

УДК 541(64+127):542.952

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ¹

© 2001 г. В. Б. Голубев

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

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.

Принята в печать 28.02.2001 г.

Методом спиновой ловушки изучена природа радикалов и кинетика элементарных актов радикальной сополимеризации N-винилпирролидона с малеиновым ангидридом. В ходе сополимеризации удалось непосредственно наблюдать реакции перекрестного роста и оценить их константы скорости ($k_{12} \sim k_{21} \sim 10^4$ л/моль с). На модельной реакции показана возможность присоединения к электронодонорному радикалу комплекса мономеров как единой кинетической частицы. Показано, что вхождение в комплекс с N-винилпирролидоном в 10 раз снижает реакционную способность малеинового ангидрида по отношению к электронодонорному радикалу.

ВВЕДЕНИЕ

При анализе механизма чередующейся сополимеризации электронодонорного мономера N-винилпирролидона (ВП) с электроноакцепторным малеиновым ангидридом (МА) обычно опираются на факт образования между этими мономерами достаточно прочного для систем подобного рода комплекса (константа равновесия $K = 1.2$ л/моль [1]) и заметное увеличение скорости полимеризации при приближении состава мономерной смеси к эквимольному [2, 3]. В работе [4] мы высказали предположение и привели предварительные экспериментальные доказательства в пользу того, что рост цепи в системе ВП–МА, как и в системе стирол–МА, должен в основном происходить не по механизму гомополимеризации комплексов мономеров, а за счет последовательного присоединения мономерных звеньев, которое характеризуется относительно высокими значениями констант скорости перекрестного роста цепи.

Настоящая работа посвящена подробному исследованию механизма этого процесса.

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

E-mail: lachin@genebee.msu.su (Голубев Владимир Борисович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования природы и кинетики реакций активных центров использовали метод спиновой ловушки [5]. Предварительно перегнанный мономер ВП фирмы JSP (США) переконденсировали на вакуумной установке в ампулы для регистрации спектров ЭПР непосредственно перед опытом, куда заранее были внесены твердые компоненты реакционной системы – мономер МА, инициатор – дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК) и спиновая ловушка – 2-метил-2-нитрозопропан (Т). Мономер МА возгоняли перед опытом. Все работы с растворами Т во избежание его фотолиза проводили при освещении лампой 15 Вт, защищенной кюветой, содержащей насыщенный раствор хлорида меди. Реакции с участием ЦПК проводили при 35°C, остальные – при комнатной температуре. Ампулы дегазировали путем повторения циклов замораживания–размораживания. Образцы перед опытом выдерживали не менее 20 мин при комнатной температуре для того, чтобы димер Т полностью диссоциировал. Контроль по поглощению при 680 нм показал, что диссоциация димера была полной вплоть до концентрации 0.7 моль/л. Растворы Т в реакционной смеси в темноте (в отсутствие ЦПК) при 20°C стабильны по крайней мере в течение 2 ч; через 50 ч концентрация Т из-за протекания побочных реакций падала на 10%.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1307.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

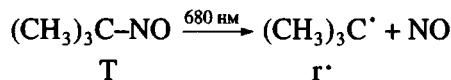
При исследовании радикальной полимеризации методом спиновой ловушки реакции радикалов с Т (реакции спинового захвата) конкурируют с реакциями инициирования (точнее – реакциями присоединения инициирующих радикалов к молекулам мономера) и роста цепи. Значения констант скорости спинового захвата достаточно высоки – 10^5 – 10^8 л/моль с [5] и на несколько порядков превосходят типичные значения констант скорости роста цепи (10^1 – 10^4 л/моль с). Концентрация Т в реакционной смеси обычно составляет 10^{-1} – 10^{-3} моль/л; при более низких концентрациях спектр ЭПР оказывается слишком слабым. Сопоставление этих величин естественно объясняет то обстоятельство, что в присутствии спиновой ловушки (как и любого сильного радикального ингибитора) полимерная цепь не может заметно вырасти, и выводы о механизме и кинетике элементарных стадий полимеризации делаются на основании анализа первых актов роста полимерной цепи. В связи с этим при исследовании сополимеризации особое значение приобретает возможность избирательно осуществить первый акт процесса и получить в самом начале радикал только одного мономера. При исследовании чередующейся сополимеризации, когда один из мономеров является электронодонором (в данном случае – ВП), а другой – электроноакцептором (МА), решение этой задачи упрощается, поскольку радикальные реакции в таких системах характеризуются значительным полярным эффектом [4] и можно провести практически безошибочное избирательное инициирование, меняя природу инициирующего радикала.

Инициирование сополимеризации трет-бутильными радикалами

Чтобы избирательно начать цепь чередующегося сополимера со звена электроноакцепторного мономера МА, в качестве инициирующего удобно выбрать трет-бутильный радикал г·. Положи-

тельный индуктивный эффект трех метильных групп определяет сильные электронодонорные свойства этого радикала.

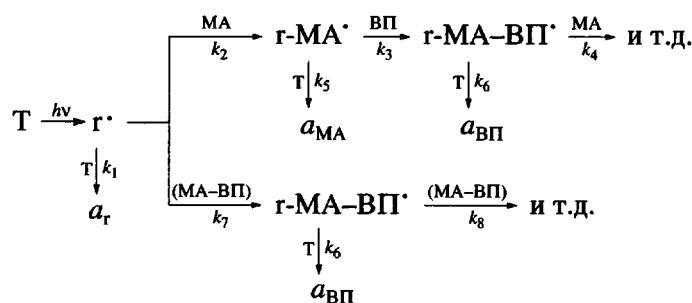
Константа скорости присоединения г· к МА очень велика – $k_2 = 1.5 \times 10^8$ л/моль с [6]; к электронодонорному ВП его присоединение происходит на 4 порядка медленнее. Поэтому при не очень большой разнице в концентрации указанных мономеров в полимеризующейся системе г· будет присоединяться только к МА. Большим удобством использования радикала г· в качестве инициирующего является то обстоятельство, что для его образования не надо вводить в систему новые компоненты, так как он образуется при фотолизе спиновой ловушки Т красным светом:



Инициирующий радикал г· реагирует с МА с образованием первичного радикала роста цепи г-МА·. Оба радикала г· и МА· в присутствии ловушки Т захватываются ею; при этом образуются стабильные нитроксильные радикалы (спиновые аддукты) a_T и a_{MA} . Радикал г-МА· кроме того может присоединяться к молекуле ВП с образованием вторичного радикала роста цепи г-МА-ВП·, который также будет захватываться Т, в результате чего образуется стабильный аддукт a_{VP} и т.д.

Если комплекс мономеров (МА-ВП) также способен участвовать в процессе роста полимерной цепи в качестве самостоятельной кинетической единицы, то следует также допустить возможность присоединения г· к комплексу (МА-ВП) с его акцепторной стороны. При этом сразу образуется вторичный радикал г-МА-ВП·.

Сказанное удобно выразить в виде следующей схемы:



Здесь a_i – аддукт Т с радикалом i.

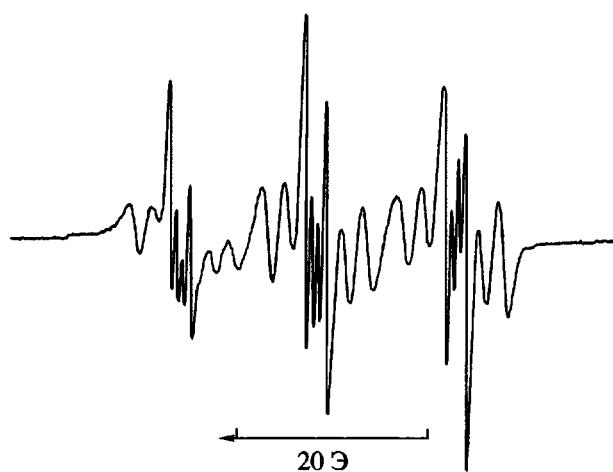


Рис. 1. Спектр ЭПР фотолизированного (680 нм) раствора малеинового ангидрида $[MA] = 4 \times 10^{-2}$ моль/л и спиновой ловушки $[T] = 3 \times 10^{-3}$ моль/л в N-винилпирролидоне.

Спектры ЭПР аддуктов a_r , a_{MA} и a_{BP} достаточно сильно различаются: спектр a_r – триплет с $A_N = 15.5$ Э [7], a_{MA} – триплет квартетов с $A_N = 14.2$ Э, $A_{H_p} = 2.47$ Э, $A_{H_q} = 0.8$ Э [6]. К спектру a_{BP} естественно отнести 18-ти линейный спектр ($3 \times 3 \times 2$) с $A_{N_a} = 14.2$ Э, $A_{N_b} = 4.2$ Э, $A_{H_p} = 2.3$ Э (рис. 1). Подбирая концентрации компонентов реакционной смеси, можно получить практически чистые спектры каждого из аддуктов, смоделировать их наложение и для каждого случая найти раздельно концентрации всех трех аддуктов $[a_i]$ и соответственно скоростей их накопления $d[a_i]/dt$.

Все количественные кинетические измерения ведутся только на линейных начальных участках кинетических кривых. В этом случае $(d[a_i]/dt) = ([a_i]/t)$. Если концентрации аддуктов находятся из одного спектра, то отношение скоростей накопления аддуктов равно отношению их концентраций. При очень низкой концентрации ловушки полимерная цепь может вырасти до достаточно большой длины, и отношение концентраций аддуктов с радикалами обоих мономеров будет зависеть от их стационарных концентраций, но не от концентрации ловушки. В реальных экспериментах достичь этого удается далеко не всегда, поскольку интенсивность спектра ЭПР при низкой концентрации Т оказывается слишком малой. При достаточно больших концентрациях ловушки ($[T] > 10^{-2}$ моль/л) можно ограничиться первыми актами процесса, изображенными на схеме.

Для этого случая

$$\frac{[a_{BP}]}{[a_{MA}]} = \frac{K[BP]}{1 + K[BP]k_2} k_7 + \frac{k_3[BP]}{k_5[T]} \left(1 + \frac{K[BP]}{1 + K[BP]k_2} k_7 \right), \quad (1)$$

где $K = 1.2$ л/моль – константа равновесия комплексообразования МА и ВП. При выводе уравнения (1) реакцию захвата радикала $\cdot r$ ловушкой не учитывали, так как она не влияет на отношение концентраций аддуктов a_{BP} и a_{MA} .

Если бы к инициирующему радикалу $\cdot r$ присоединялся комплекс мономеров, который и в дальнейшем оставался основной кинетической единицей процесса, то в спектрах ЭПР наблюдался бы только аддукт с радикалом ВП $\cdot \left(\frac{[a_{BP}]}{[a_{MA}]} \rightarrow \infty \right)$.

Если комплекс мономеров не может выступать в качестве самостоятельной кинетической единицы в этом процессе и не присоединяется к инициирующему радикалу $\cdot r$ (который может рассматриваться как модель радикала роста ВП \cdot донорного мономера), то $k_7 = 0$ и уравнение (1) превращается в следующее:

$$\frac{[a_{BP}]}{[a_{MA}]} = \frac{k_3[BP]}{k_5[T]} \quad (2)$$

Экспериментальная зависимость $\frac{[a_{BP}]}{[a_{MA}]}$ от $[T]^{-1}$ приведена на рис. 2а. Видно, что в соответствии с уравнением (1) эта зависимость линейна. Значение константы k_5 спинового захвата радикала МА \cdot неизвестно. Если в качестве оценки для k_5 принять значение для констант скорости захвата вторичных алкильных радикалов $k = 6 \times 10^6$ л/моль с [5], то по углу наклона прямой рис. 2а найдем значение одной из двух констант перекрестного роста цепи $k_3 = 3 \times 10^4$ л/моль с. Реально, по-видимому, радикал МА \cdot заметно менее активен, чем вторичные алкильные радикалы, и более реальной представляется оценка $k_5 = 7 \times 10^5$ л/моль с [8]. Тогда $k_3 = 4 \times 10^3$ л/моль с. Несмотря на некоторую неопределенность численной величины константы k_3 перекрестного роста, ясно, что она достаточно высока ($k_3 \sim 10^4$ л/моль с) и характеризует реальную, непосредственно наблюдаемую реакцию перекрестного роста цепи.

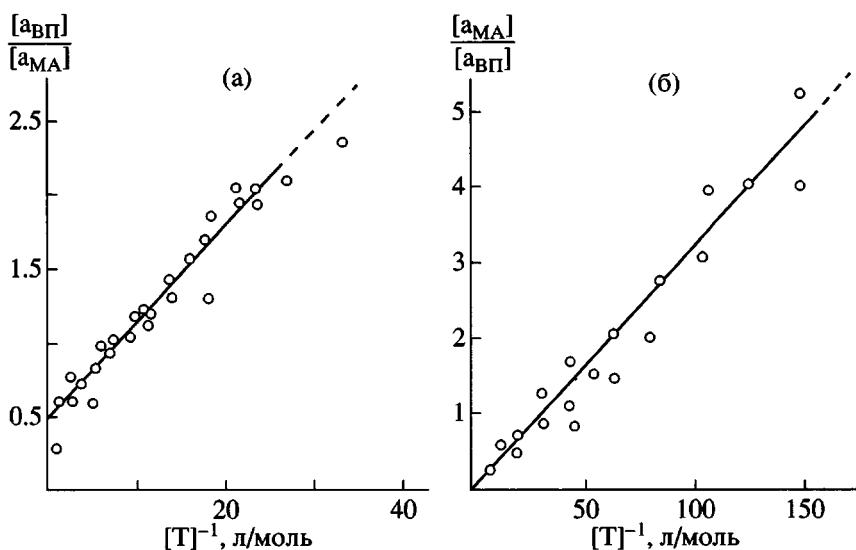
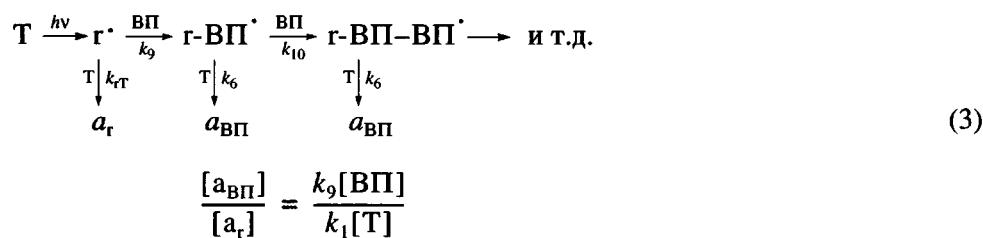


Рис. 2. Зависимость отношения концентраций спиновых аддуктов $[a_{\text{BP}}]/[a_{\text{MA}}]$ и $[a_{\text{MA}}]/[a_{\text{BP}}]$ от обратной концентрации ловушки $[T]^{-1}$. а: $[\text{MA}] = 4 \times 10^{-2}$ моль/л, $T = 22^\circ\text{C}$. б: [дициклогескилпероксидикарбонат] = $= 0.2$ моль/л, $T = 35^\circ\text{C}$.

Принципиально важным является тот факт, что прямая рис. 2 не экстраполируется в 0, а отсекает на оси ординат отрезок $\frac{[a_{\text{BP}}]}{[a_{\text{MA}}]} = 0.53 \pm 0.07$, достоверно отличный от нуля. Это означает, что наряду с последовательным присоединением мономерных звеньев принципиально возможно присоединение к электронодонорному радикалу r^\cdot в едином элементарном акте комплекса мономеров ($\text{MA}-\text{BP}$). Необходимо отметить, что появление ненулевого отрезка на оси ординат рис. 2а не может быть следствием неточного моделирования или разделения спектров разных аддуктов,

так как по крайней мере 6 из 18 линий спектра ЭПР аддукта a_{BP} не перекрываются линиями спектров a_{MA} и a_{r} , и обнаружение и определение концентрации $[a_{\text{BP}}]$ не требует разделения спектров.

Наличие неисчезающего при высокой концентрации ловушки вклада спектра аддукта a_{BP} могло бы быть следствием неучтеноной при выводе уравнения (1) реакции прямого присоединения r^\cdot к BP. Мы проверили такую возможность. При фотолизе красным светом раствора ловушки в BP в спектре ЭПР наблюдаются компоненты аддуктов a_{r} и a_{BP} .



Значение k_1 известно достаточно надежно и составляет 3.3×10^6 л/моль с [5]. В интервале $[\text{T}]$ от 0.1 до 1.1 моль/л значение $k_9 = (1.5 \pm 0.7) \times 10^4$ л/моль с. Нетрудно оценить, что при $[\text{T}] = 1$ моль/л и $[\text{MA}] = 4 \times 10^{-2}$ моль/л доля аддуктов a_{BP} , образующихся при прямом присоединении r^\cdot

к BP, составляет менее 5% от наблюдаемой, что безусловно выходит за рамки ошибки опыта.

Вопрос об изменении реакционной способности мономеров при входлении их в молекулярный комплекс в настоящее время остается открытым. Кинетический анализ процессов чередующейся

сополимеризации не позволяет получить такую информацию [4, 9].

Рассмотрим полученные результаты с этих позиций. В отсутствие МА при $[T] = 1$ $\frac{[a_{\text{ВП}}]}{[a_r]} = \frac{k_9[\text{ВП}]}{k_1[T]} = \frac{1.5 \times 10^4 \times 7.5}{3.3 \times 10^6 \times 1} = 3.4 \times 10^{-2}$. При введении МА до-

ля аддуктов $a_{\text{ВП}}$ по отношению к сумме концентраций аддуктов a_r и $a_{\text{МА}}$ будет меняться по-разному в зависимости от направления реакции r^\cdot с МА и изменения реакционной способности МА в этой системе.

1. Если после входления в комплекс МА теряет реакционную способность, то реагирует с r^\cdot только мономер МА, остающийся свободным; радикал ВП $^\cdot$ образуется только при прямой реакции r^\cdot с ВП. При $[\text{МА}]_0 = 4 \times 10^{-2}$ моль/л и $K = 1.2$ л/моль $[\text{МА}]_{\text{своб}} = 3.6 \times 10^{-3}$ моль/л:

$$\frac{[a_{\text{ВП}}]}{[a_{\text{МА}}] + [a_r]} = \frac{1.5 \times 10^4 \times 7.5}{1.5 \times 10^8 \times 3.6 \times 10^{-3} + 3.3 \times 10^6 \times 1} = 2.9 \times 10^{-2}$$

Такое изменение остается в пределах ошибки опыта.

2. Если реакционная способность МА в комплексе несколько падает, остается неизменной или расстет, но при реакции с r^\cdot или сразу после нее комплекс распадается (диссоциативная модель присоединения комплекса [10]), то доля аддуктов $a_{\text{ВП}}$ должна резко упасть.

3. Если комплекс мономеров может присоединиться к r^\cdot как целое, то доля $a_{\text{ВП}}$ при введении МА должна возрастать. Видно, что эксперименту соответствует только этот последний случай.

Приведенные данные позволяют вычислить константу k_7 присоединения r^\cdot к комплексу мономеров.

$$\left(\frac{[a_{\text{ВП}}]}{[a_{\text{МА}}]} \right)_{\frac{1}{T} \rightarrow 0} = \frac{k_9[\text{ВП}] + k_7[(\text{МА} - \text{ВП})]}{k_2[\text{МА}]} = 0.53 \quad (4)$$

При $[\text{МА}]_0 = 4 \times 10^{-2}$ моль/л, $[(\text{МА} - \text{ВП})] = 3.6 \times 10^{-2}$ моль/л, $k_7 = 1.4 \times 10^7$ л/моль с.

Таким образом, комплекс МА и ВП может как целое присоединяться к радикалу r^\cdot . Эти результаты рассматриваются как прямое экспериментальное доказательство реальности такого элементар-

ного акта. Хотя, начиная с работ Staudinger [11], модель роста цепи чередующегося сополимера за счет присоединения комплекса мономеров как единой кинетической единицы считается общепринятой [4, 10], прямые эксперименты, подтверждающие такую возможность, нам не известны.

Из приведенных результатов также следует, что реакционная способность МА по отношению к r^\cdot в комплексе снижается по сравнению со свободным мономером в $k_2/k_7 \sim 10$ раз. Этот результат полностью согласуется с полученными ранее данными по снижению в этой же реакции (также примерно десятикратному) реакционной способности МА в комплексе с сильными электронодонорными молекулами – диметиланилином и пиридином [4, 12].

Если реакцию r^\cdot с МА или комплексом (МА–ВП) рассматривать как модель реакций роста цепи с радикалом ВП $^\cdot$ электронодонорного мономера, то легко оценить, что присоединение комплекса обеспечивает при реальных концентрациях мономеров от 10 до 40% актов роста цепи с участием $\sim \text{ВП}^\cdot$. Остальная часть актов роста – реакции $\sim \text{ВП}^\cdot$ со свободным МА ($k_4 \sim 10^4$ л/моль с).

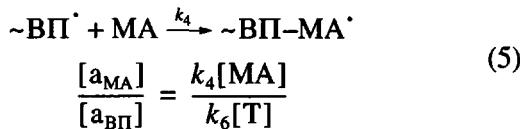
Инициирование полимеризации циклогексилоксикарбоксильными радикалами

Чтобы наблюдать другую реакцию перекрестного роста, необходимо начать цепь с радикала ВП $^\cdot$ электронодонорного мономера. Для этого в качестве инициатора использовали дициклогексипероксидикарбонат. При его распаде образуется активный циклогексилоксикарбоксильный радикал RO $^\cdot$, обладающий электроноакцепторными свойствами; константа скорости его присоединения к ВП в 20 раз больше, чем к МА [13].

Реакционная схема аналогична предыдущему случаю, но радикалы ВП $^\cdot$ и МА $^\cdot$ меняются местами: ВП $^\cdot$ является первичным радикалом роста цепи, а МА $^\cdot$ – вторичным. Экспериментальная зависимость отношения концентраций аддуктов $a_{\text{МА}}$ и $a_{\text{ВП}}$ приведена на рис. 2б. Видно, что эта зависимость хорошо описывается прямой, проходящей через начало координат. Последнее обстоятельство подтверждает тот факт, что прямое присоединение RO $^\cdot$ к МА несущественно; вклад этой реакции в условиях опыта ([ВП] = 7.5 моль/л, [МА] = 1 моль/л) не более 0.006. Прямого присоединения

нения к RO[·] комплекса мономеров в пределах точности эксперимента также не наблюдается.

Этот результат представляется достаточно важным. При исследовании механизма чередующейся сополимеризации во многих системах, сополимеризация в которых формально подчиняется закономерностям "комплексного" роста цепи, приходится постулировать факт резкого (в сотни и тысячи раз) увеличения реакционной способности донорного мономера в комплексе [4]. Очевидно, что ничего подобного в данном случае не происходит. Реально удается наблюдать только реакцию перекрестного роста цепи, которая и обеспечивает появление радикалов MA[·].



Так как при начальной концентрации [MA]₀ = 1 моль/л концентрация свободного мономера [MA] = 0.11 моль/л, то из тангенса угла наклона прямой рис. 2б отношение $k_4/k_6 = 0.27 \pm 0.04$.

Как и в случае радикала MA[·], константа k_6 скорости захвата радикала ВП[·] неизвестна. Для оценки можно принять, что она равна константе захвата радикала стирола. При таком допущении $k_6 = 4.7 \times 10^4$ л/моль с [13] и $k_4 = 1.3 \times 10^4$ л/моль с.

Итак, применение метода спиновой ловушки позволило однозначно обнаружить реакции перекрестного роста цепи. Оценка значений констант k_3 и k_4 скорости этих реакций показала, что они близки друг к другу и составляют около 10^4 л/моль с. Это согласуется с известным фактом – максимальной скоростью сополимеризации при составе, близком к эквимольному [2, 3]. На модельной реакции

удалось прямо наблюдать присоединение к электронодонорному трет-бутильному радикалу комплекса мономеров МА и ВП в едином элементарном акте. В соответствии с результатами, полученными ранее, оказалось, что вхождение МА в комплекс снижает его реакционную способность в 10 раз. Оценка показывает, что реакция присоединения комплекса мономеров может обеспечить вхождение в полимерную цепь около четверти мономерных звеньев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев А.Н., Бондаренко В.М., Шакалова Н.К. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 10. С. 737.
2. Georgiev G., Konstantinov Kh., Kabaivanov V. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 23. P. 6302.
3. Fehervari F., Asori M., Foldes-Beresnikh T., Tudos F. // Polym. Bull. 1987. V. 18. № 5. P. 225.
4. Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
5. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984.
6. Мун Г.А., Голубев В.Б., Скорикова Е.Е., Зубов В.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. 1983. Т. 24. № 3. С. 280.
7. Метод спиновых меток / Под ред. Берлинера Л. М.: Мир, 1979.
8. Лунина А.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1992.
9. Голубев В.Б., Даадаева Ю.С., Королев Б.А., Лунина А.В. М., 1993. 37 с. – Деп. в ВИНТИ 29.04.93, № 1164.
10. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация / Под ред. Кренцеля Б.А. М.: Наука, 1983.
11. Staudinger H., Ritzenhalter B. // Ber. 1935. B. 68. S. 455.
12. Булгакова Л.М., Голубев В.Б. М., 1988. 19 с. – Деп. в ВИНТИ 11.04.88, № 3828.
13. Голубев В.Б. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1987.

Mechanism and Kinetics of Elementary Reactions in Alternating Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone with Maleic Anhydride

V. B. Golubev

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

Abstract—The nature of radicals and the kinetics of elementary reactions in the radical copolymerization of N-vinylpyrrolidone with maleic anhydride were studied by the spin-trap method. This method allowed the reactions of cross propagation to be directly observed in the course of copolymerization and to estimate their rate constants ($k_{12} \sim k_{21} \sim 10^4$ l/mol s). Using the model reaction as an example, it was shown that the comonomer complex can add to an electron donor radical as a common kinetic unit. It was demonstrated that the incorporation of maleic anhydride into a complex with N-vinylpyrrolidone causes a tenfold decrease in the reactivity of this comonomer toward the electron donor radical.