

УДК 541(64+515):547.538.141

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЕ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ НИТРОКСИЛАМИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА<sup>1</sup>

© 2001 г. Е. В. Слонкина, М. Ю. Заремский, Е. С. Гарина, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев

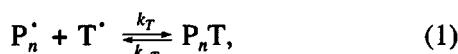
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 25.01.2001 г.  
Принята в печать 11.04.2001 г.

Методами изотермической калориметрии и ЭПР изучено влияние температуры на кинетику псевдоживой радикальной полимеризации стирола, инициированной пероксидом бензоила, под действием стабильного радикала – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО). В интервале 110–140°C основной процесс протекает по механизму обратимого ингибиования с практически постоянной скоростью на фоне стационарной концентрации ТЕМПО, возрастающей с повышением температуры. Определена температурная зависимость константы равновесия реакции обратимого ингибиования, рассчитаны эффективная энергия активации полимеризации ( $82 \pm 4$  кДж/моль) и энергия активации реакции реинициирования ( $140 \pm 15$  кДж/моль).

### ВВЕДЕНИЕ

Главной особенностью радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибиирования стабильными радикалами, в частности, полимеризации стирола в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО), является обратимое взаимодействие радикалов роста  $P_n^+$  с радикалами ингибитора  $T^+$  [1, 2]



характеризующееся константой равновесия

$$K = [P_n^+][T^+]/[P_nT] \quad (2)$$

В случае полимеризации стирола с участием ТЕМПО реакция (1) приобретает заметный обратимый характер лишь при повышенных температурах ( $>100^\circ\text{C}$ ); в таких условиях многократное повторение актов диссоциации–рекомбинации (1) обеспечивает псевдоживой механизм роста цепи по ходу процесса.

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

E-mail: zaremski@mail.ru (Заремский Михаил Юрьевич).

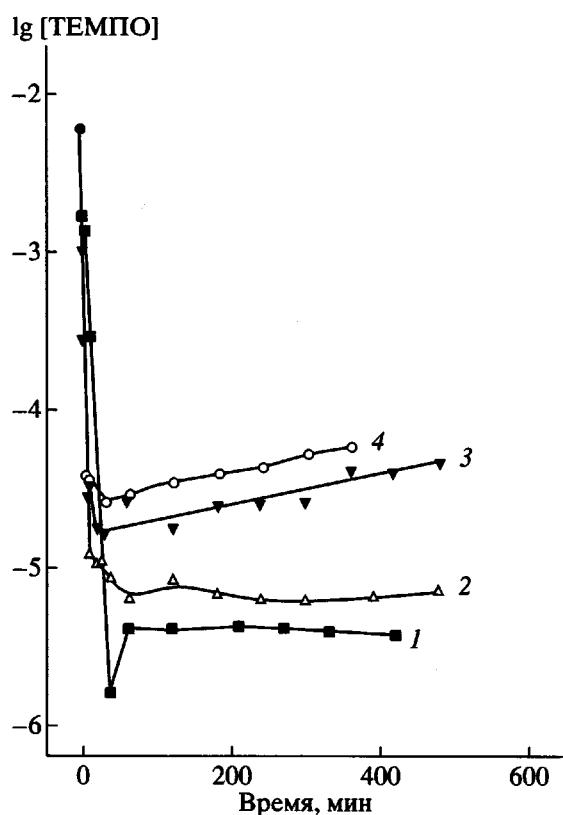
Очевидно, что величина  $K$ , а следовательно, и степень реализации псевдоживого механизма должны сильно зависеть от температуры реакции. Однако прямые экспериментальные исследования влияния температуры на псевдоживую полимеризацию стирола с участием нитроксилов единичны, а количественные характеристики, сообщающиеся в них, часто противоречивы [3–7]. Достоверным можно считать лишь значение энергии активации диссоциации низкомолекулярных аддуктов стирола с различными нитроксилами  $P_nT E_a \approx 130$  кДж/моль [4, 5, 8].

В настоящей работе изучено влияние температуры на равновесие обратимого ингибиования (1) в системе стирол–пероксид бензоила–ТЕМПО и определены количественные характеристики этого процесса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для кинетического анализа готовили растворением ТЕМПО (6.0 ммоль/л) и пероксида бензоила (5.0 ммоль/л) в свежеперегнанном стироле; смесь помещали в ампулу, вакуумировали путем последовательного замораживания–размораживания до остаточного давления 0.01 мм рт. ст. и отпаивали.

Кинетические измерения проводили методом изотермической калориметрии на дифференци-



**Рис. 1.** Изменение концентрации ТЕМПО в ходе полимеризации.  $[TEMPO]_0 = 6 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[TEMPO] : [\text{пероксид бензоила}] = 1.2$ . Температура полимеризации 110 (1), 120 (2), 130 (3) и 140°C (4).

альном микрокалориметре ДАК-1.1А. Изменение концентрации ТЕМПО в ходе полимеризации регистрировали при помощи ЭПР в термостатируемой ячейке спектрометра РЭ-1307.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультрастирогелем с размерами пор  $10^3$ ,  $10^5$  Å и линейной колонкой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования реакции обратимого ингибирования полимеризации стирола нитроксилами использовали разработанный нами ранее [9] подход, основанный на сочетании методов изотермической калориметрии и ЭПР, что позволяет проводить непрерывную регистрацию скорости полимеризации и параллельно на таком же образце следить за изменением концентрации нитроксила.

На рис. 1 представлено изменение концентрации нитроксильных радикалов по ходу процесса

при различных температурах полимеризации. На всех кривых можно выделить два характерных участка. В короткий начальный промежуток времени происходит быстрое уменьшение количества ТЕМПО; через 0.5–2 ч после начала реакции концентрация ТЕМПО становится постоянной или изменяется незначительно. Такое изменение концентрации ТЕМПО типично для систем, в которых соотношение концентраций ингибитора и инициатора близко к удвоенной эффективности инициирования, т.е.  $[TEMPO] : [\text{пероксид бензоила}] = 1.2$  [1]. В этих системах в результате быстрого распада инициатора и образования первичных аддуктов концентрация ТЕМПО в начале процесса резко падает практически до нуля. Затем, после начала полимеризации, концентрация нитроксила начинает возрастать в результате высвобождения радикалов ТЕМПО по реакции квадратичного обрыва растущих цепей. По мере увеличения концентрации ТЕМПО вероятность квадратичного обрыва уменьшается до тех пор, пока она не станет незначительной по сравнению с обрывом на радикалах ТЕМПО. Начиная с этого момента, концентрация нитроксила практически перестает изменяться, и система приходит к состоянию равновесия (1): диссоциация – обрыв на радикалах ТЕМПО<sup>2</sup>.

С повышением температуры полимеризации продолжительность начального участка сокращается. Абсолютная величина концентрации ТЕМПО на стационарном участке в интервале 110–140°C увеличивается на порядок (от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  моль/л).

Особенности поведения кинетических кривых полимеризации стирола (рис. 2) хорошо согласуются с данными по расходу ТЕМПО. В начале, после быстрого падения концентрации нитроксила, полимеризация протекает с высокой скоростью; на стационарном участке приведенная скорость полимеризации меняется незначительно вплоть до глубоких конверсий.

С увеличением температуры скорость полимеризации возрастает как на начальном, так и на стационарном участке. Эффективная энергия активации полимеризации стирола в стационарной области составляет  $82 \pm 4$  кДж/моль.

<sup>2</sup> Известно, что по ходу процесса полимеризации в системе возникает помимо ТЕМПО второй нитроксил, параметры спектра которого, а следовательно, и его химическая природа, резко отличаются от ТЕМПО. По имеющимся данным [9], этот новый нитроксил не участвует (по крайней мере в той же степени, как и ТЕМПО) в реакциях диссоциации–рекомбинации, и при определении стационарной концентрации нитроксила нами не учитывался. Следует отметить, что с ростом температуры относительная интенсивность спектра ЭПР второго нитроксила уменьшается.

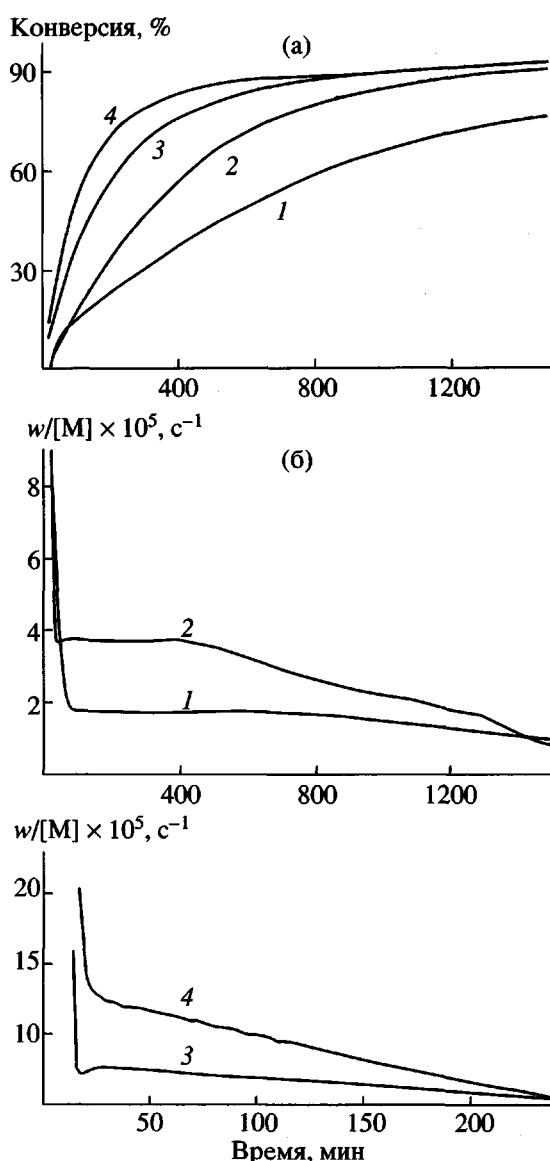


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации стирола.  $[\text{ТЕМПО}]_0 = 6.0 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{ТЕМПО}] : [\text{пероксид бензоила}] = 1.2$ . Температура полимеризации 110 (1), 120 (2), 130 (3) и 140°C (4).

Используя выражение для приведенной скорости полимеризации  $w/[M]$

$$\frac{w}{[M]} = k_p [P_n^{\cdot}],$$

можно рассчитать<sup>3</sup> равновесную концентрацию растущих радикалов. Значение  $[P_n^{\cdot}]$  в стационарной области равно  $\sim 10^{-8}$  моль/л и не очень сильно

<sup>3</sup> В расчетах использовали выражение для  $k_p$ :  $k_p = 10^{7.63} \exp(-32500/RT)$  л/моль с [10].

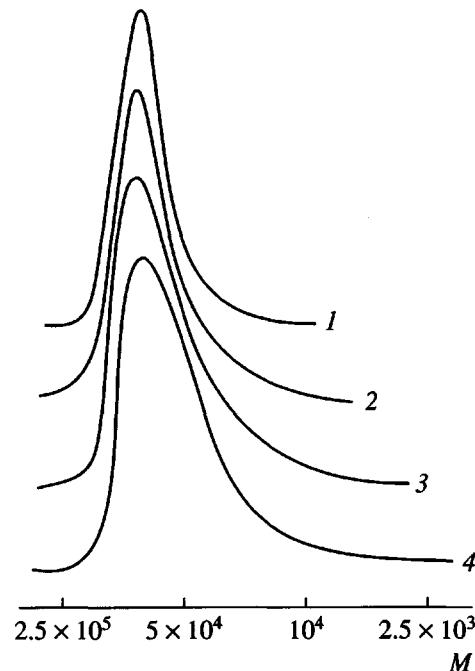


Рис. 3. ГПХ-кривые ПС, полученного в присутствии ТЕМПО на предельных конверсиях. Температура полимеризации 110 (1), 120 (2), 130 (3) и 140°C (4).

зависит от температуры (таблица). Таким образом, при всех исследованных температурах основной процесс полимеризации стирола протекает в условиях, когда концентрация ТЕМПО на 2–3 порядка выше концентрации радикалов роста. Такое соотношение обеспечивает существенное преимущество реакции рекомбинации радикалов роста с нитроксилем по сравнению с реакцией квадратичного обрыва и протекание полимеризации по псевдоживому механизму. Рассчитанные по формуле (2) значения  $K$  представлены в таблице. Видно, что с ростом температуры на 30°C величина  $K$  увеличивается на ~1 порядок.

Анализ температурной зависимости константы равновесия позволяет найти энергию активации  $E_a(k_{-T})$  распада аддукта ПС–ТЕМПО, т.е. реакции реинициирования. Поскольку обратная реакция (рекомбинация радикалов роста с ТЕМПО) процесс практически безактивационный, справедливо приближение  $E_a(k_{-T}/k_T) \approx E_a(k_{-T})$ . Полученное значение составляет  $140 \pm 15$  кДж/моль и хорошо согласуется с данными других методов [8].

ГПХ-анализ образцов ПС, выделенных на предельных конверсиях, показал, что увеличение температуры полимеризации практически не оказывает влияния на величину наиболее вероятной ММ конечного продукта. Кривые ГПХ про-

**Количественные характеристики реакции обратимого ингибиования**

<i>T</i> , °C	Время, мин	[T <sup>+</sup> ] × 10 <sup>5</sup> , моль/л	[P <sup>+</sup> ] × 10 <sup>8</sup> , моль/л	K × 10 <sup>11</sup> , моль/л
110	120	0.41	1.1	0.74
	210	0.43	1.1	0.77
	270	0.42	1.1	0.75
	330	0.40	1.1	0.70
	420	0.38	1.1	0.66
				ср. 0.72
120	60	0.62	1.7	1.8
	180	0.68	1.7	2.0
	240	0.62	1.8	1.8
	300	0.62	1.8	1.8
	390	0.65	1.8	1.9
	480	0.71	1.7	2.0
130				ср. 1.9
	30	1.7	2.8	7.8
	120	1.8	2.5	7.5
	180	2.7	2.3	10.4
	240	2.6	2.1	9.1
				ср. 8.7
140	30	2.5	3.7	15
	60	3.0	3.3	16
	120	3.5	2.8	16
	180	4.0	2.2	15
				ср. 15.5

дуктов при различных температурах приведены на рис. 3. В то же время видно, что с увеличением температуры заметно возрастает доля низкомолекулярных фракций и соответственно происходит последовательное снижение значений  $M_n$  от  $75 \times 10^3$  до  $43 \times 10^3$ .

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые важные выводы о

влиянии температуры на механизм псевдоживого процесса. С одной стороны, с повышением температуры существенно возрастает скорость реинициирования и концентрация нитроксила в стационарной области. Это приводит к увеличению числа "ступенек", из которых складывается процесс роста цепи за время полимеризации, а также к уменьшению длины "ступеньки", т.е. числа мономерных звеньев, входящих в цепь между двумя последовательными актами реинициирования и обрыва цепи на нитроксилах. Это приближает псевдоживую полимеризацию к истинно живым процессам. С другой стороны, известно [3, 4, 6], что при высоких температурах ( $>130^\circ\text{C}$ ) начинает заметно сказываться влияние побочных реакций – спонтанной полимеризации стирола и дезактивации ТЕМПО в результате диспропорционирования по реакции (1). Все это должно приводить к увеличению количества "мертвых" цепей в конечном продукте и к уширению ММР, что подтверждается данными ГПХ-анализа: отношение  $M_w/M_n$  на глубоких степенях конверсии последовательно возрастает от 1.3 при  $110^\circ\text{C}$  до 1.9 при  $140^\circ\text{C}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
2. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
3. Catala J.M., Bubel F., Hammouch S.O. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8441.
4. Fukuda T., Tsujii Y., Miyamoto T. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 723.
5. Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L.M., Georges M.K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2746.
6. Ohno K., Tsujii Y., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2503.
7. Stenzel M., Schmidt-Naake G. // Angew. Makromol. Chem. 1999. B. 265. S. 42.
8. Bon S.A.F., Chambard G., German A.L. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 25. P. 8269.
9. Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 389.
10. Gilbert R.G. // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 1491.

## Effect of Temperature on Equilibrium of Reversible Inhibition in Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene

E. V. Slonkina, M. Yu. Zaremskii, E. S. Garina, M. B. Lachinov, and V. B. Golubev

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

**Abstract**—The effect of temperature on the kinetics of benzoyl peroxide-initiated pseudo-living radical polymerization of styrene carried out in the presence of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) radicals was studied by isothermal calorimetry and ESR spectroscopy. It was shown that in the 110–140°C range, the basic process proceeds by the reversible inhibition mechanism at an almost constant rate on the background of the stationary concentration of TEMPO increasing with temperature. The temperature dependence of the equilibrium constant for the reaction of reversible inhibition was determined, and the effective activation energy of polymerization and the activation energy of reinitiation were found to be  $82 \pm 4$  and  $140 \pm 15$  kJ/mol, respectively.