

УДК 541.(64+127):542.952

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АЛКОКСИАМИНОВ, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОБЛЕМЕ “ЖИВОЙ” РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2001 г. Г. В. Королев, Г. М. Бакова, М. П. Березин

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

Поступила в редакцию 21.03.2000 г.

Принята в печать 02.08.2000 г.

Проведен кинетический анализ процесса образования алcoxсиаминов, разработан расчетный аппарат для количественного прогнозирования выходов и состава продуктов синтеза. Получено известное соединение $R_i(M)_nX$, где R_i – радикал перекиси бензоила, M – стирол, X – 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил, $n = 1$, и новое, где в качестве R_i фигурирует радикал дициклогексилпероксидикарбоната. Продукты синтеза проанализированы с применением хроматографии и криоскопии, результаты анализа сопоставлены с расчетным прогнозом и получено хорошее совпадение. На основе разработанной процедуры кинетического анализа сформулированы практические рекомендации по оптимизации процесса образования алcoxсиаминов.

Открытие новых элементарных актов обратимого ингибиования [1–3] привело к возможности реализации режима “живых” цепей в области радикальной полимеризации [4–7] со всеми вытекающими последствиями: получение полимеров с узким ММР (и даже практически монодисперсных), синтез блок-сополимеров с регулируемым числом и длиной блоков и т.д. Начиная с 1993 г., в этой области разразился настоящий бум с частотой публикаций около десятка в месяц (только за последние три года – более 300 публикаций!). Итоги развития области “живой” радикальной полимеризации детально проанализированы в обзоре [8].

К настоящему моменту разработано несколько классов веществ (агентов “живой” радикальной полимеризации), добавление которых в реакционную систему трансформирует режим обычной радикальной полимеризации в “живой” радикальной полимеризации. Одним из таких классов являются алcoxсиамины, синтезируемые взаимодействием стабильных нитроксильных радикалов X^\cdot с уг-

леводородными радикалами R^\cdot . Образующиеся продукты присоединения алcoxсиамины RX способны в условиях полимеризации при достаточно высоких температурах (обычно > 393 К) к обратимому гомолитическому распаду по слабейшей связи C-ON по схеме $RX \rightleftharpoons R^\cdot + X^\cdot$. Именно это свойство и обусловило их широкое применение в качестве высокоэффективных агентов “живой” радикальной полимеризации. При этом фенильный заместитель в α -положении по отношению к атому С диссоциирующей связи ослабляет последнюю. Поэтому для синтеза RX в качестве R^\cdot , как правило, применяют стирольные радикалы именно из-за наличия у них фенильных заместителей. В качестве X^\cdot чаще всего используют 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО). Генерирование R^\cdot осуществляется термоловизом радикального инициатора I (предпочтительно перекиси бензоила) в среде стирола. В имеющихся публикациях синтез алcoxсиаминов описан как чисто эмпирическая процедура [9].

Целью настоящего исследования является, во-первых, кинетический анализ процедуры этого синтеза и разработка соответствующего расчетного аппарата для прогнозирования выходов и состава синтезируемых продуктов; во-вторых, синтез

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

E-mail: korolev@icp.ac.ru (Королев Геннадий Владимирович).

новых аллоксиаминов, не фигурирующих в публикациях; в-третьих, некоторые данные по апробации синтезированных веществ в качестве агентов "живой" радикальной полимеризации. Детально результаты апробации, в том числе и в специфических условиях трехмерной радикальной полимеризации, приведены в отдельном сообщении [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

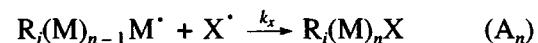
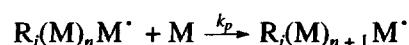
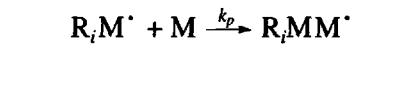
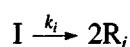
Перекись бензоила очищали перекристаллизацией из раствора в хлороформе, дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК) – перекристаллизацией из раствора в этаноле, ТЕМПО – возгонкой. Стирол промывали 10%-ным раствором NaOH, водой, перегоняли в вакууме.

Инициатор (перекись бензоила или ЦПК) и ТЕМПО растворяли в стироле в концентрациях 0.76 и 1.58 моль/л соответственно и нагревали в токе аргона в колбе с обратным холодильником при выбранной температуре в течение промежутка времени, достаточного для полного разложения инициатора, т.е. не меньшего, чем пять периодов полураспада инициатора при данной температуре. Из полученного продукта удаляли (испарением) избыток стирола, затем продукт фракционировали на колонках с силикагелем (элюент – хлористый метилен) и определяли выход каждой фракции, коэффициент преломления и молекулярную массу (крископия) фракционированных продуктов. В случае ЦПК синтез осложняется побочной реакцией инактивации ТЕМПО молекулами инициатора, не успевшими претерпеть радикальный распад. Поэтому время контакта ТЕМПО с ЦПК в растворе стирола необходимо минимизировать. Минимизацию достигали соблюдением определенного порядка и температуры загрузки ингредиентов в реактор.

Методика апробации синтезированных аллоксиаминов в качестве агентов "живой" радикальной полимеризации описана в работе [10].

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АЛЛОКСИАМИНОВ

Механизм синтеза аллоксиаминов (A_0, A_1, \dots) в среде мономера M из нитроксила $>\text{NO}^\cdot$ (обозначение X^\cdot) в присутствии инициатора I следует схеме



Квадратичным обрывом цепи в схеме можно пренебречь из-за очень высокой концентрации (~1.5 моль/л) агента линейного обрыва X^\cdot , используемой при синтезе. Обсчет этой кинетической схемы в стационарном приближении приводит к следующим выражениям для мгновенных скоростей образования аллоксиаминов с различным содержанием M (A_0, A_1, \dots) в процессе синтеза:

$$\frac{dA_0}{dt} = k_x \text{XR}_i = \frac{w_i k_x \text{X}}{k_{pi} \text{M} + k_x \text{X}} = w_i \frac{1}{\frac{k_{pi} \text{M}}{k_x \text{X}} + 1} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dA_1}{dt} &= k_x \text{XR}_1 = \frac{w_i k_x \text{X} k_{pi} \text{M}}{(k_{pi} \text{M} + k_x \text{X})(k_p \text{M} + k_x \text{X})} = \\ &= \frac{dA_0}{dt} \frac{1}{\frac{k_p \text{M}}{k_{pi} \text{M}} + \frac{k_x \text{X}}{k_{pi} \text{M}}} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dA_2}{dt} &= k_x \text{XR}_2 = \frac{w_i k_x \text{X} k_{pi} \text{M} k_p \text{M}}{(k_{pi} \text{M} + k_x \text{X})(k_p \text{M} + k_x \text{X})^2} = \\ &= \frac{dA_1}{dt} \frac{1}{\frac{k_x \text{X}}{k_p \text{M}} + 1} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dA_n}{dt} &= k_x \text{XR}_n = \frac{w_i k_x \text{X} k_{pi} \text{M} (k_p \text{M})^{n-1}}{(k_{pi} \text{M} + k_x \text{X})(k_p \text{M} + k_x \text{X})^n} = \\ &= \frac{dA_1}{dt} \left(\frac{1}{\frac{k_x \text{X}}{k_p \text{M}} + 1} \right)^{n-1}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $w_i = k_i[\text{I}]$.

Выход B каждого из алcoxсиаминов A_n на любой стадии синтеза, определяемый моментом времени t , равен

$$B = \int_0^t \frac{dA_n}{dt} dt$$

Здесь вид функции dA_n/dt от t задан формулами (1)–(4) с подстановкой в них временных зависимостей концентраций каждого из реагентов: $I(t)$, $X(t)$ и $M(t)$. Временная зависимость $I(t)$ описывается известным интегралом скорости мономолекулярной реакции

$$I(t) = I_0 \exp(-k_i t/f), \quad (5)$$

где f – доля свободных радикалов, избежавших внутриклеточной рекомбинации (эффективность инициирования, величина которой близка к 0.5); а зависимость $X^\cdot(t)$, в рамках кинетической схемы суть разность исходной концентрации X_0^\cdot и количества свободных радикалов, генерированных распадом I к моменту времени t

$$\begin{aligned} X^\cdot(t) &= X_0^\cdot - 2f(I_0 - I_t) = \\ &= X_0^\cdot - 2fI_0[1 - \exp(-k_i t/f)] \end{aligned} \quad (6)$$

Вид функции $M(t)$ при проведении синтеза в условиях большого избытка мономера (типичные условия) $[M]_0 \gg [I]_0 = [X^\cdot]_0$:

$$M(t) \equiv [M]_0 \equiv [M]$$

Если же синтез проводится в нетипичных условиях, без существенного избытка M , или в условиях формирования алcoxсиаминов с большими n , то вид функции $M(t)$ определяется интегралом стационарной скорости $-d[M]/dt$, которая для длинных цепей ($n > 10$) может быть аппроксимирована выражением

$$\frac{d[M]}{dt} \approx \frac{k_p[M]}{k_x[X^\cdot]} w_i, \quad (7)$$

откуда с учетом формул (5) и (6) получим

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{2k_p k_i}{k_x} \Psi\right), \quad (8)$$

где

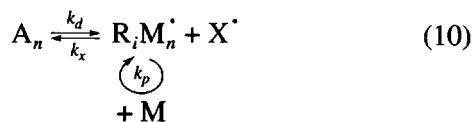
$$\Psi = \int_0^t \frac{I_0 \exp(-k_i t/f)}{X_0^\cdot - 2fI_0[1 - \exp(-k_i t/f)]} dt \quad (9)$$

Разработанный расчетный аппарат позволяет прогнозировать результаты синтеза и выбирать

условия его проведения в оптимальном режиме, поскольку все константы, входящие в формулы (1)–(9), k_i , k_{ip} , k_p и k_x можно с достаточной точностью оценить по справочникам типа [11]. Результаты таких оценок для трех температур и соответствующие расчеты на их основе приведены в табл. 1 для типичной рецептуры “ $I + X^\cdot$ ” в избытке мономера (M = стирол).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И СОПОСТАВЛЕНИЕ ИХ С РАСЧЕТНЫМ ПРОГНОЗОМ

Синтез алcoxсиаминов на основе перекиси бензоила и ТЕМПО в избытке стирола был проведен в соответствии с данными расчетного прогнозирования, представленными в табл. 1. Выбор температуры синтеза (358 К) был сделан на основе следующих соображений. Необходима как можно более низкая температура, чтобы предотвратить обратимое превращение синтезируемого продукта A_n с неконтролируемым приростом величины n :



С другой стороны, температура должна обеспечивать достаточно высокую скорость распада перекиси бензоила, чтобы при приемлемой продолжительности синтеза t (например, $1 \leq t \leq 6$ ч) достигнуть степени превращения, близкой к 100%. Из данных табл. 1 следует, что при $T = 358$ К и $t = 6$ ч суммарный мольный выход продуктов синтеза $A_0 + A_1 + A_2$ достигает значений $0.6 + 0.021 + 7 \times 10^{-5} = 0.62$ моль/л, что составляет 82% от предельного выхода 0.76 моль/л, равного мольному содержанию перекиси бензоила в исходной смеси (мольное содержание ТЕМПО в ~2 раза превышает стехиометрическое). Если использовать более высокую температуру (368 К), то выход увеличится с 82% до $(0.72 + 0.027 + 9.9 \times 10^{-5}) \times 100/0.76 = 98\%$. Однако мы сочли, что этот выигрыш в степени превращения, составляющий 16%, не компенсирует риска, связанного с температурным приростом величины k_d , контролирующей степень запуска побочного процесса (10).

Данные табл. 1 прогнозируют высокую степень селективности синтеза при любых темпера-

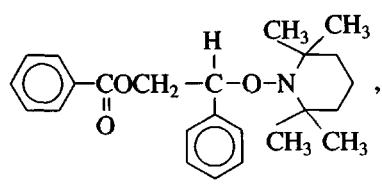
Таблица 1. Расчетный выход продуктов синтеза A_n на различных стадиях реакции (при времени превращения 1–6 ч) для различных реакционных систем в избытке стирола*

T, K	$k_i \times 10^5, c^{-1}$	k_p	$k_x \times 10^{-7}$	$k_{pi} \times 10^{-7}$	Продукт	[A_n] × 10 (моль/л) при продолжительности реакции, ч					
						л/моль с	1	2	3	4	5
ТЕМПО (1.58 моль/л)–перекись бензоила (0.76 моль/л)											
348	2.6	262	1.8	8.60	A_0	0.02	0.04	0.05	0.07	0.08	0.09
					A_1	0.65	1.2	1.8	2.3	2.74	3.1
					A_2^{**}	0.56	1.1	1.7	2.2	2.7	3.2
358	8.3	352	2.1	9.01	A_0	0.08	0.12	0.16	0.18	0.2	0.21
					A_1	1.9	3.3	4.3	5.1	5.7	6.0
					A_2^{**}	1.8	3.4	4.6	5.7	6.5	7.0
368	25.2	464	2.6	9.44	A_0	0.18	0.24	0.26	0.27	0.27	0.27
					A_1	4.3	6.1	6.8	7.1	7.2	7.2
					A_2^{**}	5.1	7.8	9.0	9.6	9.8	9.9
ТЕМПО (1.0 моль/л)–ЦПК (0.5 моль/л)											
323	3.0	117	1.0	7.5	A_0	0	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03
					A_1	0.5	1.0	1.4	1.7	2.1	2.4
					A_2^{**}	0.5	1.0	1.5	1.9	2.3	2.7
333	12.0	164	1.3	7.9	A_0	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.06
					A_1	1.7	2.8	3.6	4.1	4.4	4.6
					A_2^{**}	2.1	3.8	5.0	5.9	5.5	7.0
343	44.5	226	1.6	8.4	A_0	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
					A_1	3.9	4.7	4.9	4.9	4.9	4.9
					A_2^{**}	6.3	8.1	8.5	8.6	8.6	8.6

* Расчетный выход для A_n при $n > 2$ близок к нулю; вероятность выхода радикала инициатора из клетки Франка–Рабиновича принята равной 0.5.

** $[A_2] \times 10^5$ моль/л.

турах: в продуктах преобладает алcoxиамин A_1 формулы



ПСФ-1

содержание которого на конечной стадии синтеза ($t = 6$ ч) колеблется от 94 до 97 мол. %; остальные 3–6 мол. % приходятся на долю A_0 ; алcoxамины A_n с $n > 2$ в продуктах синтеза практически отсутствуют.

В табл. 2 представлены экспериментальные результаты, касающиеся синтеза A_n , проведенного на основе расчетного прогноза табл. 1 при 358 К и $t = 6$ ч. Продукт удалось разделить на четыре

фракции (хроматография), каждая фракция охарактеризована по коэффициенту преломления n_D^{18} и M_n (криоскопия). Сопоставление данных табл. 2 с табл. 1 указывает на достаточную точность расчетного прогноза. Действительно, в продуктах синтеза обнаружено очень высокое содержание аллоксиамина A_1 : 81 мол. % (прогноз 94–97 мол. %), что подтверждает селективность синтеза. Суммарный выход всех A_n = 91 мол. % (прогноз 82 мол. %).

Аллоксиамины на основе перекиси бензоила и ТЕМПО известны; их свойства описаны в литературе. Главная характеристика указанных соединений применительно к процессам "живой" радикальной полимеризации – константа скорости гомолитического распада k_d измерена нами [10] и сопоставлена с литературными данными (для A_1):

$$k_d = 9.1 \times 10^{12} \exp[-125233/RT], \text{ c}^{-1}$$

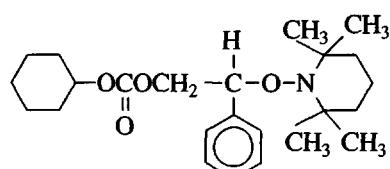
(наши измерения),

$$k_d = 2.0 \times 10^{13} \exp[-124200/RT], \text{ c}^{-1}$$

(литературные данные [12])

(энергия активации в Дж/моль).

Представлялось интересным использовать в синтезе вместо перекиси бензоила другой инициатор, с большей величиной k_i , чтобы еще более понизить температуру синтеза и тем самым еще дальше отодвинуться от зоны риска, связанного с запуском побочного процесса (10). В качестве такого инициатора был выбран ЦПК, величина k_i которого почти на два порядка выше, чем у перекиси бензоила (при фиксированной температуре). Расчетный прогноз для этой системы представлен в табл. 1, экспериментальные данные – в табл. 3. Синтез проводили при 323, 333 и 343 К в течение 6 ч. При фракционировании во всех трех случаях хроматографически обнаруживается лишь одна фракция с M_n , очень близкой к расчетной величине $M_n = 403$, соответствующей формуле аллоксиамина A_1 .



ЦСФ-1

Следовательно, селективность синтеза чрезвычайно высока и составляет 100%, что хорошо согласуется с прогнозом: 98–99 мол. % (табл. 1). Экспериментальные выходы при 323, 333 и 343 К

Таблица 2. Результаты фракционирования продуктов синтеза A_n при 358 К в стироле для [ТЕМПО] = 1.58 и [перекись бензоила] = 0.76 моль/л и продолжительности синтеза 6 ч

Фракция, №	Количество продукта, г	n_D^{18}	M_n^*	Содержание продукта, указанного в скобках**, мол. %
1	0.0525	1.5250	300 ($A_0 - 277$)	10
2	0.0260	1.4930	580 ($A_3 - 589$)	2
3	0.0682	1.4860	500 ($A_2 - 485$)	7
4	0.6103	1.4870	370 ($A_1 - 381$)	81

* В скобках даны расчетные величины M_n для продуктов A_n , идентифицированных для данной фракции.

** Суммарный выход $A_0 + A_1 + A_2 + A_3 \equiv A_0 + A_1 = 91$ мол. %.

Таблица 3. Экспериментальные данные для системы ЦПК (0.5 моль/л)-ТЕМПО (1.0 моль/л) в стироле при различных температурах и продолжительности реакции 6 ч

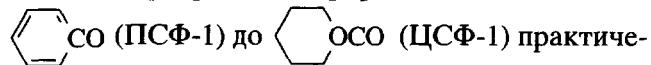
T, K	Количество продукта, г	n_D^{18}	M_n^*	Выход продукта, мол. %
323	0.34	1.5145	400	56
333	0.45	1.5140	397	74
343	0.42	1.5150	401	70

* Расчетная величина M_n для A_1 формулы ЦСФ-1 равна 403.

равны соответственно 56, 74 и 70 мол. % (прогноз 49, 93 и 99.6 мол. %). Оказалось, что большее, чем для системы перекись бензоила-ТЕМПО расхождение экспериментальных значений выхода с прогнозом связано с обнаруженной нами особенностью ЦПК – способностью его молекул вступать с ТЕМПО в побочную реакцию, инактивирующую ЦПК как радикальный инициатор. Исследование этой реакции показало, что она протекает с достаточной скоростью уже при низких температурах (при комнатной и даже при 268 К). Это в некоторой степени обесценивает преимущество ЦПК

как низкотемпературного инициатора при синтезе аллоксиаминов.

Аллоксиамин ЦСФ-1 синтезирован впервые, поэтому величина k_d для него неизвестна и была нами измерена по методике [10]. Оказалось, что и энергия активации и предэкспонент в температурной зависимости k_d в пределах погрешности измерений совпадают с таковыми для аллоксиамина ПСФ-1 (см. выражение (11)). Это обозначает, что варьирование природы заместителя от



не влияет на прочность связи C—ON в аллоксиамине, ответственной за гомолитический распад соединений ПСФ-1 и ЦСФ-1. Идентичность аллоксиаминов ПСФ-1 и ЦСФ-1 с точки зрения обратимого гомолитического распада на радикалы R· и X· по схеме (10) подтверждена также и при аprobации их как агентов "живой" радикальной полимеризации. Детали этой аprobации будут описаны в последующих сообщениях.

Выше приведены результаты расчетного прогноза и их сопоставление с экспериментом для случая, когда инициатор представляет собой органическую перекись. В этом случае радикал инициатора R_i со свободной валентностью на кислороде обладает очень высокой реакционной способностью по отношению к двойной связи мономера M, что обеспечивает численное значение комбинации констант k_{pi}/k_p в несколько порядков и соответственно селективный синтез аллоксиамина R_iMX (A₁). Когда M представляет собой стирол, именно такая структура аллоксиамина с фенильным заместителем в α -положении по отношению к диссоциирующей связи C—ON и есть фактор, ослабляющий эту связь и обеспечивающий необходимую скорость диссоциации при использовании R_iMX в качестве агента "живой" радикальной полимеризации.

Расчеты показали, что при замене органических перекисей на неперекисные инициаторы (например, азодинитрилы), у которых радикалы R_i имеют свободную валентность на углеродных атомах, в процессе синтеза вместо селективного образования R_iMX наблюдается селективное образование другого аллоксиамина R_iX (A₀). Причиной такого переключения селективности синтеза является значительное (на несколько порядков) понижение реакционной способности неперекисных R_i по сравнению с перекисными в реакции присоединения к двойным связям молекул M. Поэтому в тех случаях, когда по каким-либо причинам необходимо получить аллоксиамины типа R_iX, не содержащие в молекулах мономерных звеньев, следует пользоваться

инициаторами, распадающимися по связям С—С. Наиболее подходящим инициатором такого типа является ДАК, работоспособный практически в той же температурной области, что и перекись бензоила.

Таким образом, используя описанный выше аппарат представляется возможным прогнозировать процесс получения аллоксиаминов на основе справочных данных [11], касающихся численных значений констант k_i , k_{ip} , k_p , k_x , заранее выбирать такие условия (концентрации реагентов, природу инициаторов и температуру) синтеза, которые обеспечивают и высокую степень селективности по целевому продукту и его высокий выход.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsu T., Yoshida M. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 2. P. 133.
2. Otsu T., Yoshida M. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 2. P. 127.
3. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987.
4. Lambrinos P., Tardi M., Ploton A., Sigwalt P. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. P. 1125.
5. Otsu T., Yamashita K., Tsuda K. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 1. P. 287.
6. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 583.
7. Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1993. V. 68. P. 6.
8. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 417.
9. Veregin R.P.N., Georges M.K., Hamer G.K., Kazmaier P.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4391.
10. Королев Г.В., Березин М.П., Бакова Г.М., Кочнева И.С. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2190.
11. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
12. Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5183.

Kinetic Analysis of the Process of Formation of Alkoxyamines as Applied to the Problem of “Living” Radical Polymerization

G. V. Korolev, G. M. Bakova, and M. P. Berezin

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

Abstract—The kinetic analysis of the formation process of alkoxyamines was carried out. A calculation procedure for the quantitative prediction of the yield and composition of the synthesis products was developed. The previously known compound $R_i(M)_nX$, where R_i is the benzoyl peroxide radical, M is styrene, X is 2,2',6,6'-tetramethyl-1-piperidinyloxy, and $n = 1$, and a new compound, where R_i is the dicyclohexyl peroxydicarbonate radical, were obtained. The products were analyzed by chromatography and cryoscopy. The obtained data are consistent with the results of quantitative prediction. On the basis of the developed procedure of the kinetic analysis, practical recommendations for optimization of the formation process of alkoxyamines were formulated.