мере накопления неактивных аддуктов будет происходить “вырождение” псевдоживого механизма вплоть до остановки реакции.

Мы считаем, что предложенный в работе метод может быть применен для оценки констант равновесия диссоциации неактивных аддуктов при сополимеризации, для которых в гомополимеризации определить эти значения до сих пор не удавалось.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hawker C.J., Else E., Dao J., Volksen W., Russel T.P., Barclay G.G. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2686.
2. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Tsujii Y., Miyamoto T. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3050.
3. Bohrisch J., Wendler U., Jaeger W. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. P. 975.
4. Плуталова А.В., Заремский М.Ю., Павлов М.Г., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 3. С. 65.

5. Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6359.
6. Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 389.
7. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989.
8. Zaremski M.Yu., Stoyachenko Yu.I., Hrenov V.A., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Russian Polym. News*. 1999. V. 4. № 1. P. 17.
9. Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Macromolecules*. 2000 (in press).
10. Burguiere C., Dourges M.-A., Charleux B., Vairon J.-P. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 12. P. 3883.

## Nitroxyl-Mediated Reversible Inhibition of Free-Radical Copolymerization of Styrene with Acrylic Monomers

**M. Yu. Zaremskii, A. V. Morozov, A. V. Plutalova, M. B. Lachinov, and V. B. Golubev**

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

**Abstract**—The kinetics of the quasi-living radical copolymerization of styrene (active monomer) with methacrylate (inactive monomer) was studied at various ratios of the comonomers under the conditions of reversible inhibition by 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) radicals. It was shown that the copolymerization proceeds at the background of the stationary concentration of TEMPO and is characterized by a reduction in the rate of reaction during the process. The equilibrium constant for the dissociation of the terminal bonds of the copolymer to radicals was determined, and the kinetic model of copolymerization was suggested.