

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2005, том 47, № 6, с. 886–897

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(515+64):547(39+538.141)

ОБРАТИМОЕ И НЕОБРАТИМОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИНА-1-ОКСИЛА¹

© 2005 г. М. Ю. Заремский, А. Б. Жаксылыков, А. П. Орлова, Е. С. Гарина,
Г. А. Бадун, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 20.05.2004 г.
Принята в печать 08.12.2004 г.

Взаимодействие радикалов роста MMA с 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидом (ТЕМПО) может происходить как обратимо с образованием “живых” аддуктов ПММА-ТЕМПО, так и необратимо – путем диспропорционирования с формированием мертвого полимера и гидроксиламина. В случае гомополимеризации MMA реакция протекает преимущественно с необратимым ингибированием. Методами ЭПР, ГПХ, количественного химического анализа, конкурентного ингибирирования и введения радиоактивной метки установлены основные качественные характеристики радикальной полимеризации MMA в присутствии ТЕМПО: изменение доли “живых” и “мертвых” цепей и концентрации свободного ТЕМПО по ходу реакции, а также константы распада “живых” аддуктов ПММА-ТЕМПО и взаимодействия ПММА-радикала с ТЕМПО; показана роль вторичного ингибирирования в этом процессе. На основании полученных величин предсказано и экспериментально подтверждено, что сополимеризация MMA со стиролом происходит преимущественно по псевдоживому механизму.

ВВЕДЕНИЕ

Псевдоживая радикальная полимеризация в присутствии нитроксилов и, прежде всего 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО), является эффективным методом контролируемого синтеза полимеров и сополимеров на основе стирола [1, 2]. Псевдоживой механизм процесса обеспечивается обратимостью реакции обрыва между радикалом роста P^\cdot и нитроксилом T^\cdot и установлением динамического рав-

новия между растущими цепями и “спящими” аддуктами РТ:



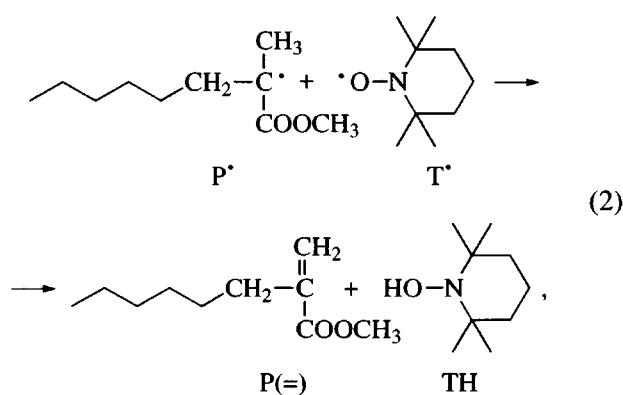
Вместе с тем все попытки осуществить контролируемую полимеризацию метакрилатов в присутствии ТЕМПО оказались неудачными. Несмотря на то, что аддукты ПММА-ТЕМПО в принципе способны диссоциировать на радикалы с высокой скоростью, а следовательно, и реинициировать полимеризацию, как это было показано на примере их низкомолекулярных аналогов [3–5], полимеризация MMA в присутствии ТЕМПО быстро замедляется уже на начальных стадиях и останавливается вскоре после начала реакции на

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-32183 и 03-03-32410).

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

стадии 10–15%-ной конверсии [6, 7]. Замена ТЕМПО на другие нитроксильные и введение полярных добавок позволяет лишь повысить конверсию мономера, но не приводит к контролю ММ и ММР полимера, типичному для классических псевдоживых процессов [7–10].

Хотя ранее выдвигались различные гипотезы о неспособности MMA к полимеризации в присутствии нитроксильных [11–13], ныне общепринятым считается, что это связано с реакцией необратимого диспропорционирования радикала роста ПММА и нитроксила, приводящей к образованию гидроксиламина и макромолекул ПММА с концевыми двойными связями



наличие которых было подтверждено экспериментально методом ЯМР [7, 8].

В настоящей работе подробно исследованы реакции, приводящие к образованию “мертвых” цепей при полимеризации MMA, инициированной ДАК в присутствии ТЕМПО, и определены их основные количественные характеристики. На основании полученных и литературных данных представлен механизм ингибиции полимеризации и показан путь направления реакции по псевдоживому процессу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA, стирол и бензол очищали по стандартной методике. ДАК и пероксид бензоила перекристаллизовывали из спирта. Бензохинон очищали возгонкой. ТЕМПО (“Sigma”), гидроперекись кумиля (“Sigma”) и Ag_2O (х.ч.) дополнительной очистке не подвергали.

Введение тритиевой метки в ТЕМПО

Введение тритиевой метки в ТЕМПО осуществляли по методике [14]. Для получения атомарного трития в сосуде, наполненном тритием до давления 0.5 Па, нагревали электрическим током вольфрамовую нить до 2000 К в течение 10 с. Обработанную тритием мишень смывали этанолом и анализировали с помощью ТСХ на пластинках Силуфол (Чехия). В качестве элюента использовали смесь ацетон : метанол : петролейный эфир в соотношении 1 : 1 : 8. Радиоактивность мечевых продуктов на пластинке измеряли с помощью сканера радиоактивности “Бетахром” (Россия). Радиоактивность растворов определяли с помощью жидкостного сцинтилляционного счетчика RackBeta 1215 (Финляндия) в стандартных флаконах с жидким сцинтиллятором ЖС-8. Начальная радиоактивность препарата 175 МБк, причем по данным ТСХ к $[^3\text{H}]\text{-TEMPO}$ относилось около 60% от этой радиоактивности. Обнаружили, что неочищенный препарат подвергался достаточно быстрому распаду под действием излучения трития. Тем не менее, удалось выделить с помощью ТСХ препарат $[^3\text{H}]\text{-TEMPO}$ с удельной радиоактивностью 0.1 ТБк/г и радиохимической чистотой 95%. При хранении препарата в растворе этанола в течение 2 недель существенного уменьшения его радиохимической чистоты не происходило. Для определения $[^3\text{H}]\text{-TEMPO}$ в составе ПММА предварительно очищенный образец полимера растворяли в жидким сцинтилляторе на основе толуола и измеряли его радиоактивность на счетчике RackBeta 1215.

Методика проведения полимеризации MMA и сополимеризации его со стиролом

Раствор инициатора и ингибитора в мономере дегазировали в ампулах путем многократного замораживания–размораживания в вакууме до остаточного давления 3×10^{-3} мм рт. ст., затем ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 120°C. Концентрацию ТЕМПО определяли методом ЭПР. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1307, работающем в трехсанитметровом диапазоне. Количество радикалов рассчитывали путем двойного интегрирования спектров ЭПР по программе ESRv2,3. Измерения проводили в терmostатируемой ячейке прибора при $120 \pm 1^\circ\text{C}$. Скорость полимеризации регистрировали с помощью микрокалориметра ДАК-1-1А. Вы-

ход полимера находили гравиметрически после лиофильной сушки продукта в вакууме.

Реакция окисления

Реакцию окисления образующегося при полимеризации гидроксиламина исследовали следующим образом. После проведения полимеризации при 120°C в течение 7, 20 и 240 мин ампулу вскрывали, добавляли окислитель Ag₂O в пятикратном мольном избытке по отношению к ТЕМПО, использованному при проведении полимеризации. Смесь снова вакуумировали и отпаивали. Ампулу выдерживали заданное время при комнатной температуре, затем переворачивали (во избежание экранирования образца осадившимся на стенках ампулах Ag-зеркалом) и количество выделившегося ТЕМПО измеряли методом ЭПР. В качестве окислителя использовали также кислород воздуха. В этом случае после нагревания полимеризационной смеси в течение 7, 20, и 180 мин ампулу вскрывали, образец встряхивали на воздухе в течение 20 мин; затем количество выделившегося ТЕМПО определяли методом ЭПР.

Синтез полимеров для исследования кинетики распада концевых групп

Полимеры получали полимеризацией MMA в присутствии ДАК (1×10^{-2} моль/л) и ТЕМПО (1.2×10^{-2} моль/л) при 120°C в течение 3 и 7 мин. Продукты дважды переосаждали в метanol до полного удаления остатков ТЕМПО (по спектрам ЭПР). Полимеры имели практически одинаковую величину M_n , равную 10100 и 12500 соответственно. Образцы для исследования кинетики распада готовили аналогично образцам для полимеризации. Кинетику распада изучали по методикам, предложенным в работах [4, 15]. Для этого дегазированный раствор ПММА в бензоле нагревали с избытком ингибитора – бензохинона (мольное соотношение бензохинон : ПММА = 50 : 1), либо гальвиноксила (мольное соотношение гальвиноксил : ПММА = 20 : 1), либо кислорода воздуха (в последнем случае образец не вакуумировали) при 93°C. Концентрация ПММА составляла 0.005 моль/л. Количество выделившегося ТЕМПО определяли методом ЭПР. Кинетику распада концевых групп в сополимере MMA со стиролом исследовали аналогично. (Сополимер с $M_n = 11000$ получали полимеризацией в смеси

MMA : стирол = 45 : 55 (по объему) – 0.005 моль/л пероксида бензоила–0.006 моль/л ТЕМПО в течение 15 мин при 120°C.)

Полимер для измерения константы взаимодействия ПММА-радикала с ТЕМПО получали полимеризацией в системе MMA–ТЕМПО (1×10^{-3} моль/л) – ДАК (1×10^{-4} моль/л) в течение 10 мин при 120°C с последующим лиофильным высушиванием в вакууме.

Молекулярно-массовые характеристики ПММА и сополимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультрастирогелем с размерами пор 10^3 , 10^5 Å и линейной. Пересчет средних молекулярных масс от калибровки по ПС-стандартам к ПММА выполняли по формуле: $M_n(\text{ПММА}) = 0.644 M_n^{1.019}$ (ПС) [16]; молекулярные массы сополимера рассчитывали по ПС-стандартам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ингибирование полимеризации MMA в присутствии ТЕМПО

При нагревании системы MMA–ДАК–ТЕМПО при 120°C полимер образуется в основном в течение первых 10–20 мин. За это время выход ПММА достигает 10–15% (табл. 1). При дальнейшем нагревании в течение суток конверсия мономера практически не возрастает. Выход ПММА не увеличивается и при повышении температуры до 140°C. Значение M_n образовавшегося в начальный период ПММА составляет ~12000 ($M_w/M_n = 2.3\text{--}2.4$) и не меняется в дальнейшем. Такую же картину ингибирования полимеризации MMA наблюдали и другие авторы (табл. 1).

Эти результаты свидетельствуют о том, что полимеризация MMA прекращается практически сразу после распада ДАК (при 120°C основная масса инициатора распадается в течение первых 5–7 мин). Если предположить, что для осуществления радикальной полимеризации MMA в присутствии нитроксилов необходимо постоянное инициирование [12, 13], то полимеризацию удалось бы продолжить путем добавления в полимеризат нескольких процентов высокотемпературного инициатора, обеспечивающего инициирование по ходу дальнейшего нагревания. Однако добавление 0.001 моль/л гидроперекиси кумила к

Таблица 1. Полимеризация MMA в присутствии ТЕМПО при различных условиях

Инициатор	Концентрация инициатора, моль/л	[ТЕМПО], моль/л	Температура, °C	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$
ДАК	0.064	0.08	120	360	5.1	—
	0.2	0.24	120	360	8	13.3
	10	12	120	3	8	10.1
	10	12	120	10	12	12.5
	10	12	120	20	14	—
	10	12	120	160	17	11.8
	10	12	120	1200	15	—
	10	12	130	360	15	—
	10	12	140	360	13	—
	10	15	120	360	12	13.1
	10	18	120	360	6	—
	0.1	1	120	10	≈0.025	1.61
ДАК + ГПК*	10 + 1.0	12	120	30	15	—
	10 + 1.0	12	120	120	15	—
ДАК	0.12 [6]	0.18	125	30	16	24.6
	0.12 [6]	0.18	125	420	17	25.0
	0.12 [6]	0.18	125	4200	17	22.1
	0.12 [6]	0.22	125	4300	0	—

* Гидроперикись кумила.

системе MMA–0.01 моль/л ДАК–0.012 моль/л ТЕМПО приводит лишь к незначительному увеличению начальной скорости полимеризации, при сохранении той же предельной конверсии.

Чтобы ответить на вопрос, что происходит с нитроксилами по ходу полимеризации MMA, методом ЭПР было подробно изучено изменение концентрации ТЕМПО (рис. 1). Оказалось, что в системе MMA–ДАК–ТЕМПО вид зависимости концентрации ТЕМПО от времени качественно такой же, как и при псевдоживой полимеризации стирола [17]. В начальный короткий промежуток времени ~7 мин (совпадающий с временем распада основной массы инициатора) концентрация ТЕМПО резко падает. Затем его концентрация начинает быстро увеличиваться, через ~2 ч она достигает 3–5% от исходной и далее остается постоянной. Важно отметить, что уровень постоянной концентрации ТЕМПО на 1–1.5 порядка выше, чем при псевдоживой полимеризации стирола в тех же условиях [17]. Можно было предположить, что полимеризация MMA не происходит

из-за столь высокой концентрации свободного нитроксила. Однако простой расчет показывает, что даже при такой концентрации ТЕМПО должен наблюдаться заметный рост цепи. После каждого акта распада аддукта при начальной концентрации ТЕМПО $[T^*]_0 = 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л и соответственно на стационарном участке $[T^*] = 7 \times 10^{-4}$ моль/л цепь увеличивается² на

$$L = \frac{k_p[MMA]}{k_T[T^*]} \approx \frac{(3 \times 10^3) \times 10}{(2 \times 10^6)(7 \times 10^{-4})} \approx 20 \text{ звеньев (3)}$$

Если бы все макромолекулы в системе были “живыми”, то это отвечало бы увеличению конверсии на 2% за каждые 10–20 с (среднее время между двумя актами оживления макромолекул). В опыте на данном этапе реакции в течение суток конверсия не меняется.

² В расчетах использовали значение k_p , в соответствии с работой [18]; определение k_T см. ниже.

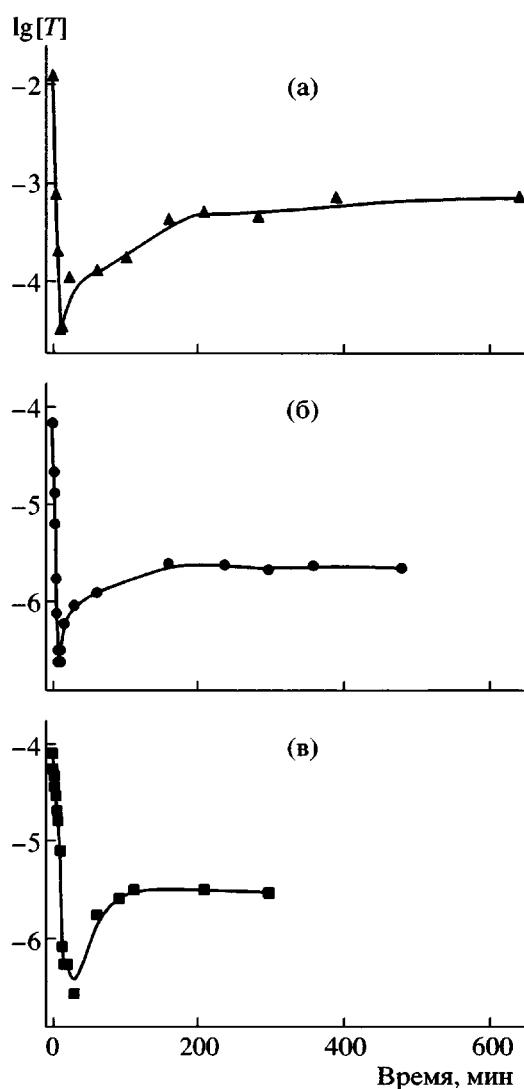


Рис. 1. Зависимость концентрации ТЕМПО от продолжительности полимеризации ММА. $[T']_0 : [\text{ДАК}] = 1.2, 120^\circ\text{C}, [T']_0 = 1.2 \times 10^{-2}$ (а), 2.4×10^{-4} (б) и 8.0×10^{-5} моль/л (в).

Общепринятым считается [5], что полимеризация MMA в присутствии нитроксилов прекращается вследствие образования гидроксиламина по реакции диспропорционирования (2). Об этом свидетельствует и тот факт, что при вскрытии на воздухе полимеризационной смеси резко увеличивалась концентрация нитроксила в системе по известной реакции окисления гидроксиламина ТН кислородом воздуха:



Выделение ТЕМПО продолжается в течение 1–2 ч, после чего его концентрация становится по-

стоянной. Однако реакция с кислородом воздуха не является количественной [19].

Чтобы определить концентрацию ТН, мы использовали известную реакцию его окисления под действием Ag_2O [20]:



С этой целью при разных временах полимеризации в реакционную смесь вводили избыток Ag_2O , и количество выделившегося ТЕМПО измеряли методом ЭПР. Время прекращения полимеризации для введения окислителя выбирали так, чтобы оно отвечало основным точкам на кривой изменения концентрации ТЕМПО (рис. 1а) – минимуму его концентрации (7 мин), области увеличения концентрации (20 мин) и стационарному участку (3 ч).

Как оказалось, во всех системах в течение 2 ч после контакта с Ag_2O происходит выделение нитроксила. Количество ТЕМПО, образовавшегося после добавления Ag_2O , во всех трех случаях, с точностью до ошибки измерения совпадает с количеством исходного ТЕМПО (табл. 2). Это означает, что уже на ранних стадиях реакции (через несколько минут) практически весь исходный нитроксил превращается в гидроксиламин ТН, и, таким образом, уже через несколько минут после начала реакции практически все макромолекулы являются мертвыми.

Установленный факт полной гибели растущих цепей уже через несколько минут после начала реакции не позволяет объяснить наблюдаемое последующее выделение ТЕМПО в течение 1–2 ч (рис. 1). Очевидно, что остаточное количество “живых” аддуктов (равное ~0.5%, см. ниже) не может обеспечить выделение ТЕМПО в количестве до 5% от исходной концентрации. Для появления свободного ТЕМПО после полного разложения инициатора и полной необратимой гибели “живых” цепей в системе должен проходить процесс медленной генерации свободных радикалов. Таким процессом, по-видимому, является спонтанное инициирование, происходящее при нагревании MMA. Эта реакция хорошо известна, хотя механизм ее однозначно не установлен. Он может быть связан как с наличием примесей, так и с реакциями между молекулами MMA [21]. Независимо от механизма этой реакции ее результатом является медленное образование при 120°C ак-

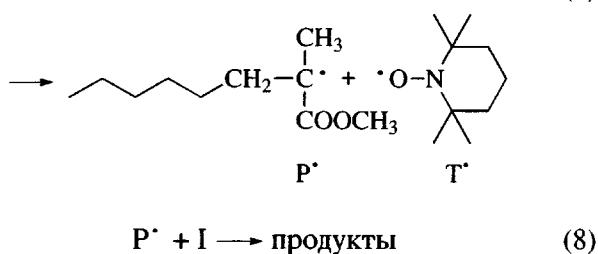
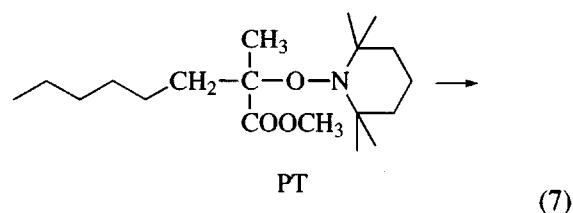
тивных радикалов, превращающихся в радикалы роста P^\cdot , которые реагируют с накопленным в системе гидроксиламином TH по реакции вторичного ингибиравания, хорошо известной в случае полимеризации стирола [22, 23]:



Образующиеся в результате указанного процесса макромолекулы также являются "мертвыми".

Наличие реакции вторичного ингибиравания (6) естественно объясняет тот факт, что полимеризация MMA полностью прекращается после накопления в системе заметного количества гидроксиламина.

Чтобы проследить за процессом убыли "живых" молекул аддукта ПММА-ТЕМПО (PT) и их превращением в "мертвый" ПММА, мы использовали метод конкурентного ингибиравания. Бензольные растворы образцов ПММА, выделенных из реакционной системы после 3, 7 и 160 мин полимеризации, нагревали с избытком ингибиторов I. В качестве "конкурентов" применяли кислород воздуха и гальвиноксил. Избыток ингибитора подбирали так, чтобы начальная скорость выделения ТЕМПО не зависела от концентрации I:



Общий вид кривых выделения ТЕМПО при 93°C представлен на рис. 2. Во всех системах на начальном участке происходит линейное увеличение концентрации ТЕМПО; при этом скорость выделения ТЕМПО для ПММА, полученного в течение 7 мин, в несколько раз ниже, чем в течение 3 мин. Начальный линейный участок кинетических кривых позволяет вычислить эффективное (в предположении, что все макромолекулы –

Таблица 2. Выделение ТЕМПО при окислении полимеризационной смеси оксидом серебра ($[T^\cdot]_0 = 12 \text{ моль/л}$, $[\text{Ag}_2\text{O}]/[T^\cdot]_0 = 5$)

Время полимеризации, мин (при 120°C)	[T [·]], моль/л	
	перед добавлением Ag ₂ O	после добавления Ag ₂ O
7	0.061	9 ± 1
20	0.17	11 ± 2
160	0.70	11 ± 4

"живые") значение константы $k_{d\text{эф}}$. Принимая во внимание, что кислород как ингибитор существенно более активен, чем ТЕМПО [20], можно с высокой степенью вероятности считать, что при избытке кислорода все радикалы P^\cdot , образующиеся по реакции (7), прореагируют с кислородом (реакция (8)). Поэтому предельная концентрация выделившегося ТЕМПО должна совпадать с концентрацией "живых" аддуктов PT. Оцененная таким образом доля аддуктов PT составляет 5.4 и 1.5% через 3 и 7 мин после начала реакции соответственно (табл. 3).

При нагревании с избытком ингибитора образца ПММА, полученного в течение 160 мин, выделения ТЕМПО практически не наблюдается. Это означает, что через ~3 ч после начала по-

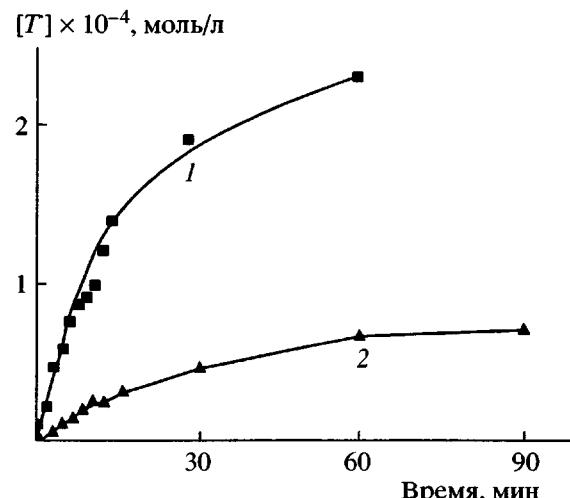


Рис. 2. Выделение ТЕМПО при нагревании бензольных растворов ПММА на воздухе. $[\text{ПММА}] = 5 \text{ моль/л}$, $T = 93^\circ\text{C}$. ПММА получен при полимеризации в течение 3 (1) и 7 мин (2).

Таблица 3. Константа скорости распада аддуктов ПММА-ТЕМПО, определенная методом конкурентного ингибиования при 93°C ([ПММА] = 5 ммоль/л)

Время полимеризации, мин	Ингибитор	$k_{d\text{ЭФ}} \times 10^5$, с ⁻¹	[PT], %	$k_d \times 10^4$, с ⁻¹
3	O ₂	3.0	5.4	5.6
7	O ₂	0.8	1.5	5.3
	Гальвиноксил	1.3		8.7

лимеризации “живые” аддукты в полимере полностью отсутствуют.

Правомочность применения конкурентного ингибиования для определения количества “живых” аддуктов в ПММА была подтверждена методом анализа концевых групп в полимере с помощью введения тритиевой метки в ТЕМПО. С этой целью проводили полимеризацию MMA под действием меченого ³H ТЕМПО. После выделения и очистки полученный в течение 7 мин ПММА содержал 0.55% меченых, т.е. “живых” цепей. Таким образом, оба подхода дали результаты, совпадающие с точностью до ошибки методов.

Зная концентрацию “живых” аддуктов, можно оценить истинную величину константы k_d их термического распада (табл. 3). Полученные значения k_d по порядку величины близки к значениям для термораспада алcoxсиамина – низкомолекулярного аналога ПММА-ТЕМПО (1.4×10^{-3} с⁻¹ при 93°C [4]). Следовательно, реакционная способность концевой группы не очень сильно зависит от наличия полимерного хвоста и определяется только природой связи C–ON.

Напомним, что величина $k_d = 1.4 \times 10^{-4}$ с⁻¹, 100°C [2] для аддукта ПС-ТЕМПО на порядок ниже, однако уже такой активности аддуктов ПС-ТЕМПО вполне достаточно, чтобы осуществить полимеризацию стирола по псевдоживому механизму. Казалось бы, существенно более лабильная концевая нитроксильная группа в ПММА-аддукте должна обеспечивать высокую скорость реинициирования, следовательно, псевдоживая полимеризация MMA должна была бы идти еще лучше, чем стирола. Однако, как отмечено выше, она не происходит из-за диспропорционирования

радикалов роста и ТЕМПО. По-видимому, причина различного поведения радикалов стирола и MMA заключается в хорошо известной склонности радикалов роста ПММА к диспропорционированию.

Для определения константы k_T скорости взаимодействия ПММА-радикалов с ТЕМПО (т.е. суммарной скорости необратимого диспропорционирования и обратимой рекомбинации) мы использовали два приема, разработанных для нахождения значений констант передачи цепи [24] и распространенных нами ранее на реакции обратимого ингибиования [25]. Оба приема основаны на анализе ММ и ММР полимера, полученного в условиях избытка нитроксила.

Первый подход аналогичен методу Майо и основан на измерении M_n полимера, которая является отношением скоростей роста и гибели цепи (3). Чтобы рассчитать k_T по формуле (3), необходимо подобрать концентрации ТЕМПО и ДАК так, чтобы после распада инициатора концентрация ТЕМПО изменялась незначительно (не более, чем на 10%); зародившиеся цепи успели присоединить до обрыва на нитроксилах звенья мономера в количестве, достаточном для анализа ММР.

Как показал эксперимент, система MMA–1 × 10⁻³ моль/л ТЕМПО–1 × 10⁻⁴ моль/л ДАК полностью удовлетворяет этим требованиям. При нагревании реакционной смеси в течение 10 мин при 120°C концентрация ТЕМПО уменьшается всего на 5%, а M_n продукта составляет 1610. Этой величине отвечает $L = 16$ и $k_T = 2 \times 10^6$ л/моль с.

Второй подход является развитием метода Гилберта и заключается в анализе распределения $P(M)$ макромолекул по длине цепи. Преобразование ГПХ-кривых в распределение $P(M)$ [26] и его линеаризация в координатах $\ln P(M) = f(M)$:

$$\ln P(M) = A - \frac{k_T[T^\cdot]M}{k_p[M]m} \quad (9)$$

(m – молекулярная масса звена) позволяет найти k_T из тангенса угла наклона высокомолекулярного участка кривой распределения (рис. 3). Вычисленное этим способом значение $k_T = 1.6 \times 10^6$ л/моль с.

Таким образом, оба подхода дают весьма близкие величины.

Обращает на себя внимание тот факт, что k_T для взаимодействия ПММА-радикала с ТЕМПО оказалось на порядок ниже, чем для ПС-радикала. Такое же по величине уменьшение на порядок k_T (с 10^8 до 10^7) обнаружили ранее [5] в реакциях ТЕМПО с низкомолекулярными аналогами (содержащими одно или два звена) ПС- и ПММА-радикалов соответственно. Вероятно, наблюдаемое понижение k_T является следствием стерических затруднений, возникающих при взаимодействии ПММА-радикала с нитроксилем.

Установленные нами значения констант скоростей распада аддукта РТ и взаимодействия радикалов P^\cdot и T^\cdot , т.е. прямой и обратной реакции в равновесии (1) позволили рассчитать важнейшую характеристику псевдоживого процесса – константу равновесной диссоциации аддукта ПММА-ТЕМПО при 93°C .

$$K = k_d/k_T = (3 \times 10^{-3})/(2 \times 10^6) = 1.5 \times 10^{-9} \text{ моль/л}$$

Даже такое высокое значение K (на три порядка выше, чем для аддукта ПС-ТЕМПО) не может обеспечить реализацию псевдоживого механизма, поскольку равновесная концентрация радикалов роста P^\cdot очень мала. Действительно, принимая во внимание, что накопление T^\cdot в полимеризационной системе следует уравнению

$$\frac{d[T^\cdot]}{dt} = k_d[\text{PT}] - k_T[T^\cdot][P^\cdot] - k_6[P^\cdot][\text{HT}], \quad (10)$$

и используя установленные величины k_T и k_d , а также константы k_6 , известной из литературы с точностью до порядка $k_6 = 10-100$ [22, 23], можно определить $[P^\cdot]$. В точке минимума концентрации T^\cdot при $t = 7$ с (рис. 1а) производная (10) обращается в нуль, и концентрация радикалов P^\cdot определяется как

$$\begin{aligned} [P^\cdot] &= \frac{k_d[\text{PT}]}{k_T[T^\cdot] + k_6[\text{HT}]} = \\ &= \frac{(5 \times 10^{-2})(5 \times 10^{-5})}{(2 \times 10^6)(6 \times 10^{-5}) + (10 - 100) \times 10^{-2}} = \\ &= 2 \times 10^{-8} \text{ моль/л} \end{aligned} \quad (11)$$

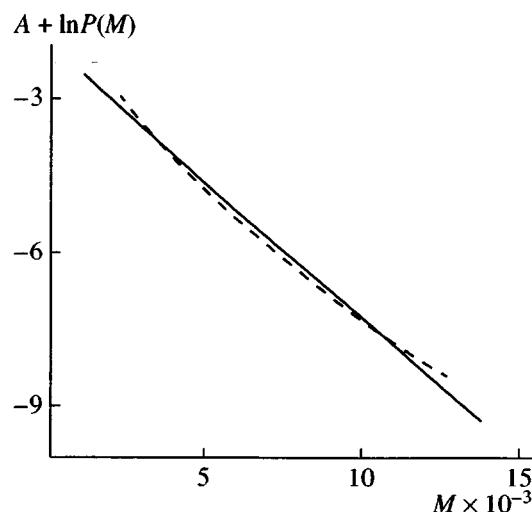


Рис. 3. Линеаризация (сплошная линия) распределения (штриховая) макромолекул ПММА по длине цепи в координатах уравнения (9). ПММА получен полимеризацией в системе ММА-ТЕМПО (1 ммоль/л)-ДАК (0.1 ммоль/л) при 120°C в течение 10 мин.

При $t > 7$ с уравнение (10) преобразуется в выражение

$$[P^\cdot] = \frac{k_d[\text{PT}] - \frac{d[T^\cdot]}{dt}}{k_T[T^\cdot] + k_6[\text{HT}]} \quad (12)$$

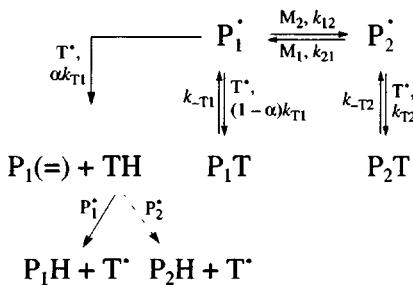
Учитывая, что величина $\frac{d[T^\cdot]}{dt} > 0$, а $[\text{PT}] \rightarrow 0$, с повышением t числитель дроби (12) будет падать, а знаменатель, наоборот, возрастать за счет увеличения $[T^\cdot]$ при $[\text{HT}] \approx \text{const}$. Следовательно, в дальнейшем концентрация P^\cdot будет быстро стремиться к нулю. Поэтому полимеризация ММА возможна лишь в коротком промежутке времени вблизи минимума на кривой концентрации ТЕМПО (рис. 1).

Сополимеризация ММА со стиролом в присутствии ТЕМПО

Данные, полученные нами и известные из литературы [5, 27], убедительно свидетельствуют о том, что при полимеризации ММА в присутствии ТЕМПО растущие радикалы имеют две возможности – обратимо прореагировать с нитроксилем с образованием “живых” аддуктов ПММА-ТЕМПО или необратимо диспропорционировать

с образованием ПММА с концевой двойной связью и гидроксиламинового производного ТЕМПО. В каждом акте такого взаимодействия вероятность диспропорционирования α близка к 0.2 [5]. "Живые" аддукты ПММА-ТЕМПО в принципе способны реинициировать полимеризацию при 120°C с константой скорости 5×10^{-2} с⁻¹ [5]. Однако из-за быстрого накопления в системе гидроксиламина большая часть образующихся при распаде "живых" аддуктов ПММА-радикалов вступают в реакцию вторичного ингибиования с гидроксиламином. В результате первичного диспропорционирования и вторичного ингибиования (6) доля "живых" аддуктов ПММА-ТЕМПО уже через 7 мин после начала реакции не превышает 1.5%, а затем быстро понижается до нуля.

Единственная возможность направить процесс по псевдоживому пути заключается в том, чтобы реакцию диспропорционирования (2) заменить на другую, протекающую с большей вероятностью. Установленные нами значения констант скоростей элементарных актов позволяют заключить, что такую замену можно осуществить в условиях сополимеризации MMA со стиролом:



(1 – MMA, 2 – стирол).

В самом деле, если в систему MMA-инициатор-ТЕМПО добавить стирол, метилметакрилатный радикал P_1^{\cdot} получает дополнительную возможность – присоединить стирол и образовать "живой" ПС-аддукт (P_2T). В отличие от метилметакрилатного стирольного радикала P_2^{\cdot} не склонен к диспропорционированию и образует лабильный аддукт, реинициирующий полимеризацию по псевдоживому механизму [2]. Простейший расчет позволяет оценить, во сколько раз уменьшится вероятность необратимого обрыва цепей при замене MMA на его эквимольную смесь со стиролом.

Начальные скорости образования гидроксиламина TH w_{TH} , а также "живых" аддуктов P_1T w_1 и P_2T w_2 в случае сополимеризации равны:

$$w_{TH} = d[TH]/dt = \alpha k_{T1}[P_1^{\cdot}][T^{\cdot}] \quad (13)$$

$$w_1 = d[P_1T]/dt = (1 - \alpha)k_{T1}[P_1^{\cdot}][T^{\cdot}] \quad (14)$$

$$w_2 = d[P_2T]/dt = k_{T2}[P_2^{\cdot}][T^{\cdot}] \quad (15)$$

Учитывая, что $[P_2^{\cdot}] \approx 2[P_1^{\cdot}]$, получаем соотношение скоростей³ $w_{TH} : w_1 : w_2 \approx 1 : 4 : 100$. Поэтому добавление стирола к MMA приводит к тому, что вероятность необратимой гибели растущих цепей уменьшается в 20 раз. Численный расчет в предположении отсутствия заметного вклада вторичного ингибиования в начале реакции показывает, что основными продуктами сополимеризации должны быть "живые" аддукты P_2T , и после распада инициатора их доля составит 95–98%.

Для проверки этого предположения мы исследовали сополимеризацию MMA со стиролом при азеотропном составе сомономерной смеси (45 : 55 по объему), близком к эквимольному. Как и ожидалось, картина при сополимеризации меняется с самого начала. Если в случае гомополимеризации MMA уже через 7 мин основными продуктами являются "мертвые" цепи и гидроксиламин, то в сополимерационной системе количество гидроксиламина, образовавшегося за это время, как показал прямой эксперимент по его обнаружению с помощью Ag_2O , составляет всего 5%, т.е. 95% образовавшихся макромолекул остаются "живыми". Таким образом, после распада инициатора сополимеризационная система может успешно "запустить" псевдоживой процесс за счет реинициирования аддуктами P_2T . Скорость такого процесса должна быть невысокой, поскольку способность к диссоциации у аддуктов P_2T на 1.5 порядка ниже, чем у аддуктов P_1T .

Действительно, калориметрический анализ показал, что сополимеризация со стиролом в присутствии ТЕМПО происходит в течение суток и доходит до предельных конверсий. На ки-

³ Оценка произведена в соответствии с моделью концевого звена: $k_{12}[P_1^{\cdot}][M_2] = k_{21}[P_2^{\cdot}][M_1]$ для значений констант, приведенных в работе [28], при условии $[M_1] = [M_2]$.

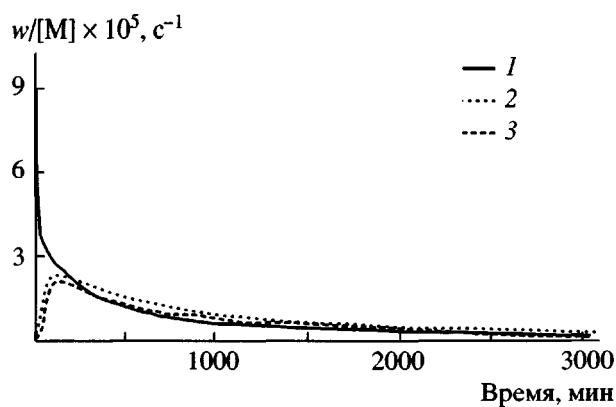


Рис. 4. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации MMA со стиролом, $T = 120^\circ\text{C}$; [пероксид бензоила] = 5 моль/л; [TEMPO] : [пероксид бензоила] = 1.2 (1), 1.5 (2) и 1.85 (3).

нетических кривых видно (рис. 4), что после короткого начального участка полимеризация идет в стационарном режиме. Скорость процесса лишь незначительно уменьшается по ходу полимеризации, вероятно, в связи с накоплением гидроксиламина. Основной процесс сополимеризации протекает на фоне стационарной концентрации TEMPO (рис. 5), величина которой много ниже, чем в случае чистого MMA, и близка к той, которая наблюдается при гомополимеризации стирола. Таким образом, стирол “навязывает” процессу сополимеризации кинетические параметры, характерные для его псевдоживой гомополимеризации.

Стационарность реакции свидетельствует о том, что в сополимеризационной системе спустя некоторое время после начала полимеризации устанавливается равновесие между растущими и спящими цепями. Эффективная константа равновесной диссоциации аддуктов РТ (реакция, обратная (1)), рассчитанная по закону действующих масс [17], приведена ниже для системы MMA–стирол–пероксид бензоила–TEMPO (120°C), концентрация перекиси 5×10^{-3} моль/л.

Отношение [TEMPO]/[пе- роксид бензоила]	1.2	1.5	1.9
$K \times 10^{11}$, моль/л	5.3 ± 2.0	5.6 ± 1.5	9.2 ± 4.0

Как видно, значение K имеет величину, типичную для псевдоживых процессов, и даже несколько более высокую, чем “эталонное” значение для

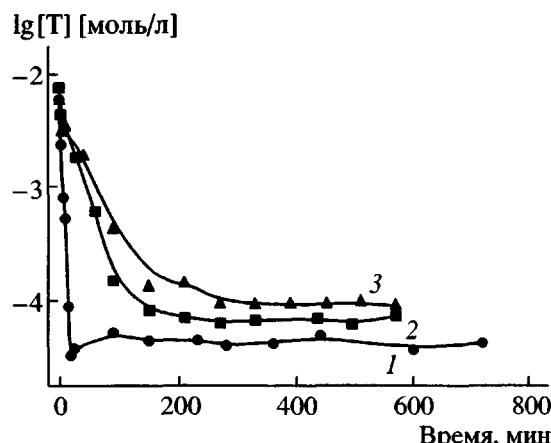


Рис. 5. Зависимость концентрации TEMPO от времени сополимеризации стирола с MMA при соотношении TEMPO : пероксид бензоила = 1.2 (1), 1.5 (2) и 1.85 (3). [Пероксид бензоила] = 5 моль/л.

псевдоживой гомополимеризации стирола в присутствии TEMPO ($K = 1.5 \times 10^{-11}$ моль/л) [2].

Псевдоживой характер сополимеризации подтверждается также тем, что в области до 60%-ной конверсии M_n сополимера растет с конверсией (табл. 4).

Чтобы подтвердить, что в сополимеризационной системе основными “агентами”, ведущими псевдоживой процесс, являются стирольные аддукты Р₂Т, мы определили значение константы скорости распада аддуктов сополимер-TEMPO, синтезированных в азеотропной системе MMA–стирол в течение 15 мин при 120°C . Сополимер, растворенный в бензоле, нагревали при 120°C с различными ингибиторами и по методике, описанной выше, определяли константу скорости диссоциации аддуктов k_d . Полученные данные приведены ниже и на рис. 6.

Конкурентный ингибитор	Бензохинон	Гальвиноксил	O ₂
$k_d \times 10^3$, с ⁻¹	2.2	2.3	1.2

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров MMA со стиролом, полученных в присутствии TEMPO ([TEMPO] = 6×10^{-3} моль/л, [пероксид бензоила] = 4×10^{-3} моль/л)

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
2	6	13.4	1.7
4	23	34.9	1.5
15	58	68.9	1.8
68	65	60.7	1.7

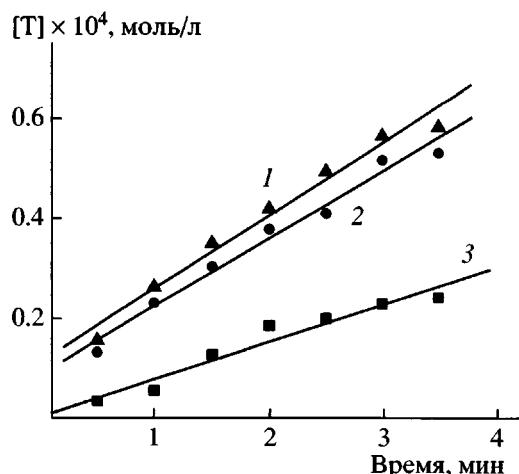


Рис. 6. Выделение ТЕМПО при нагревании бензольных растворов сополимера стирол–ММА в присутствии бензохинона (1), гальваниоксила (2) и на воздухе (3); [сополимер] = 0.1 ммоль/л, $T = 120^\circ\text{C}$.

Значения константы распада практически совпадают с величиной ($8 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) для аддуктов ПС-ТЕМПО [2]. Этот факт подтверждает то, что основная часть макромолекул в сополимеризационной системе (по крайней мере в начале процесса) представляют собой аддукты P_2T с концевым стирольным звеном.

Таким образом, добавление стирола в полимеризующуюся систему ММА–инициатор–ТЕМПО приводит к тому, что процесс приобретает все атрибуты псевдоживого механизма: стационарность, отсутствие гель-эффекта, значение константы равновесной диссоциации $\sim 10^{-11}$ моль/л и рост M_n , пропорциональный конверсии.

Авторы выражают благодарность Г.В. Королеву за ценное предложение, внесенное при обсуждении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
2. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
3. Matyjaszewski K., Woodworth B.E., Zhang X., Gaynor S.G., Metzner Z. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5955.
4. Marque S., Le Mercier C., Tordo P., Fischer H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4403.
5. Ananchenko G.S., Fischer H. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2001. V. 39. № 20. P. 3604.
6. Steenbock M., Klapper M., Pinhai N., Hubrich M. // Acta Polymerica. 1996. B. 47. S. 276.
7. Chong B.Y.K., Ercole F., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., Anderson A.G. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 6895.
8. Solomon D.H., Rizzardo E., Cacioli P. Pat. 4581429 USA. 1986.
9. Nesvadba P., Kramer A., Steinmann A., Stauffer W. Pat. PCT WO 99/03894. 1999.
10. Zheng S., Lin J., Yan M., Huang J., Zou Y. // J. Xiamen Univ. 2002. № 4. P. 468.
11. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6393.
12. Schmidt-Naake G., Stenzel M. // Angew. Makromol. Chem. 1998. B. 254. № 4414. S. 55.
13. Steenbock M., Klapper M., Mullen K. // Acta Polymerica. 1998. B. 49. S. 376.
14. Гедрович А.В., Бадун Г.А. // Коллоид. журн. 1992. Т. 54. № 3. С. 24.
15. Королев Г.В., Березин М.П., Бакова Г.М., Кочнева И.С. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2190.
16. Mori S. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. P. 1719.
17. Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 389.
18. Beuermann S., Buback M., Davis T.P., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Olaj O.A., Russell G.T., Schweer J., van Herk A.M. // J. Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 1545.
19. Seidemann R., Dolog L. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. S. 975.
20. Розанцев Е.Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Наука, 1970. С. 57.
21. Matsumoto T., Muno J., Sigemosa J. // High Polymers. 1969. V. 26. P. 180.
22. He J., Li L., Yang Y. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 6. P. 2286.
23. Gridnev A.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7651.
24. Kapfenstein-Doak H., Barrner-Kowollik C., Davis T.P., Schweer J. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 9. P. 2822.

25. Голубев В.Б., Заремский М.Ю., Орлова А.П., Оленин А.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 491.
26. Shortt D.W. // J. Liq. Chromatogr. 1993. V. 16. № 16. P. 3371.
27. Грачев В.П., Голубев В.А., Королев Г.В. // Сб. Структура и динамика молекулярных систем. Казань: КГУ им. В.И. Ульянова-Ленина, 2003. Вып. Х. Ч. 3. С. 247.
28. Coote M.L., Zammit M.D., Davis Th.P., Willet G.D. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 26. P. 8182.

Reversible and Irreversible Inhibition in Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by 2,2,6,6-Tetramethyl-1-Piperidinyloxy

M. Yu. Zaremski, A. B. Zhaksylykov, A. P. Orlova, E. S. Garina,
G. A. Badun, M. B. Lachinov, and V. B. Golubev

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—It was shown that the interaction of MMA propagating radicals with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) may occur either reversibly to give rise to living PMMA–TEMPO adducts or irreversibly through disproportionation to yield the dead polymer and hydroxylamine. In the homopolymerization of MMA, the reaction predominantly proceeds via irreversible inhibition. Using ESR, gel-permeation chromatography, quantitative chemical analysis, competitive inhibition, and radioactive label introduction techniques, the basic quantitative characteristics of the free-radical polymerization of MMA mediated by TEMPO were evaluated, namely, changes in the ratio of living and dead chains, in the concentration of free TEMPO in the course of reaction, and in the constants of dissociation of living PMMA–TEMPO adducts and interaction of a PMMA radical with TEMPO; the role of secondary inhibition in this process was estimated. On the basis of the data obtained, it was predicted and experimentally verified that the copolymerization of MMA with styrene predominantly proceeds according to the pseudoliving mechanism.