

УДК 541(127+64):547.538.141

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА МЕТОДОМ СПИНОВОЙ ЛОВУШКИ¹

© 2001 г. В. Б. Голубев*, О. О. Максименко*, В. П. Зубов**

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

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.
Принята в печать 11.04.2001 г.

Определены значения основных кинетических констант элементарных стадий полимеризации стирола в присутствии спиновой ловушки 2-метил-2-нитрозопропана при 35°C: константы скорости инициирования (инициатор – дициклогексилпероксидкарбонат), $k_1 = 7 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$; константы скорости спинового захвата радикала роста $k_4 = 4.6 \times 10^4 \text{ л/моль с}$; константы скорости рекомбинации радикала роста с нитроксильным аддуктом $k_6 = 4 \times 10^6 \text{ л/моль с}$.

ВВЕДЕНИЕ

Метод спиновой ловушки является эффективным средством исследования радикальной гомо- и сополимеризации [1–3]. В ряде случаев для суждения о механизме процесса достаточно качественной информации о природе активных радикалов, которую можно получить, анализируя спектр ЭПР аддуктов спиновой ловушки с активными радикалами, возникающими в реакционной среде. Однако возможности метода принципиально расширяются, если наряду с качественным аспектом метода удается использовать возможности получения количественной информации о кинетике элементарных актов радикальной полимеризации [3].

В настоящей работе показана возможность получения кинетической информации методом спиновой ловушки на примере исследования гомополимеризации стирола.

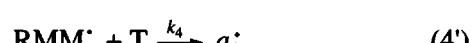
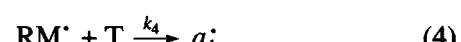
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы, содержащие спиновую ловушку – 2-метил-2-нитрозопропан (Т), стирол и дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК) в качестве инициатора,

готовили при 0°C смешением дозированных (по весу или объему) компонентов непосредственно в ампулах для регистрации спектров ЭПР. Чтобы избежать фотолиза Т, приготовление образцов проводили при освещении лампой 20 Вт через светофильтр ЗС-2. Затем образцы дегазировали под вакуумом путем повторения циклов замораживания–размораживания. Кинетические криевые накопления спиновых аддуктов при 35°C получали, нагревая образцы током азота непосредственно в резонаторе радиоспектрометра ЭПР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов можно провести, опираясь на следующую кинетическую схему:



Здесь I – инициатор (ЦПК), M – мономер (стирол), T – спиновая ловушка, a_i^\cdot – спиновый аддукт с радикалом роста, содержащим i звеньев стирола, R^\cdot – циклогексилоксикарбоксильный радикал, образующийся при термораспаде ЦПК.

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

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

Приведенная схема справедлива для малых времен реакции, когда суммарная концентрация аддуктов a_i^{\cdot} незначительна. По мере увеличения концентрации аддуктов становятся заметными их реакции с активными радикалами R^{\cdot} , RM^{\cdot} , RMM^{\cdot} и т.д. с образованием диамагнитных продуктов, например:



В схему не включены реакции спинового захвата R^{\cdot} , так как при не очень высоких концентрациях T в стироле (ниже 0.2 моль/л) практически все радикалы инициатора успевают прореагировать со стиролом. Кроме того, в схему не включены реакции квадратичного обрыва активных радикалов, так как скорость этого процесса из-за низкой концентрации радикалов в присутствии T на много порядков ниже скорости спинового захвата.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР аддуктов T с радикалами стирола при разных концентрациях T . Спектр ЭПР (спектр a), который наблюдается при высокой концентрации T ($[T] > 0.2$ моль/л), характеризуется значениями $A_N = 14.4$ Э, $A_{H_p} = 2.8$ Э и наличием дополнительного триплетного расщепления от двух эквивалентных γ -протонов ($A_{H_y} \sim 0.5$ Э). При низкой концентрации T ($[T] < 0.01$ моль/л) расщепление в дублете заметно больше ($A_{H_p} = 3.6$ Э, спектр b); несколько большим оказывается и расщепление на ядре азота ($A_N = 14.8$ Э). При промежуточных концентрациях T наблюдается асимметричный спектр (спектр c), параметры которого (расстояние между центральными линиями дублета и отношение их амплитуд) зависят от концентрации T . Асимметричные спектры полностью моделируются суммированием спектров a и b с переменным соотношением их вкладов. Изменение вида спектров аддуктов T с радикалами стирола естественно связать с зависимостью параметров спектров ЭПР от длины захваченного ловушкой радикала [4]. При высокой концентрации T в основном захватываются первичные радикалы роста цепи; при малой концентрации – олигомерные радикалы, параметры спектров ЭПР которых от длины цепи уже практически не зависят. Сравнение экспериментальных и модельных спектров позволяет для каждого случая найти соотношение концентраций аддуктов с первичными

радикалами и аддуктов с олигомерными радикалами роста $\frac{[a_i^{\cdot}]}{\sum_{i \neq 1} [a_i^{\cdot}]}$.

Считая, что в системе выполняется принцип Флори, т.е. значения кинетических констант не зависят от длины цепи, в условиях стационарности по радикалам роста получим

$$\frac{[a_i^{\cdot}]}{\sum_{i \neq 1} [a_i^{\cdot}]} = \frac{k_4[T]}{k_3[M]} \quad (I)$$

В соответствии с уравнением (I) между $\frac{[a_i^{\cdot}]}{\sum_{i \neq 1} [a_i^{\cdot}]}$ и $[T]/[M]$ должна существовать линейная зависимость. Данные эксперимента представлены на рис. 2. Учитывая не очень высокую точность расчета по модельным спектрам, эти результаты можно считать удовлетворительными.

Если для k_3 при 35°C принять среднее из имеющихся в литературе значений $k_3 = 80$ л/моль с [5], а $M = \text{const} = 8.7$ моль/л, то из угла наклона прямой на рис. 3 $k_4 = 4.6 \times 10^4$ л/моль с.

Кинетические кривые накопления аддуктов со стирольными радикалами $\sum_i [a_i]$ для разных концентраций ловушки приведены на рис. 3. Начальные участки этих кривых имеют один и тот же (с точностью до ошибки эксперимента) угол наклона (вставка) в соответствии с тем, что все радикалы инициатора, избежавшие рекомбинации в силу клеточного эффекта, дают в конечном счете радикалы стирола, которые и захватываются ловушкой. Таким образом, величина угла наклона начальных участков кинетических кривых дает возможность определить константу инициирования k_1 . По этим данным для распада ЦПК в стироле при 35°C $k_1 = (72 \pm 2) \times 10^{-6}$ с⁻¹ в широком интервале концентраций T .

По мере протекания реакции концентрация спиновых аддуктов $[a^{\cdot}] = \sum_i [a_i^{\cdot}]$ повышается, соответственно увеличивается и скорость их гибели по реакции с активными радикалами инициатора (5) и роста цепи (6). Поэтому со временем скорости реакции образования аддуктов по реакциям (1)–(4) и их гибели по реакциям (5) и (6) сравниваются, и кинетические кривые выходят на предел, величина которого зависит от концентрации ловушки.

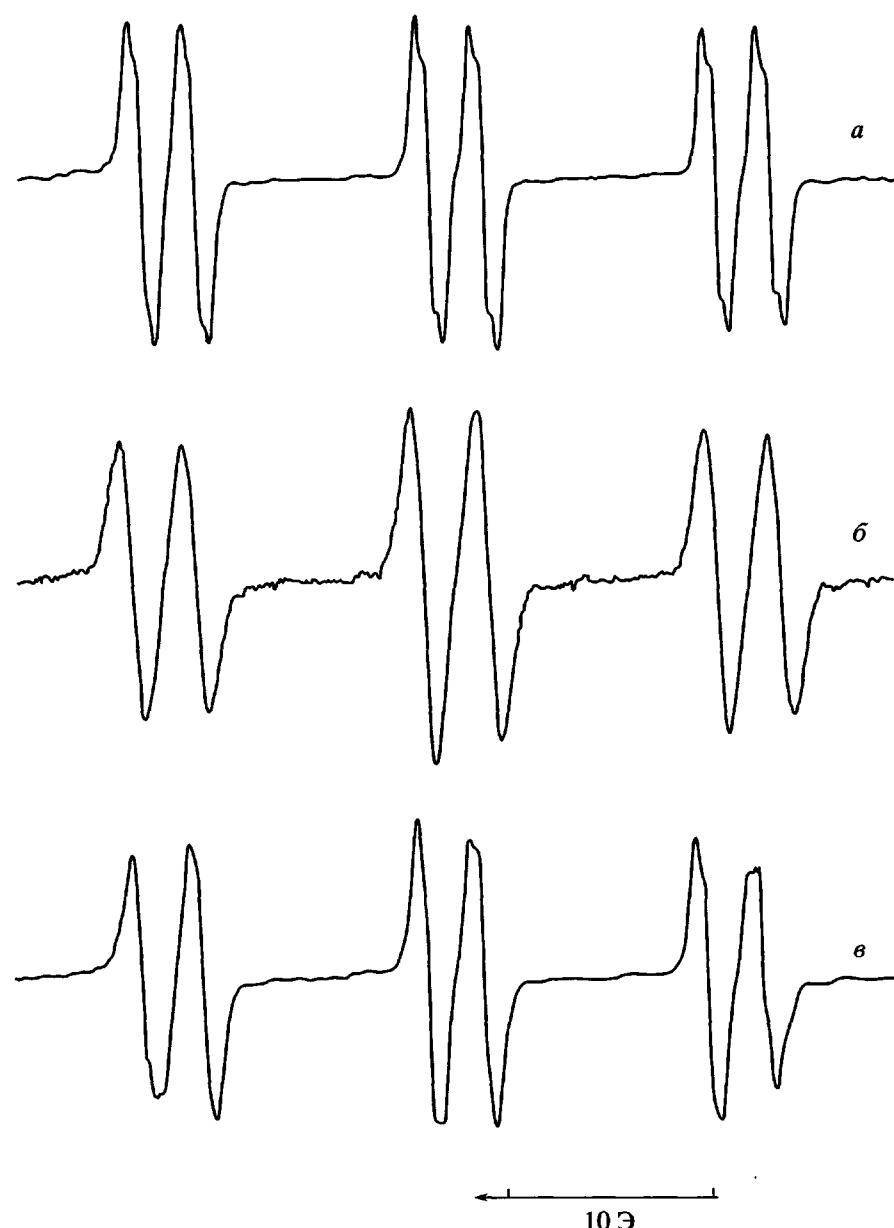


Рис. 1. Спектры ЭПР аддуктов ловушки Т с радикалами роста при полимеризации стирола: *а* – с первичными радикалами стирола, *б* – с олигомерными радикалами роста цепи, *в* – наложение спектров *а* и *б*. $[T] = 0.3$ (*а*), 0.003 (*б*) и 0.02 моль/л (*в*).

Из условия стационарности по концентрации радикалов роста цепи и по концентрации аддуктов можно получить уравнение

$$\begin{aligned} k_5 k_6 [a^\cdot]_{\text{стаци}}^2 + k_2 k_6 [M][a^\cdot]_{\text{стаци}} + \\ + k_4 k_5 [T][a^\cdot]_{\text{стаци}} - k_2 k_4 [M][T] = 0 \end{aligned} \quad (\text{II})$$

В этом уравнении k_4 уже известна и равна 4.6×10^4 л/моль с. Из опыта известна также зависимость $[a^\cdot]_{\text{стаци}} = f([T])$ (рис. 4).

Видно, что во всяком случае при малых концентрациях ловушки зависимость оказывается практически линейной. Это означает, что двумя из четырех членов уравнения (II), отвечающими за отклонения от линейности (и имеющими при малых $[T]$ и $[a^\cdot]_{\text{стаци}}$ второй порядок малости), можно пренебречь.

Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что даже при достаточно высоких концентрациях ловушки ($[T] > 0.1$ моль/л) отклонение зависимости рис. 4 от линейной происходит в основном за счет того,

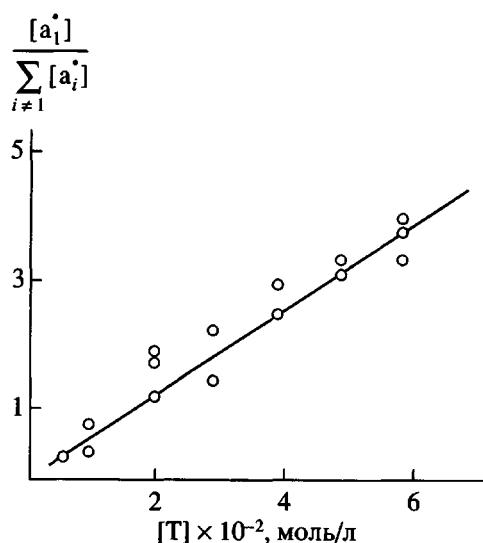


Рис. 2. Зависимость отношения концентраций аддуктов Т с первичными радикалами $[a_1^\cdot]$ и олигомерными радикалами $\sum_i [a_i^\cdot]$ от концентрации $[T]$ спиновой ловушки.

что при $[T] > 0.1$ моль/л выход на стационарность по концентрации аддуктов происходит достаточно медленно и в нашем эксперименте не достигается.

Из данных для линейного участка кривой рис. 4 получим

$$[a^\cdot]_{\text{стаци}} = \frac{k_4[T]}{k_6}$$

Если $k_4 = 4.6 \times 10^4$ л/моль с, то по данным рис. 4 $k_6 = 4 \times 10^6$ л/моль с. Это значение получено при 35°C, но поскольку реакция (4) является реакцией рекомбинации радикалов, она практически бэкактивационна, и это значение справедливо также для других температур.

Значение константы скорости рекомбинации $k_{\text{рек}}$ также слабо зависит от природы нитроксила [6]. Недавно при исследовании "псевдоживой" полимеризации стирола в присутствии стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида, по данным ГПХ о длине цепи ПС в присутствии ингибитора нам удалось определить константу скорости рекомбинации ПС-радикала роста цепи с этим нитроксильным радикалом, т.е. реакции, аналогичной (6); $k_{\text{рек}} = 1 \times 10^7$ л/моль с при 85°C [7]. Учитывая невысокую абсолютную точность методов ЭПР и ГПХ, которые были использованы для получения этих значений, данное совпадение следует рассматривать как независимое подтверждение справедливости проведенных оценок кинетических констант.

Таким образом, на примере гомополимеризации стирола показано, что применение метода

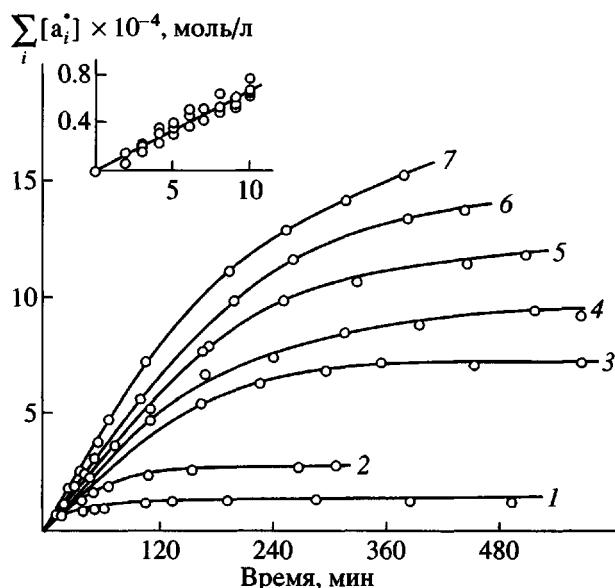


Рис. 3. Кинетические кривые накопления аддуктов Т с радикалами стирола при $[T] = 0.01$ (1), 0.02 (2), 0.05 (3), 0.07 (4), 0.10 (5), 0.15 (6) и 0.20 (7). $[\text{ЦПК}] = 0.016$ моль/л.

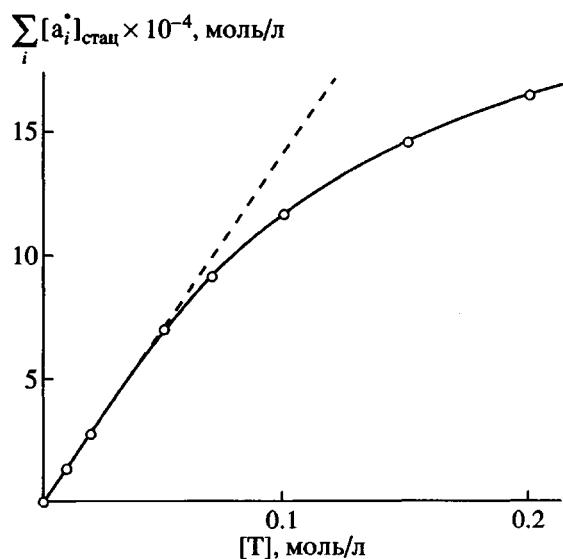


Рис. 4. Зависимость стационарной концентрации аддуктов Т с радикалами стирола $[a^\cdot]_{\text{стаци}}$ от концентрации $[T]$ ловушки.

спиновой ловушки позволяет определить относительные значения всех элементарных констант радикальных реакций. Если одна из указанных констант известна (в данном случае – это константа скорости роста цепи), то можно найти абсолютные значения констант скорости и других элементарных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубарев Е.В. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984.
2. Sato T. // Plaste und Kautschuk. 1982. В. 29. № 6. С. 317.
3. Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
4. Chalfont G.R., Perkins M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 25. P. 7141.
5. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Беловский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
6. Королев Г.Б., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
7. Черникова Е.В., Леонова Е.А., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Заремский М.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 2. С. 383.

A Kinetic Study of Styrene Polymerization by the Spin-Trap Method

V. B. Golubev*, O. O. Maksimenko*, and V. P. Zubov**

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

**Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract—The main kinetic constants of the elementary reactions of styrene polymerization carried out at 35°C in the presence of a spin trap, 2-methyl-2-nitrosopropane, were determined. These are the rate constants of initiation (initiator, dicyclohexylperoxydicarbonate) $k_1 = 7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, the rate constants for the spin trapping of a propagation radical $k_4 = 4.6 \times 10^4 \text{ l/(mol s)}$, and the rate constants for the recombination of a propagation radical with a nitroxyl adduct $k_6 = 4 \times 10^6 \text{ l/(mol s)}$.