

УДК 541(64+127):542.952

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРУЕМОЙ АЛКОКСИАМИНОМ¹

© 2005 г. В. П. Грачев, В. А. Голубев, Г. В. Королев

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.

Принята в печать 14.01.2005 г.

Исследована олигомеризация метилметакрилата в присутствии нитроксила (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила) и алcoxипиperiцина, который получали взаимодействием нитроксила с пероксидом бензоила в среде стирола. В результате реакции образуются олигомеры с различным содержанием звеньев метилметакрилата. Относительное содержание олигомеров зависит от исходной концентрации нитроксила. Обнаружено наличие стереоизомеров и оценено их соотношение в продуктах реакции для олигомеров, содержащих два и три звена метилметакрилата. Предложена кинетическая схема и в стационарном приближении получены аналитические выражения для описания процесса. Сформулирован и количественно обоснован механизм процесса олигомеризации метилметакрилата, согласно которому обрыв растущей полимерной цепи нитроксилем происходит не путем рекомбинации с образованием соответствующего алcoxамина, а главным образом по реакции диспропорционирования с образованием концевой двойной связи в олигомере и гидроксиламина. Это является основной причиной, препятствующей реализации “живой” радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии алcoxаминов.

Открытие процесса “живой” радикальной полимеризации [1] явилось мощным стимулом для исследования кинетики и механизма полимеризационных процессов, протекающих в присутствии веществ, обеспечивающих режим “живой” радикальной полимеризации (агентов “живой” радикальной полимеризации). Вещества класса алcoxаминов в настоящее время оказались наиболее перспективными агентами “живой” радикальной полимеризации [2, 3]. Наибольшее распространение из них получили алcoxамины формулы RX с $R = R_6(M_c)_n$ (R_6 – бензоатный радикал, M_c – стирольное звено, X – стабильный нитроксильный радикал). Процесс “живой” радикальной полимеризации стирола в присутствии $R_6(M_c)_nX$ при 100–135°C протекает до высоких конверсий; при этом получаются полимеры с узким ММР.

Попытки заполимеризовать метилметакрилат (ММА) методом “живой” радикальной полимеризации, инициируемой алcoxаминами, закончились неудачей [4]. Реакция идет с образованием

низкомолекулярных олигомеров и останавливается на малых конверсиях мономера. Было высказано предположение [4], что в алcoxаминах RM_iX (RM_i – метакрилатная цепь) прочность связи C–ON гораздо выше, чем в RX с цепью полистирола. Распад алcoxамина RM_iX требует более высокой температуры, а при повышении температуры возрастает вклад реакции необратимого распада алcoxамина с образованием гидроксиламина и выводом нитроксильного радикала X^{\cdot} из реакционного цикла. Этой гипотезе противоречат результаты по сополимеризации метакрилатов со стиролом, взятых в эквимолярных соотношениях; реакция идет до полного расходования мономеров [5]. Простые оценки [1] показывают, что если предположение о повышенной прочности связи C–ON в алcoxаминах на основе метакрилатов верно, то реакция сополимеризации не может идти до высоких конверсий. На основе данных работы [6] можно объяснить полученный в работе [5] результат влиянием на прочность связи C–ON не только последнего, но и предпоследнего звена полимерной цепи, полагая, что ароматический цикл стирола существенно ослабляет эту связь даже в том случае, когда он отделен от нее метакрилатным звеном. Представляло интерес оценить влияние предпо-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-97016).

E-mail: grachov@icp.ac.ru (Грачев Вячеслав Петрович).

следнего звена на константу диссоциации аллоксиамина. Для этого необходимо было в присутствии аллоксиамина RX, в котором углерод связи C–ON принадлежит стирольному звену, синтезировать набор олигомеров RM_nX с различным количеством звеньев MMA, выделить первые три–четыре индивидуальных продукта из полученного ряда и измерить константы скорости их распада. Нами была сделана такая попытка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA очищали промывкой 5%-ным раствором NaOH с последующей отмыvkой дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушкой над безводным CaCl₂ и перегонкой. 2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO) синтезировали по методике [7], освобождали от оснований промывкой разбавленной HCl и перегоняли под вакуумом. 1-(1-фенил-2-бензоилоксизетокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (RX) получали взаимодействием TEMPO с пероксидом бензоила в среде стирола [8]. Выделяли его хроматографически на колонке с силикагелем марки КСК, 30 мкм, (элюент – смесь гексана с эфиrom) и перекристаллизовывали из метанола. Чистый RX (99.8% основного вещества) представляет собой кристаллическое вещество (бесцветные иглы) с $T_{\text{пл}} = 72.5\text{--}73^{\circ}\text{C}$. ПМР-спектр в CCl₄ (200 МГц), δ м.д.: с. 0.68 CH₃; с. 1.04 CH₃; с. 1.19 CH₃; с. 1.37 CH₃; м. 0.9–1.5 CH₂–CH₂–CH₂; м. 4.39 один из протонов OCH₂ имеет константы спин–спинового взаимодействия $J_{\text{AB}} = 11.15$ Гц, $J_{\text{AX}} = 6.41$ Гц; м. 4.79 второй протон OCH₂, $J_{\text{AB}} = 11.15$ Гц, $J_{\text{BX}} = 5.47$ Гц; м. 5.00 OCH, $J_{\text{AX}} = 6.41$ Гц, $J_{\text{BX}} = 5.47$ Гц, м. 7.2–7.8 Ph и PhCO; м. 7.85 два орто-протона PhCO. ИК-спектр в CCl₄, см⁻¹: 702, 710, 1112 и 1122 ν(Ph), 1273 ν(C–O) в группе PhCO₂, 1497, 1587 и 1605 ν(Ph), 1365, 1380 и 1453 δ(CH₃ и CH₂), 1723 ν(C=O), 2849, 2873, 2934 и 2974 ν(CH₃ и CH₂), 3006, 3034, 3066 и 3091 ν(CH фенила). УФ-спектр в этаноле, λ_{max} , нм (ϵ , л/моль см):

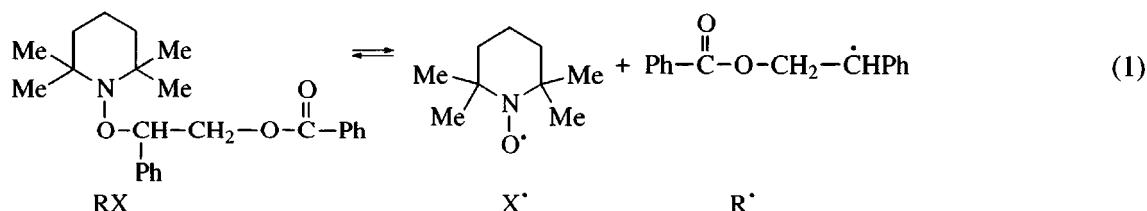
281 плечо (665), 274 (825), 269 плечо (800), 258 (875) и 231 (12700).

Олигомеризацию MMA проводили при 100 и 120°С в стеклянных вакуумированных ($p = 10^{-2}$ мм рт. ст.) ампулах при начальных концентрациях аллоксиамина RX = 0.1 моль/кг и [TEMPO] = 10^{-3} – 10^{-1} моль/кг. Ампулы через определенные промежутки времени вынимали из термостата, вскрывали и отгоняли мономер на водоструйном насосе. Для полного удаления MMA в остаток дважды добавляли ацетонитрил и отгоняли его с подогревом на водоструйном насосе. При этом удалялся и TEMPO. Конверсию по MMA определяли гравиметрически.

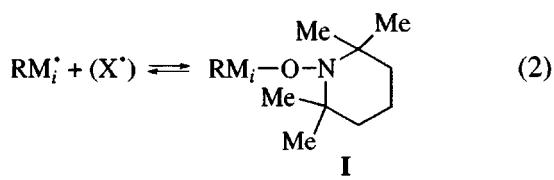
Продукты реакции растворяли в ацетонитриле и анализировали на жидкостном хроматографе “Милихром” с УФ-детектором (колонки 2 × 64 мм, Separon C18, 5 мкм, эффективность 4000–5000 теоретических тарелок, подвижная фаза – 75–90%-ный раствор ацетонитрила в воде). Количество оставшегося RX рассчитывали из соотношения площадей пиков RX в продуктах реакции и стандарте, а также из отношения площади пика RX к общей площади пиков продуктов реакции при длине волны детектора $\lambda = 220$ нм. Соотношение содержания отдельных олигомеров MMA определяли по соотношению площадей их хроматографических пиков при $\lambda = 220$ нм. Препаративное разделение олигомеров на индивидуальные продукты осуществляли 75%-ным водным ацетонитрилом на колонке 10 × 250 мм с силасорбом C18, 7 мкм и эффективностью около 10000 теоретических тарелок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

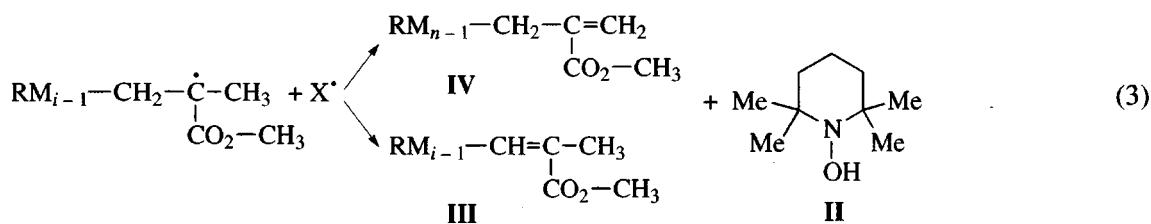
Рассмотрим, какие продукты способны образовываться в процессе реакции распада аллоксиамина RX в среде MMA и в присутствии TEMPO. Известно [8], что RX обратимо диссоциирует при нагревании на радикал TEMPO (X[·]) и бензоилстирольный радикал (R[·]) по уравнению



Радикал R^\cdot инициирует цепную реакцию полимеризации MMA (M) с образованием полимерной цепи RM_i^\cdot . ТЕМПО может обрывать цепь как по реакции рекомбинации, так и по реакции диспропорционирования. При рекомбинации X^\cdot с полимерным радикалом RM_i^\cdot конечными продуктами являются олигомеры RM_iX с концевой тетраметилпиперидиновой группой, которые способны диссоциировать на исходные радикалы

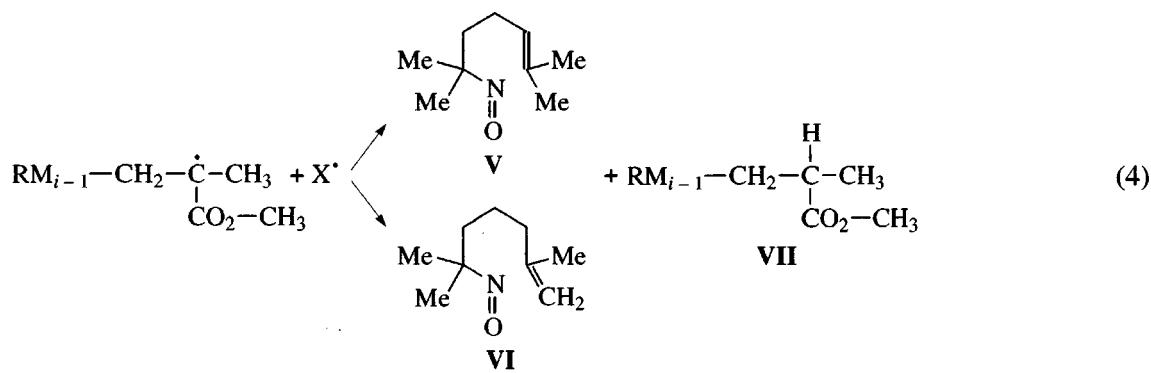


При диспропорционировании с переносом водорода от RM_i^+ на X^- будут образовываться полимеры с двойными связями и 1-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (II):



Продукты III и IV могут быть также получены при внутримолекулярном отщеплении гидрокси-пиперидина II от олигомерного алcoxамина I.

Диспропорционирование с переносом водорода от X^{\cdot} к RM_i^{\cdot} дает нитрозосоединения и полимеры без двойных связей



Нитрозосоединения V и VI неустойчивы и претерпевают дальнейшие превращения с образованием побочных продуктов.

Квадратичным обрывом цепей ($R^{\cdot} + R^{\cdot} = P$) можно пренебречь, поскольку при концентрации $[X^{\cdot}] \geq 10^{-3}$ моль/кг вклад этой реакции исчезающе мал.

Анализ методом жидкостной хроматографии позволил разделить продукты реакции (рис. 1), и основная часть из них была идентифицирована. Первые два пика на хроматограмме относятся к

неидентифицированным побочным продуктам с $V_{уд} = 215$ и 240 мкл. Третий пик с $V_{уд} = 270$ мкл принадлежит ТЕМПО. За ним следует пик с $V_{уд} = 440$ мкл олигомера с одним звеном MMA и пики с $V_{уд} = 490$ и 520 мкл двух диастереомеров олигомера с двумя звеньями MMA. Далее идут другие продукты олигомеризации MMA и последним выходит аллоксипиперидин RX с $V_{уд} = 1835$ мкл. Хроматографические пики олигомеров с тремя и более звеньями MMA имеют плечи, обусловленные пространственными изомерами.

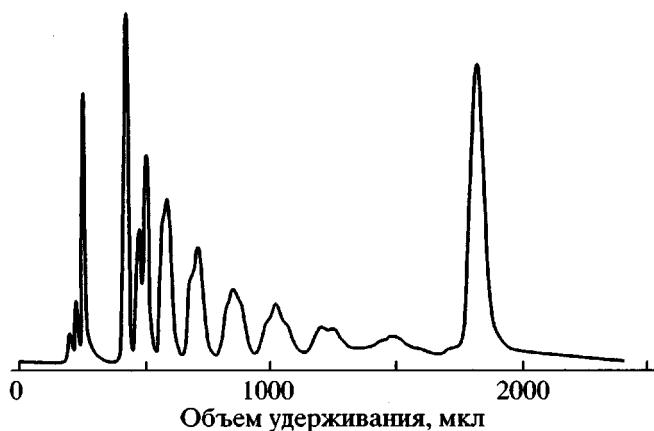


Рис. 1. Хроматограмма продуктов олигомеризации MMA. $[RX]_0 = 0.1$ моль/кг, $[X^\cdot]_0 = 1.79 \times 10^{-3}$ моль/кг, $T = 120^\circ\text{C}$, продолжительность реакции 10 ч. Колонка 2×64 мм, Separon C 18, 5 мкм, подвижная фаза – 75% ацетонитрил + 25% вода, УФ-детектор 220 нм.

Как показал анализ УФ-, ИК- и ПМР-спектров продуктов реакции, в исследованных нами условиях образуются преимущественно олигомеры IV и гидроксипиридин II по реакции (3). Последний имеет низкую экстинкцию при $\lambda = 220$ нм, поэтому на хроматограмме не обнаруживается. Его окисляли кислородом воздуха до ТЕМПО, который определяли хроматографически по отношению к стандартным растворам. Для увеличения скорости окисления к ацетонитрильному раствору продуктов полимеризации добавляли 10% водного раствора CuSO_4 с концентрацией соли 10^{-5} моль/л.

В УФ-спектрах олигомеров, снятых в максимуме хроматографических пиков, в области 200–360 нм присутствуют две полосы поглощения. Одна из них имеет максимум 228 нм, а вторая обнаруживается в виде плеча в интервале 268–274 нм. Отношение интенсивностей этих полос равно 15 ± 1 . Такие же полосы имеются в исходном аллоксипиридине, они обусловлены поглощением фенильных групп концевого бензоилстирольного фрагмента.

ИК-спектры олигомеров складываются из полос поглощения концевых групп и метилметакрилатного остова. Концевой группе $\text{C}=\text{CH}_2$ принадлежит слабая полоса валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ при 1630 см^{-1} и слабая полоса валентных колебаний CH_2 при 3105 см^{-1} . К бензоилстирольной группе относится ряд характерных полос: 703 и 710 см^{-1} – деформационные колебания фенильно-

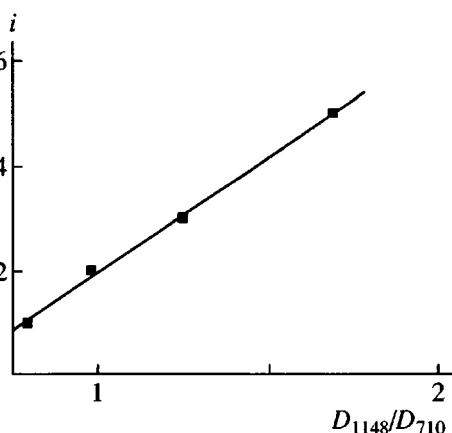


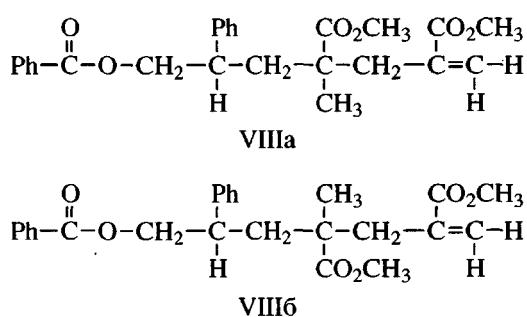
Рис. 2. Зависимость количества звеньев MMA в олигомерах от соотношения оптических плотностей полос D_{1145}/D_{710} в их ИК-спектрах.

го фрагмента; 1498, 1588 и 1605 см^{-1} – валентные колебания фенильного кольца; 3032, 3066 и 3090 см^{-1} – валентные колебания CH фенила; 1274 см^{-1} – валентные колебания бензоатной группы и 1726 см^{-1} – валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ бензоильного фрагмента, последние совпадают с колебаниями карбонила MMA. Для метилметакрилатного остова характерны интенсивные полосы 1148 и 1195 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями групп CO_2CH_3 . Отношение оптических плотностей полос 1148 и 710 см^{-1} линейно растет с увеличением степени олигомеризации MMA (рис. 2) и может быть использовано для определения количества звеньев MMA в олигомере i по экспериментальному уравнению $i = 4.15 D_{1148}/D_{710} - 2.3$.

Спектры ПМР олигомеров IV также содержат сигналы протонов концевых групп и метилметакрилатного остова. Так, в спектре первого олигомера ($i = 1$) протоны концевой группы CH_2 обнаруживаются в виде мультиплетных сигналов с хим. сдвигом $\delta = 5.42$ и 6.11 м.д. Протоны двух фенильных групп образуют два мультиплета с $\delta = 7.2$ – 7.5 и ≈ 8 м.д. Последний мультиплет обусловлен двумя *ортого*-водородами группы PhCO , а первый – остальными восемью протонами. Протоны группы OCH_2 эквивалентны и образуют дублет с $\delta = 4.48$ м.д. и $J = 6.58$ Гц за счет взаимодействия с соседним CH . Протон CH дает мультиплетный сигнал при 3.39 м.д. Протоны группы CH_2C неэквивалентны и образуют два мульти-

плета с $\delta = 2.70$ и 2.92 м.д., а группа OCH_3 дает синглетный сигнал с $\delta = 3.70$ м.д.

Олигомеры IV с двумя и более звеньями MMA содержат i асимметричных атомов углерода и в изученных нами условиях получаются в виде смеси всех возможных 2^{i-1} диастереомеров. Так, продукт с $i = 2$ имеет два диастереомера VIIIa и VIIIb, которые разделяются хроматографически (рис. 1):



Спектры ПМР обоих стереоизомеров заметно различаются по хим. сдвигам протонов. У диастереомера с $V_{ud} = 490$ мкл сигналы протонов концевой группы CH_2 имеют $\delta = 5.43$ и 6.16 м.д., а у изомера с $V_{ud} = 520$ мкл – 5.50 и 6.19 м.д. У первого изомера группа OCH_2 обнаруживается по мультиплетному сигналу с $\delta = 4.31$ м.д., а у второго – по дублетному сигналу с $\delta = 4.29$ м.д. Особенно сильно различаются хим. сдвиги протонов группы $\text{CH}_3-\overset{\perp}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{CH}_3$. В первом диастереомере у метоксигруппы $\delta = 3.03$, а во втором 3.47 м.д.; у метильной группы $\delta = 1.15$ и 0.95 м.д. соответственно.

Необычно большое смещение сигнала метоксигруппы в сильное поле у второго диастереомера, очевидно, связано с влиянием кольцевых токов фенильной группы. Наиболее близко расположены фенильная и метоксикарбонильная группа в изомере VIIIa, следовательно, диастереомер с $V_{ud} = 490$ мкл соответствует структуре VIIIa, а изомер с $V_{ud} = 520$ мкл имеет строение VIIIb.

Хим. сдвиги протонов других групп у этих диастереомеров различаются меньше. Фенильные протоны дают два мультиплета в интервале 7.2–7.5 и 7.9–7.95 м.д., протоны $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{A}\text{B}$ -квартеты в интервале 2.5–2.7 м.д., а группа $\text{CH}-\text{CH}_2$ образует три мультиплета с $\delta = 1.8$ – 2.0 , 2.2 – 2.4 и 3.05 – 3.2 м.д. Сдвиги протонов CO_2CH_3 в концевом MMA-фрагменте у обоих диастереомеров практически совпадают и имеют $\delta = 3.70$ м.д. Судя по

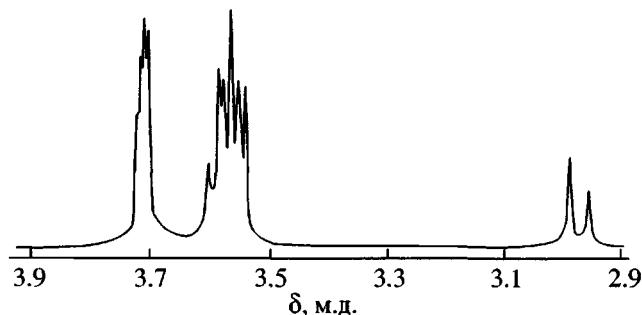
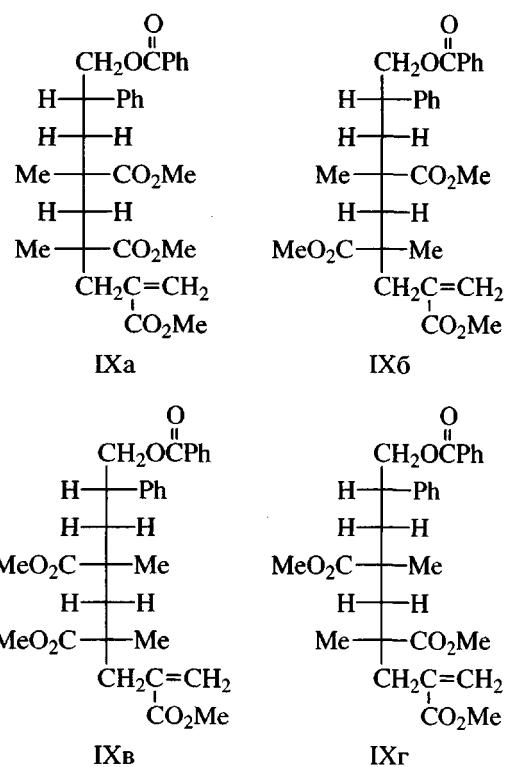


Рис. 3. Сигналы протонов метоксикарбонильных групп тримера IX в спектре ПМР.

спектрам ПМР и хроматограммам количество диастереомера VIIIb в продуктах реакции в 1.5 раза больше, чем VIIIa. Образование изомера VIIIb более выгодно, по-видимому, за счет меньшего отталкивания в нем объемных фенильной и метоксикарбонильной групп.

Спектр ПМР продукта с тремя звеньями MMA обусловлен наложением спектров четырех диастереомеров IX:



Об этом свидетельствует расщепление сигнала протонов концевой метоксикарбонильной группы с $\delta = 3.7$ м.д. на четыре компоненты, а также присутствие в спектре восьми синглетных сигналов от двух внутренних метоксикарбонильных

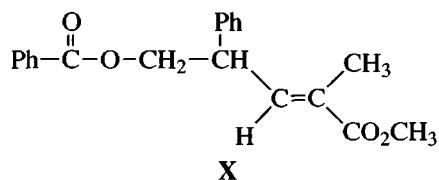
групп (рис. 3). Шесть сигналов этих групп находятся в интервале 3.54–3.60 м.д., а два смещены в сильное поле и имеют $\delta = 2.95$ и 2.98 м.д. Последние, очевидно, принадлежат диастереомерам IX a и IX b , у которых фенильная и ближайшая метоксикарбонильная группы расположены по одну сторону от плоскости олигомерной цепи. Сигналы двух метильных групп продукта IX также обнаруживаются в виде восьми накладывающихся синглетных сигналов в интервале 0.83–1.09 м.д. Кроме этих сигналов в спектрах ПМР продукта с $i = 3$ содержатся сигналы других протонов, которые аналогичны сигналам продукта VIII, но из-за наложения сигналов от четырех диастереомеров имеют сложную структуру.

Судя по интенсивности сигналов метоксикарбонильных групп, количественное соотношение диастереомеров IX сильно различается. Следовательно, присоединение молекул MMA к радикалу R^\cdot и олигомерным радикалам RM_i^\cdot происходит не случайным образом, а в значительной мере определяется отталкиванием объемных метоксикарбонильных групп. Наиболее слабые сигналы с $\delta = 2.95$ и 3.60 м.д., по-видимому, принадлежат изомеру IX a , который термодинамически наименее выгоден из-за максимального отталкивания между фенильной и метоксикарбонильными группами. Сигнал с $\delta = 2.98$ м.д., следовательно, принадлежит изомеру IX b , которого образуется в 1.6 раза больше, чем IX a . Наиболее интенсивный сигнал с $\delta = 3.56$ м.д. следует отнести к термодинамически наиболее выгодному изомеру IX g , у которого между фенильной и метоксикарбонильными группами минимальное отталкивание.

Спектры ПМР олигомеров IV с $i \geq 4$ сложны из-за наложения спектров 2^{i-1} диастереомеров, однако все они имеют аналогичные предыдущим олигомерам сигналы протонов концевых групп и метилметакрилатного острова и полностью соглашаются со строением олигомера IV.

Наряду с олигомерами IV с концевой двойной связью, могут образовываться олигомеры с другими концевыми группами (I, III, VII). В спектре ПМР первого олигомера ($i = 1$) есть примесные сигналы, согласующиеся со структурой олигомера III, которому принадлежит дублет квартетов олефинового протона с $\delta = 7.03$ м.д. Расщепление обусловлено взаимодействием этого протона с соседним протоном H–CPh ($J = 9.94$ Гц) и с тремя

протонами метильной группы ($J = 1.5$ Гц). Судя по большому сдвигу сигнала олефинового протона в слабое поле, данный протон находится в *цис*-положении к метоксикарбонильной группе, следовательно, указанный изомер имеет строение



Метильной группе в спектре указанного олигомера принадлежит дублет с $\delta = 1.91$ м.д. и $J = 1.44$ Гц, протону H–CPh – мультиплет с $\delta = 3.6$ м.д., группе OCH_2 – мультиплет с $\delta = 4.55$ м.д., метоксикарбонильной группе – синглет с $\delta = 3.74$ м.д. Сигналы протонов фенильных групп в спектре однозначно идентифицировать не удалось, поскольку они перекрываются более сильными сигналами изомера (IV при $i = 1$) с концевой двойной связью. Доля изомера X в смеси составляет ~20%. Исходя только из соотношения числа атомов водорода в метильной и метиленовой группах следовало бы ожидать образования олигомеров IV и III по реакции (3) в соотношении 3:2. Однако изомера X образуется в 2 раза меньше, и это свидетельствует о значительно больших стерических препятствиях отрыва водорода от метиленовой группы по сравнению с метильной.

В отличие от первого олигомера ($i = 1$), который является смесью изомеров III и IV, олигомеры с двумя и более звенями MMA образуются преимущественно в виде изомеров IV с концевой двойной связью. Незначительное количество (1–3%) изомеров III с внутренней двойной связью, по-видимому, обусловлено существенным увеличением стерических препятствий для отрыва водорода от метиленовой группы с ростом полимерной цепи.

В спектрах ПМР нет примесных сигналов, которые можно однозначно приписать структуре олигомеров VII, откуда следует, что олигомеры VII без двойных связей могут образовываться только в незначительных количествах.

Олигомеры I с концевой тетраметилпиперидиновой группой должны элюироваться в наших условиях после аллоксипиперидина RX. На хроматограммах после RX есть очень маленькие размытые пики, однако однозначно идентифицировать их

Таблица 1. Состав олигомеров при полимеризации MMA, инициируемой алcoxисиперидином $[RX]_0 = 0.1$ моль/кг, при различных концентрациях пиперидиноксила ($[X^*]_0 = 1.71 \times 10^{-3}$ моль/кг при $T = 100^\circ\text{C}$, $[X^*]_0 = (1.79-101) \times 10^{-3}$ моль/кг при $T = 120^\circ\text{C}$)

$[X^*] \times 10^3$, моль/кг	Время, ч	$\frac{\Delta[RX]}{[RX]_0}$	$\frac{\Delta[M]}{\Delta[RX]}$	$100P_i/\sum P_i$								
				$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	$i=8$	
1.71	36.5	0.2	6	30.2	21.7	17.3	12.5	9.0	5.7	3.7	—	
	6.25	0.57	10	17.4	15.8	14.4	12.6	11.2	10.4	9.5	8.7	
	10	0.79	9	15.5	12.9	14.0	14.0	12.6	11.8	10.6	8.7	
	24	0.97	10	16.8	14.4	15.5	14.6	12.9	10.4	9.0	7.3	
	5.6	10	0.49	4	22.3	10.7	15.8	13.1	11.0	8.1	5.2	3.8
	20	0.67	7.5	24.6	18.6	17.1	12.9	9.8	7.3	5.6	4.0	
	26.5	0.86	7.5	24.4	18.5	18.5	13.9	10.0	6.6	4.8	3.4	
	10.2	10	0.37	3	35.1	22.0	17.7	11.0	6.8	4.2	2.8	—
	18	0.64	3	32.0	19.3	17.4	12.8	9.3	5.7	3.5	—	
	37	0.83	3	34.2	21.2	18.7	11.7	7.2	4.3	2.6	—	
101	55	0.92	3	34.5	21.6	18.5	11.3	7.2	4.3	2.5	—	
	20.5	0.05	1	66	29	4.3	—	—	—	—	—	
	53	0.37	2	66	30	4	—	—	—	—	—	

Таблица 2. Отношение содержания олигомеров P_i/P_{i+1} , образующихся при полимеризации MMA, инициируемой алcoxисиперидином (по данным табл. 1)

$T, ^\circ\text{C}$	$[X^*]_0 \times 10^3$, моль/кг	P_i/P_{i+1}						
		$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$
100	1.71	1.28	1.26	1.38	1.40	1.6	1.52	—
120	1.79	1.15	0.99	1.07	1.12	1.13	1.12	1.18
120	5.6	1.24	1.13	1.29	1.3	1.4	1.41	1.39
120	10.2	1.62	1.16	1.56	1.55	1.65	—	—
120	101	2.3	7.0	—	—	—	—	—

очень сложно и площадь таких пиков в продуктах реакции не превышает 1%. Иными словами, аллоксиамины I с метакрилатной цепью, если и образуются, то в крайне малых количествах. Это, по-видимому, является главной причиной остановки реакции полимеризации MMA, инициируемой аллоксиаминалами, на низких конверсиях.

Состав образующихся олигомеров определяли по площадям пиков на хроматограммах. В табл. 1 приведено содержание индивидуальных олигомеров P_i (индекс указывает число звеньев MMA в олигомере) в мольных процентах от общего выхода. Как видно из приведенных результатов, состав олигомеров ($P_i/\sum P_i$) практически не зависит от продолжительности реакции, или от степени конверсии введенного алcoxисиперидина $\Delta[RX]/[RX]_0$, где $\Delta[RX] = [RX]_0 - [RX]$ – разность

между исходной и текущей концентрацией реагента. Средняя степень полимеризации образующейся смеси олигомеров $\bar{P} = \Delta[M]/\Delta[RX]$ в пределах ошибки определений также не зависит от продолжительности реакции. Состав олигомеров зависит только от температуры и от концентрации введенного ТЕМПО. При этом с понижением температуры реакции и с увеличением концентрации ТЕМПО растет доля низкомолекулярных олигомеров.

В табл. 2 представлены результаты измерений усредненных отношений содержания олигомеров P_i/P_{i+1} при различной исходной концентрации $[X^*]_0$. Эти отношения в пределах ошибки эксперимента сохраняют постоянное значение во всем интервале степеней полимеризации полученных олигомеров MMA. Заниженное значение P_2/P_3 обусловлено наложением пиков побочных про-

Таблица 3. Параметры уравнения (5) по данным табл. 2

<i>i</i>	<i>A_i</i>	<i>B_i</i>
1	1.00	56.8
2	0.98	19.7
3	0.96	58.3
4	1.02	51.2
5	1.03	61.6
6	1.02	63.9

дуктов на хроматографические пики данных олигомеров, а при $[X^\cdot]_0 = 0.1$ моль/кг образуется большое количество побочных продуктов, иска- жающих результаты измерений, поэтому приведенные данные выпадают из общей закономерности. Для каждой пары олигомеров наблюдается общая тенденция роста отношения P_i/P_{i+1} с увеличением исходного содержания $[X^\cdot]_0$. Анализ показал, что данная зависимость подчиняется следующему уравнению:

$$P_i/P_{i+1} = A_i + B_i[X^\cdot]_0 \quad (5)$$

Константы A_i и B_i , вычисленные по уравнению (5) с применением метода наименьших квадратов, приведены в табл. 3. Величина константы A_i не меняется с ростом P_i , и ее среднее значение равно 1.00 ± 0.03 . За исключением константы B_2 все B_i в пределах ошибки измерений также не зависят от степени полимеризации, а среднее значение ее составляет 58.4 ± 4.9 кг/моль.

Исходя из полученных результатов, предложена схема, удовлетворительно описывающая процесс полимеризации MMA, инициируемой аллоксиамином:

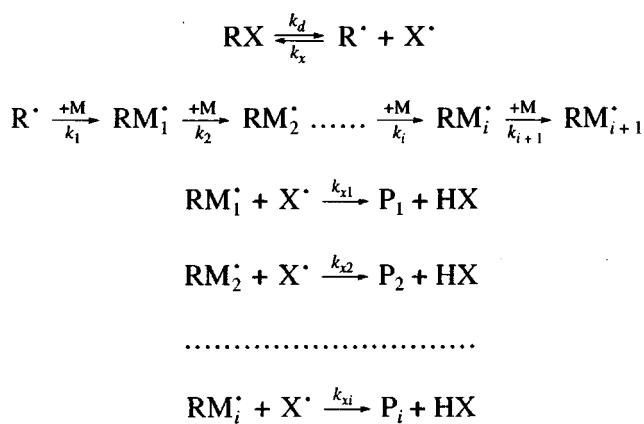


Схема 1

(В этой схеме через HX обозначен гидроксипиридин II. Остальные обозначения соответствуют предыдущему тексту.)

В квазистационарном приближении, достоверность которого была подтверждена компьютерной обработкой данной схемы без стационарного приближения, соотношение скоростей образования олигомеров различной длины определяется уравнением

$$\frac{d[P_i]}{d[P_{i+1}]} = \frac{k_{xi}k_{i+2}}{k_{x(i+1)}k_{i+1}} + \frac{k_{xi}[X^\cdot]}{k_{i+1}[M]} \quad (6)$$

Это уравнение является линейным относительно концентрации X^\cdot и согласуется с экспериментальным уравнением (5). Из уравнений (5) и (6) следует, что

$$A_i = \frac{k_{xi}k_{i+2}}{k_{x(i+1)}k_{i+1}} \approx 1, \text{ откуда } \frac{k_{xi}}{k_{x(i+1)}} \approx \frac{k_{i+1}}{k_{i+2}} \quad (7)$$

Согласно равенству (7), соотношение констант скорости роста предыдущего олигомера к последующему равно отношению констант скорости обрыва их на стабильном радикале. Маловероятно, что константа скорости реакции высокореакционного радикала X^\cdot с радикалами растущей цепи, различающимися по размеру на одно метакрилатное звено (например, пять и шесть звеньев), меняется в такой же степени, как константа скорости реакции растущего радикала (шесть и семь звеньев) с двойной связью мономера. Более вероятной причиной такого равенства является независимость констант скорости роста и обрыва от длины олигомерного радикала.

Из уравнений (5) и (6) следует также, что $B_i = k_{xi}/(k_{i+1}[M])$. В условиях эксперимента концентрация MMA практически не меняется и равна 10 моль/кг, тогда отношение констант скорости обрыва и роста при 120°C $k_{xi}/k_{i+1} = 580 \pm 50$. Константа скорости роста для MMA при 120°C , вычисленная из аррениусовой зависимости [9], $k_p = 1.1 \times 10^3$ л/моль с, следовательно, константа скорости обрыва полимерных радикалов RM_i^\cdot путем диспропорционирования с ТЕМПО при 120°C k_{xi} равна $(6.4 \pm 0.7) \times 10^5$ л/моль с.

Исследовалась также кинетика расходования аллоксипиридина RX в реакции полимеризации

MMA при 120°C. Анализ кинетической схемы (1) дает аналитическое выражение для скорости расходования RX

$$\frac{d[RX]}{dt} = \frac{k_1 k_d [M]}{k_x [X^\cdot] + k_1 [M]} [RX], \quad (8)$$

в котором множитель перед $[RX]$ для каждого значения $[X^\cdot]_0$ имеет постоянное значение ($k_{\text{эфф}}$). В интегральной форме уравнение (8) принимает вид

$$\ln([RX]_0/[RX]) = k_{\text{эфф}} t \quad (9)$$

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по конверсии алcoxипиридина, полученные из хроматографических измерений. Обработка этих данных по уравнению (9) дала следующие результаты (первое число – $[X^\cdot]_0$, моль/кг, второе – $k_{\text{эфф}}$, с^{-1}): 1.79×10^{-3} и $(40.4 \pm 3) \times 10^{-6}$, 5.6×10^{-3} и $(18.2 \pm 3) \times 10^{-6}$, 10.2×10^{-3} и $(13.6 \pm 1) \times 10^{-6}$, 0.102 и $(1.56 \pm 0.2) \times 10^{-6}$. Обратная величина эффективной константы линейно зависит от исходной концентрации $[X^\cdot]_0$ по уравнению

$$\frac{1}{k_{\text{эфф}}} = \frac{1}{k_d} + \frac{k_x}{k_1 k_d [M]} [X^\cdot]_0 \quad (10)$$

На рис. 4 приведены экспериментальные данные в координатах уравнения (10). Из графика вычислены два параметра уравнения: $1/k_d = (1.48 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ с}$ и $k_x/(k_1 k_d [M]) = (6.19 \pm 0.06) \times 10^6 \text{ л/с/моль}$, а из первого параметра – константа скорости диссоциации алcoxипиридина RX при 120°C $k_d = (6.8 \pm 1.4) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. В работе [10] приведена аррениусовская зависимость для константы скорости гомолитического распада указанного соединения в MMA, определенная методом ЭПР. Рассчитанная по этим данным для 120°C величина $k_d = 2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ по порядку величины удовлетворительно совпадает с нашим значением.

Из второго параметра уравнения (10) можно оценить константу скорости рекомбинации k_x бензоилстирольного радикала R^\cdot с ТЕМПО. Для этого мы воспользовались вычисленным нами значением k_d и рассчитанной по литературным данным [9, 11] величиной константы скорости реакции R^\cdot с двойной связью MMA $k_1 = 1.5 \times 10^3 \text{ л/моль с}$. Полученное значение $k_x = 6.3 \times 10^6 \text{ л/моль с}$ несоль-

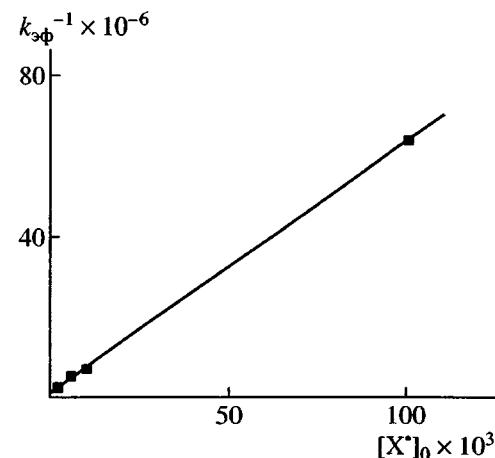


Рис. 4. Зависимость обратного значения константы скорости расходования алcoxипиридина в среде MMA от концентрации ТЕМПО. $T = 120^\circ\text{C}$, $[RX]_0 = 0.1 \text{ моль/кг}$.

ко ниже литературных значений констант рекомбинации нитроксильных радикалов с углеродцентрированными радикалами, которые лежат в интервале 10^7 – 10^8 л/моль с [1], и на порядок больше константы скорости диспропорционирования ТЕМПО с метакрилатными радикалами $k_{xi} = 6.4 \times 10^5 \text{ л/моль с}$.

Таким образом, удалось установить, что главной причиной неэффективности алcoxиаминов как агентов “живой” радикальной полимеризации для MMA является не слишком высокая энергия связи C–ON в RM_iX по сравнению с RX, как это предполагалось многими исследователями [1], а чрезвычайно высокая способность радикала RM_i^\cdot к диспропорционированию при взаимодействии с нитроксилем X^\cdot уже при 100–120°C. При этой температуре стирольные радикалы реагируют с нитроксильными радикалами преимущественно путем рекомбинации и начинают заметно диспропорционировать лишь при 135–150°C [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
2. Hawker C.J., Bostman A.W., Harth E. // Chem. Revs. 2001. V. 101. № 12. p. 3661.
3. Fisher H. // Chem. Revs. 2001. V. 101. № 12. P. 3581.

4. Baethge H., Butz S., Schmidt-Naake G. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. № 10. P. 911.
5. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Tsujii Y., Miyamoto T., Shimizu Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 3050.
6. Fukuda T., Kubo K., Ma Y.-D. // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. № 5. P. 875.
7. Розанцев Э.Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.
8. Hawker C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 24. P. 11185.
9. Багдасарьян X.C. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. С. 119.
10. Королев Г.В., Бакова Г.М., Березин М.П., Голубев В.А., Грачев В.П. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 3. С. 56.
11. Сополимеризация / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1971.

Kinetics and Mechanism of Alkoxyamine-Initiated Oligomerization of Methyl Methacrylate

V. P. Grachev, V. A. Golubev, and G. V. Korolev

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The oligomerization of methyl methacrylate in the presence of nitroxide (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) and alkoxyppiperidine that was obtained by interacting nitroxide with benzoyl peroxide in a medium of styrene was studied. The reaction under examination yielded oligomers containing different amounts of methyl methacrylate units. The relative content of oligomers was shown to be dependent on the initial concentration of nitroxide. For oligomers containing two and three methyl methacrylate units, stereoisomers were found in reaction products and their ratio was estimated. A kinetic scheme was suggested, and analytical expressions describing the process under stationary approximation were derived. The mechanism of methyl methacrylate oligomerization was formulated and quantitatively substantiated. According to this mechanism, the termination of a propagating polymer chain by nitroxide primarily proceeds via disproportionation, accompanied by formation of the end double bond in an oligomer and hydroxylamine rather than via recombination and formation of corresponding alkoxyamine. This is the major reason why the living free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of alkoxyamines is difficult to implement.