

УДК 541(64+515):539.199

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ ЛИНЕАРИЗАЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО ДЛИНЕ ЦЕПИ¹

© 2006 г. М. Ю. Заремский

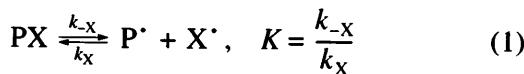
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы
Поступила в редакцию 07.04.2005 г.
Принята в печать 17.10.2005 г.

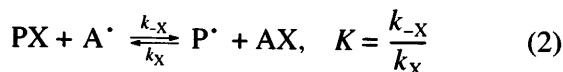
Предложен новый подход к определению количественных кинетических характеристик псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого обрыва: константы скорости обратимого обрыва, длины элементарной “ступеньки” (числа актов роста от момента зарождения цепи до обрыва) и количества ступенек, из которых формируется цепь по ходу роста. Метод основан на линеаризации распределения макромолекул по длине цепи и представляет собой развитие известного ранее подхода к определению константы передачи цепи в “неживой” полимеризации. Применимость метода теоретически обоснована и экспериментально подтверждена на примере ряда систем с обратимым ингибирированием нитроксилами.

ВВЕДЕНИЕ

Научный подход к контролируемому синтезу полимеров путем псевдоживой радикальной полимеризации невозможен без знания ее основных количественных характеристик. Для процессов с обратимым обрывом цепи такими характеристиками являются прежде всего значения константы K псевдоживого равновесия (т.е. равновесия между “спящими” PX и растущими P^{\cdot} цепями), а также кинетических констант прямой (реинициирования) и обратной (обратимого обрыва) реакций этого равновесия



для мономолекулярных реакций активации (реинициирования) или



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33069).

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

для бимолекулярных реакций. Кроме того, для представления о характере ступенчатого роста цепей по ходу процесса необходимо знать длину L отдельной ступеньки, т.е. количество звеньев мономера, присоединяющихся к макромолекуле за время между ее “пробуждением” (реинициированием) и “засыпанием” (обратимым обрывом), а также количество ступенек n , из которых формируются макромолекулы.

Один из основных типов псевдоживой радикальной полимеризации – полимеризация в условиях обратимого ингибирирования нитроксилами, описываемая равновесием (1) [1, 2]. К настоящему времени разработаны экспериментальные методы определения константы равновесия K и константы k_X скорости реинициирования для этих процессов [1]. Однако константу k_X скорости обратной реакции – взаимодействия нитроксилов X^{\cdot} с радикалами роста, чаще всего оценивают путем деления k_X на K . Известен также способ определения k_X из анализа полидисперсности полимера [3]. Прямые экспериментальные методы определения k_X описаны лишь для низкомолекулярных радикалов [4–7]. Аналогичные работы по исследованию реакций полимерных радикалов с нитроксилами единичны [8–10], так как весьма трудоемки. Поэтому поиск новых

способов определения k_X остается весьма актуальным.

Для другого типа псевдоживой радикальной полимеризации – с переносом атома, описываемой равновесием (2), – определение константы k_X также является сложной и актуальной задачей².

Что касается информации о ступенчатом росте, то она ограничивается только величиной первой ступеньки, которую находят экстраполяцией конверсионной зависимости M_n на нулевую конверсию. Длина последующих ступенек и их количество остается неизвестными в процессах с участием обратимых ингибиторов и с переносом атома.

В настоящей работе для нахождения кинетических характеристик (k_X , L и n) в псевдоживой полимеризации предложено использовать метод линеаризации распределения макромолекул по длине цепи³ (РДЦ), ранее разработанный для определения константы передачи цепи в “неживых” процессах [12, 13]. Применимость этого метода теоретически обоснована и экспериментально подтверждена на примере различных систем обратимого ингибирования с участием нитроксилов.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Распределение макромолекул по длине цепи при полимеризации с мономолекулярным ограничением цепи или бимолекулярным ограничением цепи путем диспропорционирования

Теоретическое рассмотрение данного вопроса подробно проведено в работе [13], поэтому здесь мы ограничимся лишь основными выводами из указанной работы.

Функция распределения $P(i)$ макромолекул по длине цепи представляет собой набор вероятностей P_i (от $i = 1$ до ∞) образования цепей из i звеньев. Чтобы найти функцию РДЦ, необходимо знать вероятность того, что макромолекула дорастет до длины i звеньев. Эта величина по определению есть произведение вероятностей S роста

² Третий вид псевдоживой полимеризации – с обратимой передачей цепи – характеризуется своим отличным набором кинетических и термодинамических констант [11].

³ В английской литературе chain length distribution – CLD.

цепи в $i - 1$ шагах на вероятность обрыва в i -м шаге, т.е.

$$P_i = S^{i-1}(1-S) \quad (3)$$

В свою очередь, вероятность S роста цепи в i -м шаге равна отношению скорости роста цепи к сумме скоростей роста и обрыва цепи:

$$S = \frac{w_p}{w_p + w_o} \quad (4)$$

Если считать $P(i)$ непрерывной функцией, то производная от ее логарифма по длине цепи i равна

$$\Lambda = \frac{d \ln P(i)}{di} = \ln S \quad (5)$$

Или, учитывая, что $\ln S$ близок к $1 - 1/S$ при $S \rightarrow 1$, а также, что $1 - 1/S = -w_o/w_p$, как следует из формулы (4), получаем

$$\Lambda = 1 - 1/S = -\frac{w_o}{w_p} \quad (6)$$

При постоянстве скоростей w_o и w_p , т.е. при условии стационарности процесса, из выражений (5) и (6) следует важное заключение: производная от логарифма функции РДЦ по длине цепи является константой. Иными словами, зависимость $P(i) = f(i)$ в полулогарифмических координатах представляет собой прямую с тангенсом угла наклона Λ , равным отношению скоростей обрыва и роста цепи.

К такому же выводу мы приходим, используя упрощенное выражение для непрерывного численного распределения макромолекул по молекулярной массе $P(M)$, полученное Френкелем [14]:

$$P(M) = \alpha \exp(-\alpha M) \quad (7)$$

$$\frac{d \ln P(M)}{dM} = -\alpha \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{w_o}{w_p}/m_0 = -\frac{\Lambda}{m_0} \quad (9)$$

Здесь m_0 – молекулярная масса звена.

В общем виде при учете тех видов ограничения цепи, где ее длина не меняется (квадратичного обрыва путем диспропорционирования, передачи на инициатор I, растворитель или “передатчик” Tr, полимер П и мономер M) выражение (6) представляется в виде

$$\Lambda = - \left(\frac{k_o[P^*]}{k_p[M]} + \frac{k_1[I]}{k_p[M]} + \frac{k_{Tr}[Tr]}{k_p[M]} + \frac{k_\Pi[\Pi]}{k_p[M]} + \frac{k_M[M]}{k_p[M]} \right) \quad (10)$$

Уравнение (10) является основополагающим для нахождения кинетических констант методом линеаризации РДЦ.

Применение метода линеаризации РДЦ для определения констант передачи цепи

При полимеризации в присутствии “передатчика” Tr основной процесс ограничения цепи – реакция передачи цепи на Tr, и выражение (10) упрощается [15] до

$$\frac{d \ln P(i)}{di} = - \frac{k_{Tr}[Tr]}{k_p[M]} = - C_{Tr} \frac{[Tr]}{[M]} \quad (11)$$

Графическая форма уравнения (11) представляет собой прямую в координатах $\ln P(M) = f(M)$. Поскольку концентрации мономера M и передатчика Tr, как правило, известны, из тангенса угла наклона $C_{Tr}[Tr]m_0/[M]$ легко находим значение C_{Tr} .

С помощью такого подхода получены константы передачи цепи как на “классические” передатчики – меркаптаны [13, 16–19], так и на нетрадиционные – агенты передачи цепи с фрагментацией [20, 21], каталитической передачи цепи [22–25] и макромономеры [13]. Все указанные примеры относятся к процессам обычной “неживой” радикальной полимеризации. Недавно этот метод был распространен и на “живые” процессы с участием агентов обратимой передачи цепи [26]. Однако измерения ограничивались лишь коротким начальным периодом полимеризации, где расходом агента обратимой передачи цепи и “живым” ростом молекулярной массы можно пренебречь (т.е. практически в тех же условиях “неживой” полимеризации).

Во всех перечисленных системах значение C_{Tr} , определенное описанным выше методом, совпа-

дало или было близко к величине, полученной традиционным методом Майо.

Линеаризация РДЦ применяется и для нахождения значения константы передачи цепи на мономер. В данном случае определение осложняется тем, что передача цепи на мономер редко является основным видом ограничения цепи. Один из немногих процессов, где это справедливо – эмульсионная полимеризация в так называемых системах “0–1” (т.е. в системах, где в одной частице “живет” один радикал или нет ни одного). Для таких систем выражение (10) упрощается до

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \Lambda = - \frac{k_M}{k_p} = - C_M \quad (12)$$

Уравнение (12) позволило из анализа высокомолекулярного участка РДЦ найти C_M для ряда эмульсионных процессов [12, 27–29].

Другим примером процесса, в котором линеаризация РДЦ применима для определения C_M , является полимеризация α -метилстиrolа в массе, при которой обрыв материальных цепей происходит преимущественно путем передачи цепи на мономер [30].

При полимеризации в массе прочих мономеров достоверные результаты определения C_M получаются только при экстраполяции Λ на нулевую концентрацию инициатора

$$C_M = - \lim_{\substack{[I] \rightarrow 0 \\ i \rightarrow \infty}} \Lambda, \quad (13)$$

когда вклад других реакций, прежде всего квадратичного обрыва, в формирование высокомолекулярной ветви РДЦ становится минимальным [30, 31].

РДЦ макромолекул из двух ступенек

Метод линеаризации РДЦ, как следует из сказанного выше, имеет теоретическое обоснование и успешное применение лишь для определения кинетических констант в процессах, приводящих к образованию макромолекул, состоящих из одной ступеньки. У таких макромолекул длина материальной цепи совпадает с длиной одного единственного макрорадикала, из которого она возникла.

Даже в обычной радикальной полимеризации это правило чаще всего не выполняется, посколь-

ку практически в любой радикальной полимеризации происходит квадратичный обрыв цепей путем рекомбинации, т.е. соединением двух макрорадикалов в одну молекулу. РДЦ таких макромолекул, состоящих из двух ступенек, будет представлять собой “усреднение” из РДЦ двух индивидуальных ступенек. Еще большему усреднению подвергается РДЦ макромолекул, образующихся при псевдоживой полимеризации, так как их длина складывается из нескольких, а в пределе – из бесконечного числа ступенек. Естественно, что РДЦ данных макромолекул существенно отличается от РДЦ одной ступеньки.

Начнем рассмотрение с формирования РДЦ полимерных цепей, состоящих из двух ступенек. С математической точки зрения не имеет значения, как эти цепи возникают: путем рекомбинации двух макрорадикалов (в обычной полимеризации) или путем последовательного роста (в псевдоживой полимеризации), поскольку в обоих процессах рост каждой ступеньки – событие, не зависимое от роста остальных.

Вероятность $P_i^{(2)}$ образования макромолекулы длиной i звеньев при рекомбинации двух “осколков” длиной k и $i - k$ равна произведению двух вероятностей образования этих осколков P_k и P_{i-k} , домноженному на число возможных комбинаций, способных привести к формированию молекулы длиной i , т.е. на множитель $i - 1$ [13]:

$$P_i^{(2)} = P_k P_{i-k} (i - 1) \quad (14)$$

Подставляя выражения для первичных ступенек P_k и P_{i-k} (3) в соотношение (14), имеем

$$P_i^{(2)} = (1 - S)^2 S^{i-2} (i - 1) \quad (15)$$

Отсюда производная РДЦ по длине цепи принимает вид

$$\frac{d \ln P_i^{(2)}}{di} = \ln S + \frac{1}{i - 1} \quad (16)$$

и при $i \gg 1$ вырождается в формулу (5):

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{d \ln P_i^{(2)}}{di} = \Lambda \quad (17)$$

Таким образом, высокомолекулярная ветвь РДЦ цепей, полученных рекомбинацией двух ра-

дикалов, в полулогарифмических координатах линейна и имеет такой же тангенс угла наклона $\Lambda = -w_0/w_p$, что и РДЦ одной ступеньки. К такому же выводу мы приходим и при дифферентировании непрерывной функции ММР [14] для общего случая макромолекул, состоящих из двух ступенек

$$P^{(2)}(M) = \alpha^2 M \exp(-\alpha M) \quad (18)$$

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \frac{d \ln P^{(2)}(M)}{dM} = -\alpha = \frac{\Lambda}{m_0} \quad (19)$$

*РДЦ макромолекул, состоящих
из трех и более ступенек
(случай псевдоживой полимеризации)*

Подход для расчета РДЦ, использованный выше, позволяет описать распределение макромолекул, образованных из трех и более ступенек, распределенных по закону (3), т.е. полученных при псевдоживой полимеризации.

Образование цепи из трех ступенек можно рассматривать как рекомбинацию макромолекулы из двух ступенек с макромолекулой из одной ступеньки, и т.д. Вероятность $P_i^{(3)}$ нахождения “трехступенчатой” цепи с длиной i равна произведению вероятностей образования $P_{i-k}^{(2)}$ “двухступенчатой” цепи длиной $i - k$ (14) и вероятности $P_k^{(1)}$ “одноступенчатой” цепи (3), домноженной на число комбинаций, приводящих к образованию цепи с i звеньями:

$$P_i^{(3)} = P_k^{(1)} P_{i-k}^{(2)} (i - 1) = \\ = 1/2(1 - S)^3 S^{i-3} (i - 1)(i - k - 1) \quad (20)$$

При $i \gg k \gg 1$ (20) упрощается до

$$P_i^{(3)} = 1/2(1 - S)^3 S^{i-3} i^2 \quad (21)$$

В общем случае для цепи из n ступенек

$$P_i^{(n)} = \frac{1}{(n-1)!} (1 - S)^n S^{i-n} i^{n-1} \quad (22)$$

Дифференцирование РДЦ (выражение (22)) по длине цепи приводит к

$$\frac{d \ln P_i^{(n)}}{di} = \ln S + \frac{n-1}{i} = \Lambda + \frac{n-1}{i} \quad (23)$$

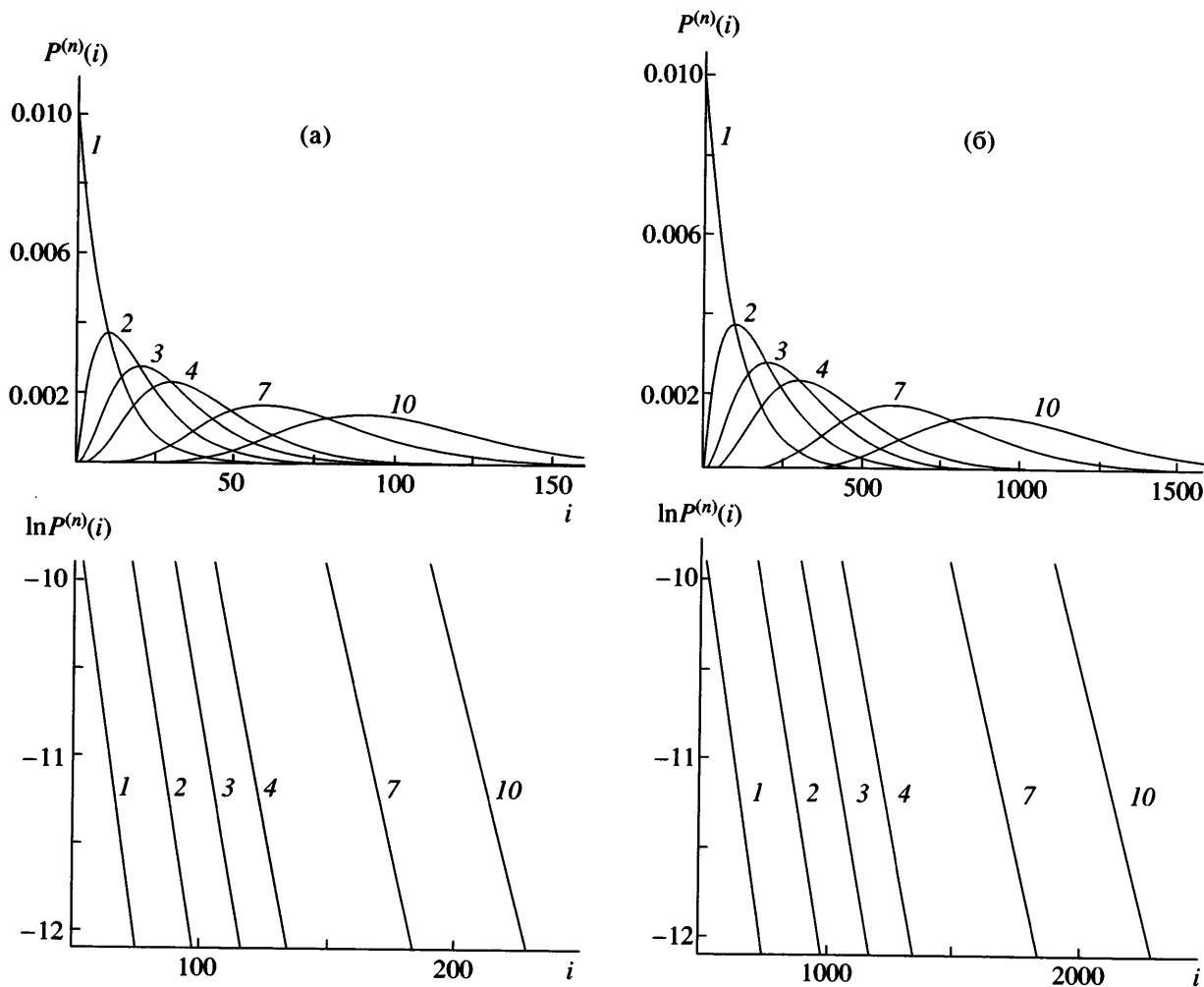


Рис. 1. РДЦ макромолекул, рассчитанное по формуле (22) для $L = 10$ (а) и 100 (б). Цифры у кривых соответствуют значению числа ступенек n .

В высокомолекулярной области при i , стремящимся к бесконечности, вторым слагаемым в соотношении (23) можно пренебречь:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{d \ln P^{(n)}(i)}{di} = \Lambda \quad (24)$$

К такому же выражению мы приходим, дифференцируя непрерывную функцию (25) ММР [14] для макромолекул, состоящих из n ступенек:

$$P^{(n)}(M) = \frac{\alpha^n}{(n-1)!} M^{n-1} e^{-\alpha M} \quad (25)$$

$$\frac{d \ln P^{(n)}(M)}{dM} = \frac{n-1}{M} - \alpha \quad (26)$$

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \frac{d \ln P^{(n)}(M)}{dM} = -\alpha = \frac{\Lambda}{m_0} \quad (27)$$

Из выражений (22)–(27) следует, что в условиях, когда цепь складывается из относительно небольшого числа ступенек, т.е при $n \ll i$, высокомолекулярная ветвь РДЦ полимера в полулогарифмических координатах $\ln P = f(i)$ или $\ln P = f(M)$ линейна и имеет тот же тангенс угла наклона, что и РДЦ одной ступеньки:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{d \ln P}{di} = \Lambda = -\frac{w_o}{w_p} = -\frac{1}{L} \quad (28)$$

При указанных условиях мы приходим к важному заключению: если скорость роста и обрыва цепи не меняется по ходу полимеризации, высокомолекулярная ветвь РДЦ полимера, получен-

ного псевдоживой полимеризацией, имеет такую же форму, что и РДЦ одной ступеньки. Это наглядно видно из рис. 1, на котором в качестве примера представлены рассчитанные по формуле (22) кривые РДЦ для случаев $L = 10$ и 100 . Для первых ступенек высокомолекулярный участок полулогарифмического РДЦ не меняет своего наклона, а просто параллельно сдвигается в высокомолекулярную область. Тангенс угла наклона данного участка сохраняется практически постоянным при присоединении новых ступенек. Физический смысл этого "параллельного переноса" заключается в том, что усреднение РДЦ за счет прироста небольшого числа новых ступенек происходит лишь в области средних ММ, а высокомолекулярный участок РДЦ отражает распределение последней ступеньки. Важно подчеркнуть, что эффект "параллельного переноса" наблюдается только для небольшого числа ступенек n . Чем больше n , тем больше усреднений претерпевает РДЦ и тем меньше становится тангенс угла наклона высокомолекулярной ветви РДЦ. Отметим, что в соответствии с формулой (23), усреднение РДЦ определяется членом $(n - 1)/i$, т.е. зависит только от числа ступенек n и от общей длины макромолекулы i и не зависит от Λ , или, что то же самое, – от длины ступеньки L , так как по определению $L = -1/\Lambda$.

Использование РДЦ для определения количественных характеристик в условиях обратимого обрыва

Для нахождения количественных кинетических параметров псевдоживой полимеризации методом линеаризации РДЦ необходимо выполнение двух условий.

Во-первых, основным видом ограничения цепи, формирующим РДЦ полимера, должен быть обратимый обрыв, а вклад необратимого квадратичного обрыва и передачи цепи на мономер должен быть незаметен. Только в этом случае отношение скоростей обрыва и роста цепи в уравнении (28), определяемое как

$$-\Lambda = \frac{w_o}{w_p} = \left(\frac{k_X[X]}{k_p[M]} + \frac{k_M[M]}{k_p[M]} + \frac{k_o[P^\cdot]}{k_p[M]} \right) \approx \frac{k_X[X]}{k_p[M]}, \quad (29)$$

позволяет рассчитать константу скорости обратимого обрыва k_X , длину ступеньки $L = -1/\Lambda$, а

Таблица 1. Изменение Λ с ростом числа ступенек n на различных участках высокомолекулярной ветви РДЦ

n	Величина Λ , усл. ед.		
	$i = P_n + 5L$	$i = P_n + 10L$	$i = P_n + 50L$
1	1	1	1
2	0.86	0.92	0.98
3	0.75	0.85	0.96
4	0.67	0.79	0.95
5	0.60	0.73	0.93
7	0.23	0.62	0.90
10	0.10	0.55	0.85
100	0.02	0.09	0.34

также количество ступенек $n = P_n/L$. Заметим, что выражение (29) справедливо для большинства систем с обратимым ингибирированием полимеризации нитроксилами. В типичных условиях стационарного режима, когда $k_X[X^\cdot] \approx (10^6-10^7) \times (10^{-5}-10^{-4}) \approx 10^1-10^2$, $k_M[M] \approx 10^{-1} \times 10 \approx 1$, $k_o[P^\cdot] \approx 10^7 \times 10^{-8} \approx 10^{-1}$, последние два слагаемых уравнения (29) на два–три порядка меньше первого.

Во-вторых, уменьшение тангенса угла наклона Λ высокомолекулярной ветви $\ln P = f(i)$ за счет усреднения по ходу ступенчатого роста цепи должно быть минимально. Изменение Λ на различных участках высокомолекулярной ветви РДЦ в соответствии с формулой (23) иллюстрирует табл. 1. Как видно, в области практического измерения Λ , т.е. на участке, отстоящем на ~ 10 ступенек от средней степени полимеризации P_n , достоверное значение Λ с ошибкой не более 20% можно определить только для полимеров, состоящих не более, чем из четырех ступенек.

Кроме того, для вычисления константы обратимого обрыва k_X необходимо знать концентрацию мономера M и нитроксила X (при полимеризации с обратимым ингибирированием) или катализатора X в окисленной форме (в случае полимеризации с переносом атома), а также константу скорости роста k_p .

Следует также помнить, что функция РДЦ – это функция численного распределения макромо-

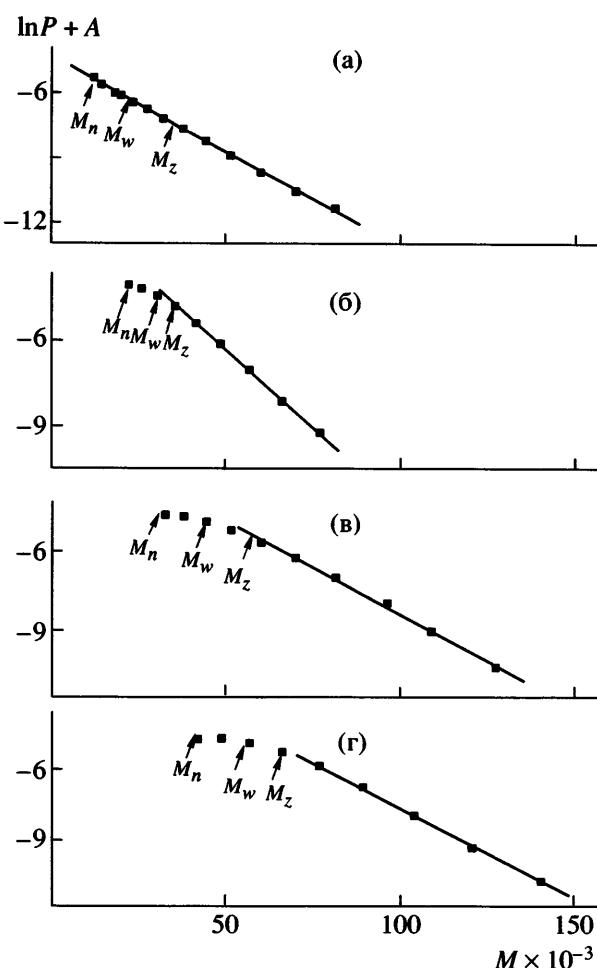


Рис. 2. Кривые РДЦ полистирола, полученного в системе стирол–пероксид бензоила (5 ммоль/л) – ТЕМПО (6 ммоль/л), 120°C. Конверсия 7 (а), 19 (б), 31 (в) и 43% (г). Здесь и на рис. 3–14 точки получены из экспериментальных кривых, прямые – линеаризация в координатах уравнения (28).

лекул по их длине (или молекулярной массе). Чтобы обычную гель-хроматограмму полимера преобразовать в РДЦ, необходима сложная процедура, подробно описанная в работе [32]. Однако практически дело обстоит намного проще, так как логарифм РДЦ и логарифм ГПХ-распределения по времени удерживания $G(RT)$ связаны соотношением⁴

$$\ln P(M) = \text{const} + \ln \frac{G(RT)}{M^2} \quad (30)$$

⁴ Формула (30) справедлива лишь для линейного участка калибровочной хроматографической кривой, где удерживаемый объем V и логарифм молекулярной массы прямо пропорциональны: $V = a + b \lg M$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все полимеры для анализа РДЦ получали полимеризацией дегазированных образцов при 120°C с последующим выделением полимера путем лиофильной вакуумной сушки. Условия полимеризации в каждом конкретном случае указаны в подписях к рисункам.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультрастирагелем с размерами пор 10³ и 10⁵ Å, а также линейной колонкой.

Концентрацию нитроксильов измеряли методом ЭПР. Спектры записывали на радиоспектрометре РЭ-1307, работающем в трехсантиметровом диапазоне. Регистрацию проводили в термостатируемой ячейке прибора при температуре полимеризации, либо при комнатной температуре после нагревания ампулы с образцом (0.05 мл) в бане в течение определенного времени. Количество радикалов рассчитывали двойным интегрированием спектра с помощью ЭВМ с последующим отнесением полученной величины к величине сигнала эталона (ион Mn²⁺ в MgO).

Значения констант, используемых в расчетах k_X , приведены в таблицах.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛИНЕАРИЗАЦИИ РДЦ ПРИ ПСЕВДОЖИВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ НИТРОКСИЛОВ

Полимеризация стирола в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида

Самым изученным процессом псевдоживой полимеризации под действием нитроксильов является полимеризация стирола в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида (ТЕМПО) [1, 2]. Для данной реакции было проведено прямое определение значения константы k_X [8]. Кроме того, для нее известны [1] значения констант псевдоживого равновесия и константы реинициирования k_{-X} , что также позволяет достаточно достоверно рассчитать k_X . В связи с этим анализ РДЦ удобнее начать именно с этого процесса.

На рис. 2 показаны высокомолекулярные ветви РДЦ полистирола, полученного в присутствии ТЕМПО на разных конверсиях (7–43%). Хорошо

Таблица 2. Количественные характеристики реакции ПС-радикала с ТЕМПО, 120°C ([пероксид бензоила]₀ = 5 ммоль/л, [ТЕМПО]₀ = 6 ммоль/л)

Время полимеризации, мин	Конверсия, %	[ТЕМПО] × 10 ⁵ , моль/л	Λ × 10 ²	L	n*	k _X ** × 10 ⁻⁷ , л/моль с
30	7.6	1.0	0.92	110	1 (1)	1.5
120	19	0.7	1.1	90	2 (3)	2.4
210	31	0.75	0.79	130	3 (3)	1.2
415	43	0.6	0.82	120	4.5 (5)	1.4
60***	18	0.8	0.68	150	1.5 (2)	1.2

* В скобках приведены значения, полученные из соотношения $M_z/M_w = 1 + 1/(1 + n)$.

** Здесь и в табл. 4–6 в расчете использовали $k_p = 2040$ л/моль с [35].

*** В присутствии 3 ммоль/л уксусного ангидрида.

Таблица 3. Количественные характеристики реакции полиметилакрилатного радикала с ТЕМПО ([ПС–ТЕМПО] = 5 ммоль/л, 120°C)

Время, мин	Конверсия, %	[ТЕМПО] × 10 ⁵ , моль/л	Λ × 10 ²	L	n	k _X * × 10 ⁻⁷ , л/моль с
60	12.4	3.2	1.1	90	1.5	3.3
120	23.1	2.8	0.62	160	2	1.9

* В расчете использовали $k_p = 10000$ л/моль с [39].

видно, что для первого полимера (рис. 2а) логарифм РДЦ линеен во всей области молекулярных масс – от M_n до предельных. Это объясняется тем, что выделенный ПС с $M_n = 1 \times 10^4$ при конверсии 7% отвечает длине цепи $P_n = 96$, практически совпадающей с длиной элементарной ступеньки L (табл. 2), т.е. РДЦ полимера не претерпевает усреднения. По мере увеличения конверсии, т.е. по мере удлинения цепи, линейный участок РДЦ становится все короче (рис. 2б–2г) вследствие усреднения распределения. У полимера, состоящего в среднем из четырех–пяти ступенек, при конверсии 43% (рис. 2г) линейный участок начинается лишь при $M > M_z$. Однако для всех образцов линейный участок РДЦ имеет примерно одинаковый тангенс угла наклона Λ , что подтверждает теоретическое предсказание (табл. 1). Средняя величина k_X для этих образцов составляет $(1.6 \pm 0.5) \times 10^7$ л/моль с.

Полученное нами значение k_X лежит внутри интервала величин, определенных ранее другими методами: прямое экспериментальное измерение дает $k_X = (0.8 \pm 0.1) \times 10^7$ л/моль с [8], оценка k_X из косвенных данных – 1.5×10^7 [3], 4×10^7 л/моль с [33]. Следовательно, метод линеаризации РДЦ может быть применен для определения k_X .

Величина k_X для реакции ТЕМПО с ПС-радикалом оказывается на порядок ниже, чем для взаимодействия ТЕМПО с его низкомолекулярными аналогами – бензильным, 1-фенилэтильным и 1,3-дифенилбутильным радикалом ($k_X = (2–3) \times 10^8$ л/моль с [34]), что, по-видимому, является следствием ограничения диффузионной подвижности полимерного радикала.

Однаковый тангенс угла наклона Λ указывает на то, что размер ступеньки по ходу полимеризации меняется слабо. В области от начальных до средних конверсий $L \approx 100$ звеньев (табл. 2). Достоверность такого значения L подтверждается тем, что число ступенек, вычисленное по формуле $n = P_n/\langle L \rangle$, совпадает с точностью до ошибки методов с величиной, полученной из параметра полидисперсности полистирола $M_z/M_w = 1 + 1/(1 + n)$ [14] (табл. 2).

Полимеризация метилакрилата в присутствии ТЕМПО

Полимеризация метилакрилата в присутствии ТЕМПО, как известно [36, 37], протекает в “затухающем” режиме с образованием олигомеров. Поэтому в целях упрощения выделения продукта и анализа его ММР мы использовали высокомолекулярный инициатор ПС с концевой ТЕМПО-

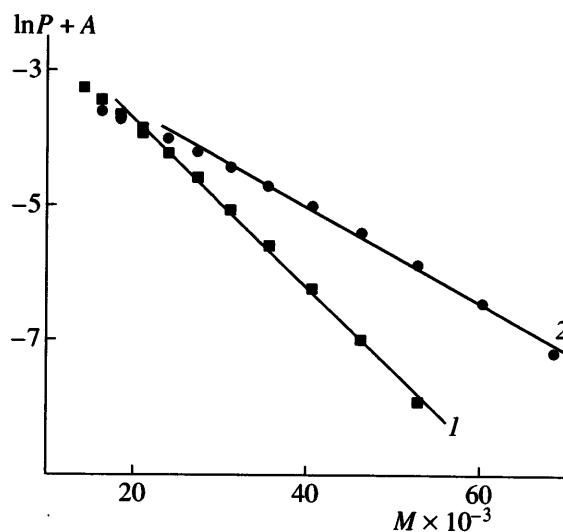


Рис. 3. Кривые РДЦ полиметилакрилата, полученного в системе метилакрилат–аддукт ПС–ТЕМПО. $[ПС\text{--}ТЕМПО}]_0 = 5$ ммоль/л, 120°C , конверсия 12 (1), и 23 % (2).

группой⁵. Концентрация макроинициатора $[ПС\text{--}ТЕМПО}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л была выбрана так, чтобы в системе с самого начала реакция протекала на фоне достаточно большой концентрации свободного нитроксила ($\sim 10^{-5}$ моль/л), обеспечивающей ограничение растущих цепей исключительно путем обрыва на нитроксилах. В этих условиях наблюдается хорошее спрямление РДЦ продукта в координатах уравнения (28) (рис. 3).

Полученное значение $k_x = (2.6 \pm 0.7) \times 10^7$ л/моль с (табл. 3) вместе с литературным значением константы $K = 3 \times 10^{-13}$ моль/л [38] псевдоживого равновесия (1) позволяет оценить константу скорости реинициирования: $k_x = 8 \times 10^{-6}$ с⁻¹. Это означает, что скорость распада аддукта полиакрилат–ТЕМПО, на два порядка ниже, чем аддукта ПС–ТЕМПО ($k_x = 6 \times 10^{-4}$ с⁻¹ [33]), в то время как величины скорости обратной реакции ПС–ПММА радикалов с ТЕМПО близки. Это объясняет, почему ингибиция полимеризации метилакрилата нитроксилиами ТЕМПО происходит при 120°C практически необратимо.

⁵ ПС был получен полимеризацией стирола, инициированной ДАК в присутствии ТЕМПО при 120°C ($[ДАК] = 30$, $[ТЕМПО] = 36$ ммоль/л, время полимеризации 8 ч, конверсия 53.5%), и трижды переосажден в MeOH; $M_n = 11 \times 10^3$.

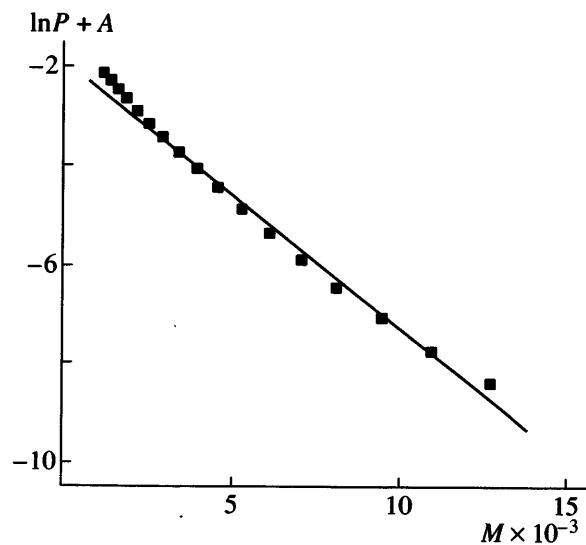


Рис. 4. Кривая РДЦ полиметилметакрилата, полученного в системе метилметакрилат – ТЕМПО (1 ммоль/л) – ДАК (0.1 ммоль/л). 120°C , конверсия 0.025%.

Взаимодействие ПММА-радикалов с ТЕМПО

В отличие от акрилатных и стирольных радикалов, рекомбинирующих с ТЕМПО с образованием аддуктов, метакрилатные радикалы наряду с продуктами рекомбинации (аддуктами ПММА–ТЕМПО) образуют продукты диспропорционирования – гидроксиламин и ПММА с концевой виниловой группой (работа [10] и ссылки в ней). В результате процесс протекает в нестационарном “неживом” режиме. Тем не менее можно подобрать условия так, чтобы за время эксперимента концентрация ТЕМПО менялась незначительно ($\leq 5\%$), и регистрировать РДЦ цепей, оборвавшихся в одних условиях – условиях формирования первой ступеньки (рис. 4).

Тангенс угла наклона РДЦ такого ПММА отвечает значению $k_x = (1.6 \pm 0.4) \times 10^6$ л/моль с. Результат хорошо согласуется с прямым экспериментальным измерением: $k_x = 2 \times 10^6$ л/моль с [10].

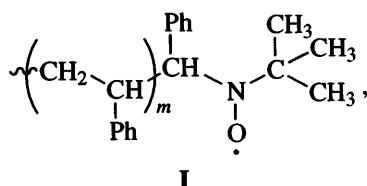
Эти данные свидетельствуют о том, что константа скорости взаимодействия ТЕМПО с радикалами ПММА на порядок меньше, чем с полистирольными. Такое же по величине уменьшение k_x на порядок (от 10^8 л/моль с до 10^7) отмечалось для реакции ТЕМПО с низкомолекулярными аналогами указанных радикалов [7]. Вероятно это снижение k_x связано со стерическими затруд-

нениями, возникающими при взаимодействии метакрилатных радикалов с нитроксилом.

Применимость метода линеаризации РДЦ в данной системе подтверждается также и тем, что величина длины цепи $L = 15$, рассчитанная из тангенса угла наклона (рис. 4), совпадает со степенью полимеризации ПММА $P_n = 16$, определенной с помощью ГПХ.

Полимеризация стирола в присутствии макронитроксилов на основе нитрона

Макронитроксины отличаются от низкомолекулярных, таких как ТЕМПО, тем, что имеют при азоте полимерный заместитель. Они образуются при полимеризации *in situ* из спиновых ловушек [40]. Типичным примером служит макронитроксил на основе фенил-N-*трем-бутилнитрона* (ФБН), содержащий ПС-заместитель:



образующийся при полимеризации стирола, инициированной пероксидом бензола в присутствии ФБН. Радикал I проявляет все свойства обратимого ингибитора и обеспечивает реализацию псевдоживого механизма. Полимеризация протекает на фоне стационарной концентрации радикала I, в десятки раз превышающей стационарную концентрацию низкомолекулярного нитроксила [40].

На рис. 5 представлены типичные кривые РДЦ полистирола, синтезированного под действием радикала I. Видно, что и у полимеров, полученных с участием макронитроксилов, высокомолекулярный участок РДЦ хорошо спрямляется в координатах уравнения (28). Линейный участок на кривых $\ln P = f(M)$ наблюдается у образцов ПС, синтезированных в широком интервале изменения начальных концентраций инициатора и ФБН. Тангенс угла наклона линейного участка закономерно понижается (а величина L закономерно повышается) с уменьшением абсолютной концентрации ФБН и мольного соотношения ФБН: инициатор. Это связано с уменьшением стационарной концентрации радикала I при полимеризации (табл. 4).

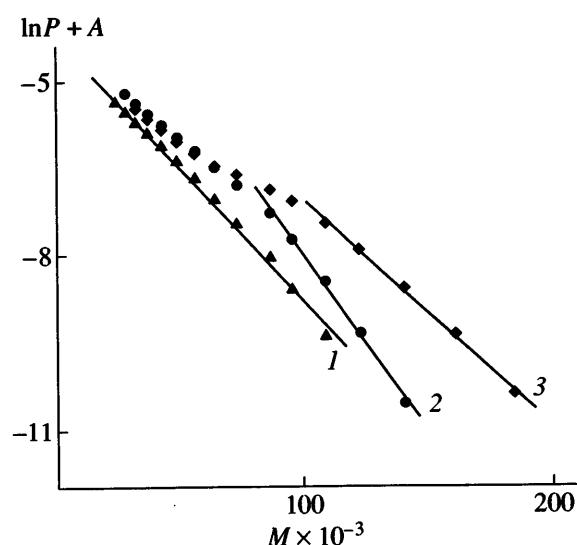


Рис. 5. Кривые РДЦ полистирола, полученного в системе стирол – ФБН – пероксид бензоила (17 ммоль/л). [ФБН]:[инициатор] = 1:1.4, 120°C, конверсия 39 (1), 46 (2) и 61% (3).

Во всех системах величина k_X для реакции ПС-радикала с макронитроксилом I оказывается примерно одинаковой ($0.026 \pm 0.009 \times 10^7$ л/моль с) и совпадает по порядку величины с измеренной ранее экспериментально методом конкурентного ингибирования $k_X = 0.07 \times 10^7$ л/моль с [9]. Иными словами, реакционная способность радикала I как ингибитора на два порядка ниже, чем у ТЕМПО (табл. 2). Она практически не зависит от длины полимерного заместителя m . Наши экспериментальные данные не позволяют точно определить m в каждом случае. Оценка показала, что m изменяется в пределах от нескольких единиц до 500 звеньев⁶. Таким образом, при замене низкомолекулярного заместителя на полимерный с длиной в несколько звеньев активность нитроксила как ингибитора снижается на два порядка, а дальнейшее увеличение длины заместителя слабо влияет на его реакционную способность.

Из полученных результатов следует важный практический вывод. Снижение k_X на два порядка приводит к тому, что при эквивалентном соотношении первичных радикалов роста и макронитроксилов на основе ФБН, т.е. при низкой скорости обрыва, полимеризация протекает практически в “неживом” режиме: мономер успевает

⁶ Величина, оцененная экстраполяцией M_n полистирола на нулевую конверсию.

Таблица 4. Качественные характеристики реакции ПС-радикала с макронитроксилом I (полимеризация стирола в массе в присутствии ФБН, 120°C)

Опыт, №	[ФБН] : [пероксид бензоила], ммоль/л	[I], ммоль/л	Время, мин	Конверсия, %	$\Lambda \times 10^3$	L	n	$k_X \times 10^{-7}$, л/моль с
1	12 : 17	0.16	30	39	4.8	210	1	0.032
		0.24	60	46	6.2	160	1.2	0.025
		0.21	120	61	4.2	250	1.4	0.013
2	170 : 17	0.61	50	15	12.6	80	1	0.031
		0.49	120	26	9.3	110	1.3	0.025
3	36 : 3.6	0.40	30	12	5.8	170	1.4	0.022
		0.35	60	15	4.6	220	1.8	0.020
		0.24	120	28	3.2	310	2.5	0.017
		0.11	250	43	2.1	480	3	0.019
4	12 : 1.2	0.11	30	12	3.0	330	1	0.042
		0.10	60	19	2.4	420	1.3	0.034

Таблица 5. Качественные характеристики реакции ПС-радикала с макронитроксилом II (полимеризация стирола в присутствии МНП, [пероксид бензоила] = 20 ммоль/л, [МНП] = 16 ммоль/л, 120°C)

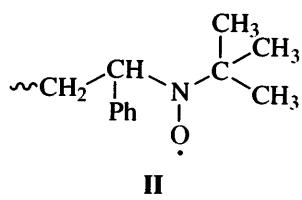
Время, мин	Конверсия, %	[II], ммоль/л	$\Lambda \times 10^3$	L	n	$k_X \times 10^{-7}$, л/моль с
60	21	0.045	8.4	120	1	0.3
180	39	0.06	8.4	120	2	0.2
540	67	0.05	7.8	130	3	0.092
360*	32	0.058	7.6	130	3.5	0.2

* [Пероксид бензоила] = [МНП] = 5 ммоль/л.

заполимеризоваться до глубоких конверсий уже при формировании первой ступеньки (табл. 4, опыт 1). Чтобы реализовать псевдоживой режим роста цепи с многократно повторяющимися актами обрыва и реиницирования цепи, необходимо создать условия небольшого количества растущих цепей на фоне большой концентрации свободного макронитроксила в системе (например, условия, указанные в опыте 3 в табл. 4).

Полимеризация стирола в присутствии макронитроксилов на основе нитрозосоединения

Макронитроксины могут получаться *in situ* и при полимеризации в присутствии нитрозосоединений, например 2-метил-2-нитрозопропана (МНП):



Полимеризация стирола в присутствии радикала II также происходит по псевдоживому механизму. Процесс идет на фоне стационарной концентрации свободного радикала II, но несколько меньшей, чем в присутствии радикала I (табл. 5).

И в этой системе полулогарифмическое РДЦ выделенного ПС имеет линейный участок в высокомолекулярной области (рис. 6). Константа k_X скорости взаимодействия радикала II с ПС-радикалом, рассчитанная на линейном участке РДЦ, составляет $(0.20 \pm 0.08) \times 10^7$ л/моль с (табл. 5). Интересно, что радикал II отличается от радикала I только отсутствием Ph-заместителя в γ -положении относительно атома кислорода. Однако его активность как ингибитора оказывается в несколько раз выше. Вследствие этого длина элементарной ступеньки при полимеризации в присутствии нитроксила II становится заметно короче, а процесс ступенчатого роста цепи – более выраженным (табл. 5).

Полученные нами низкие значения k_X коррелируют с сообщавшимися ранее высокими значе-

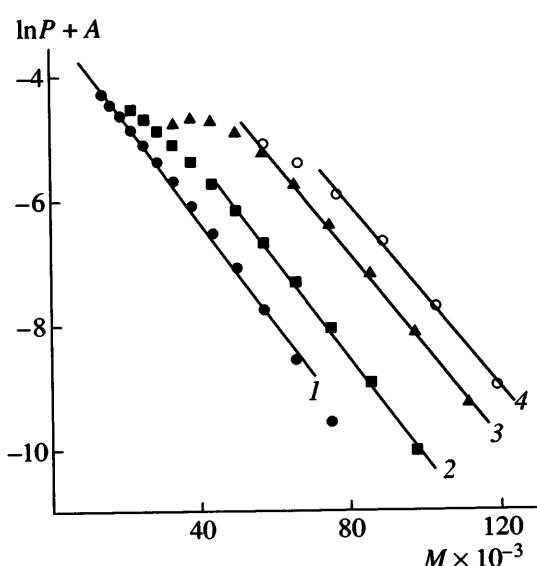


Рис. 6. Кривые РДЦ полистирола, полученного в системе стирол–МНП–пероксид бензоила, 120°C. [МНП] = 16 ммоль/л, [инициатор] = 20 ммоль/л, конверсия 21 (1), 39 (2), 67% (3). [МНП] = [инициатор] = 5 ммоль/л, конверсия 32% (4).

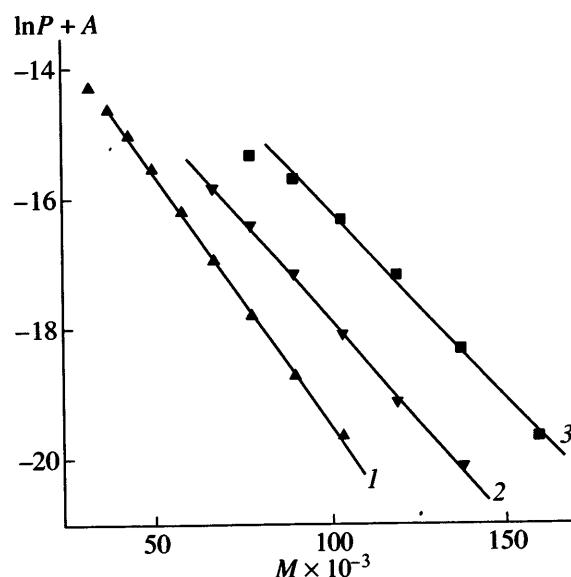
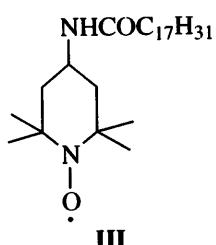


Рис. 7. Кривые РДЦ полистирола, полученного в системе стирол–нитроксила III–пероксид бензоила, 120°C. [III] = 6 ммоль/л, [инициатор] = 5 ммоль/л, конверсия 16 (1), 26 (2) и 44% (3).

ниями констант псевдоживого равновесия (1) $K_1 = 4 \times 10^{-10}$ и $K_{II} = 1.2 \times 10^{-10}$ моль/л [40, 41]. Таким образом, сдвиг равновесия (1) в сторону диссоциации в присутствии макронитроксилов связан в первую очередь с низкой величиной константы скорости обрыва k_X . Последнее, по-видимому, является результатом снижения диффузационной подвижности макронитроксилов по сравнению с низкомолекулярными. Существует и другое объяснение [42], согласно которому процесс диссоциации облегчается при наличии в структуре нитроксила стабилизирующего атома Н в β-положении к О. Как видно из строения радикалов I и II, оба макронитроксила имеют такие атомы Н.

Полимеризация стирола в присутствии 4-линолеамидо-ТЕМПО

Влияние природы заместителя в нитроксиле на его активность можно проследить также на примере 4-линолеамидо-ТЕМПО – нитроксила с “жирным” заместителем.



Наши экспериментальные данные показали, что полимеризация стирола под действием нитроксила III по своему механизму близка к псевдоживой полимеризации под действием незамещенного ТЕМПО. Реакция происходит в стационарном режиме на фоне концентрации нитроксила III, примерно вдвое большей, чем ТЕМПО (табл. 6).

Кривые РДЦ образцов ПС, полученных с нитроксилем III (рис. 7), аналогичны кривым, описанным выше для ПС, синтезированного в присутствии ТЕМПО. Однако константа рекомбинации ПС-радикала с нитроксилем III $k_X = (0.4 \pm 0.2) \times 10^7$ л/моль с оказывается в несколько раз ниже (табл. 6). Вследствие этого длина ступеньки увеличивается, а количество ступенек, из которых складывается цепь, уменьшается.

Суммируя полученные результаты, можно сказать, что нитроксилен III в ряду активности обратимых ингибиторов занимает промежуточное место между ТЕМПО и макронитроксилами.

Нитроксилен	ТЕМПО	III	II	I
$k_X \times 10^{-7}$, л/моль с	1.6	0.4	0.2	0.026

Таблица 6. Количественные характеристики реакции ПС-радикала с нитроксилом III (полимеризация стирола в присутствии МНП, [пероксид бензоила] = 5 ммоль/л, $[III]_0$ = 6 ммоль/л, 120°C)

Время, мин	Конверсия, %	$[III] \times 10^5$, моль/л	$\Lambda \times 10^3$	L	n	$k_X \times 10^{-7}$, л/моль с
120	16	2.0	8.2	120	1.5	0.60
240	25	2.0	6.5	150	2.5	0.40
360	44	2.0	6.0	170	3.5	0.29

*Сополимеризация стирола
с другими мономерами в присутствии ТЕМПО*

Как известно [43], сополимеризация стирола с менее активными мономерами – акрилатами, акрилонитрилом, винилацетатом и рядом других протекает так, что на конце растущих цепей находится главным образом стирольный радикал. Опираясь на это обстоятельство, ранее мы предполагали [44], что при сополимеризации в указанных системах в присутствии ТЕМПО обрыв цепей будет осуществляться путем рекомбинации ТЕМПО со стирольными радикалами, поэтому

эффективная константа $k_X^{\text{эф}}$ должна быть близка к k_X стирольного радикала.

Подробный анализ обратимого ингибиования сополимеризации радикалами ТЕМПО был проведен на примере системы стирол–метилакрилат [38, 44, 45]. Сополимеризация (подобно гомополимеризации стирола) протекает в стационарном режиме на фоне достаточно высокой концентрации ТЕМПО.

Кривые РДЦ сополимера (рис. 8) имеют такой же вид, что и гомо-ПС (рис. 2): высокомолекулярные участки кривых хорошо спрямляются в координатах уравнения (28); по ходу сополимеризации происходит сдвиг кривых в высокомолекулярную область без изменения угла наклона линейных участков.

Наличие линейного участка у кривых $\ln P$ в высокомолекулярной области, как уже говорилось выше, есть следствие того, что вклад квадратичного обрыва и иных реакций по сравнению с обратимым обрывом на нитроксилах, в формирование РДЦ незначителен. Оказалось, что вклад этих реакций остается незаметным при добавлении в систему наряду с обычным инициатором и высокотемпературного инициатора – гидропероксида кумила (рис. 8). Стационарная концентрация ТЕМПО, длина L , число ступенек n и константа обрыва k_X при этом изменяются слабо (табл. 7). Естественно, что РДЦ сополимера не меняется лишь при введении небольшого количества гидропероксида, не способного нарушить псевдоживой механизм обрыва цепей. В условиях необратимого квадратичного обрыва цепей РДЦ сополимера меняется принципиально (рис. 8).

Сополимеры стирола с акрилонитрилом, винилпирролидоном и винилацетатом, полученные в присутствии ТЕМПО, также имеют РДЦ во всей области конверсий, аналогичное РДЦ полистирола (рис. 9–11).

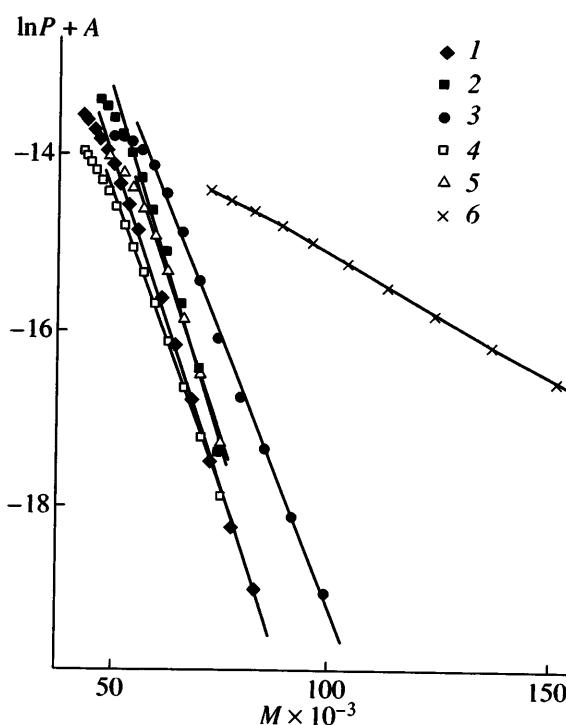


Рис. 8. Кривые РДЦ сополимера стирола с метилакрилатом, полученного в системе стирол (81%)-метилакрилат (19%)-пероксид бензоила (5 ммоль/л) – ТЕМПО (6 ммоль/л). 120°C, конверсия 21 (1), 27 (2) и 42% (3); 4, 5 – в тех же условиях при добавлении 0.6 ммоль/л гидропероксида кумила, конверсия 20 (4) и 36% (5). Кривая РДЦ сополимера в отсутствие ТЕМПО, конверсия 14% (6).

Таблица 7. Количественные характеристики ингибиравания сополимеризации стирола с метилакрилатом ради-калами ТЕМПО (стирол : метилакрилат = 81 : 19 (азеотроп), [пероксид бензоила] = 5 ммоль/л, [ТЕМПО]₀ = 6 ммоль/л, 120°C)

Добавка	Время, мин	Конверсия, %	[ТЕМПО] × 10 ⁵ , моль/л	Λ × 10 ³	L	n	$k_X^{\phi} \times 10^{-7}$, л/моль с
Без добавки	60	11.5	0.88	5.3	190	1.2	1.2
	120	21	0.80	5.7	180	1.5	1.3
	150	27	0.70	6.2	160	2.5	1.5
	290	42	0.58	4.6	210	3.5	1.1
Гидропероксид кумиля (0.6 ммоль/л)	60	20	1.3	5.2	190	1.5	0.74
	180	36	1.2	5.7	170	3	0.82
	600	68	1.3	5.0	200	4.5	0.3
Трихлоруксусная кислота (3.3 ммоль/л)	320	49	1.5	7.3	140	4.5	0.58
Уксусный ангидрид (6 ммоль/л)	60	23	0.9	5.8	170	2	1.2
	180	43	0.8	4.8	210	3	0.81
	600	83	1.9	3.2	310	4–5	1.1

Примечание. В расчете использовали эффективное значение $k_p = 2570$ л/моль с в соответствии с концевой моделью [39].

Среднее значение k_X^{ϕ} при псевдоживой сополимеризации стирола с метилакрилатом, акрилонитрилом и винилацетатом составляет $(1.0 \pm 0.4) \times 10^7$, $(0.7 \pm 0.4) \times 10^7$ и $(0.9 \pm 0.5) \times 10^7$ л/моль с (табл. 7–9), т.е. как и ожидалось, близко к k_X ПС-радикала. Характер ступенчатого роста, т.е. чис-

ло и размер ступенек, в этих системах также близок к наблюдаемому при гомополимеризации стирола под действием ТЕМПО.

Кривые РДЦ сополимеров стирола с бутилакрилатом (рис. 12), полученных в присутствии ТЕМПО, хорошо спрямляются в высокомолеку-

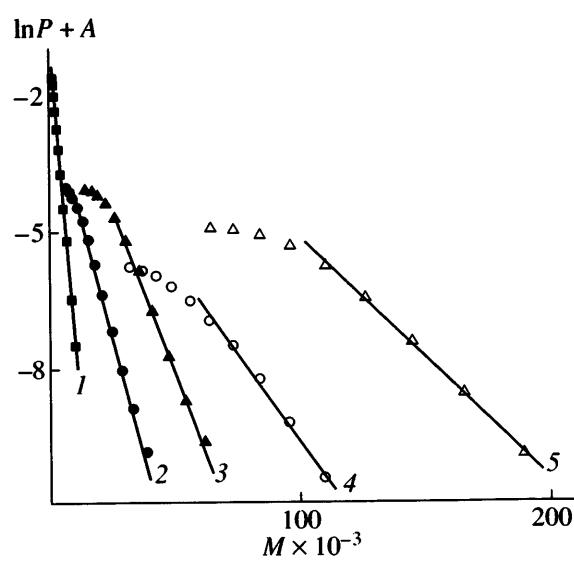


Рис. 9. Кривые РДЦ сополимера стирола с акрилонитрилом, полученного в системе стирол-акрилонитрил-пероксид бензоила-ТЕМПО. Мольное соотношение стирол:акрилонитрил = 62 : 38, [ТЕМПО] = 36 (1–3) и 6 ммоль/л (4, 5), [инициатор] = 30 (1–3) и 5 ммоль/л (4, 5), конверсия 9 (1), 24 (2), 44 (3), 23 (4) и 65% (5). 120°C.

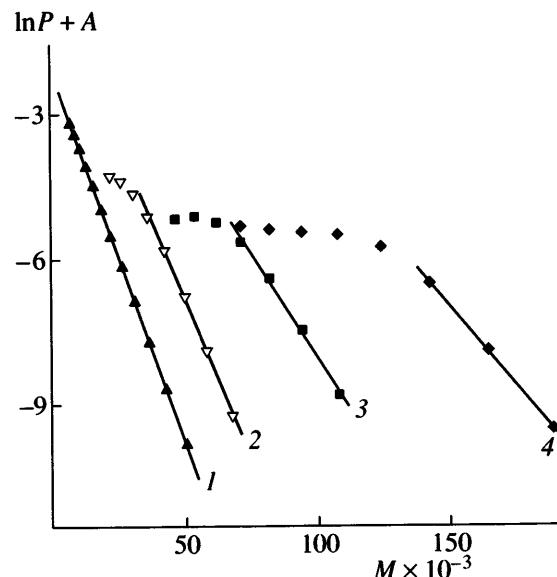


Рис. 10. Кривые РДЦ сополимера стирола с N-винилпирролидоном, полученного в системе стирол (50%)-N-винилпирролидон (50%)-ДАК (5 ммоль/л)-ТЕМПО (6 ммоль/л). 120°C, конверсия 3.5 (1), 12 (2), 17 (3) и 55% (4).

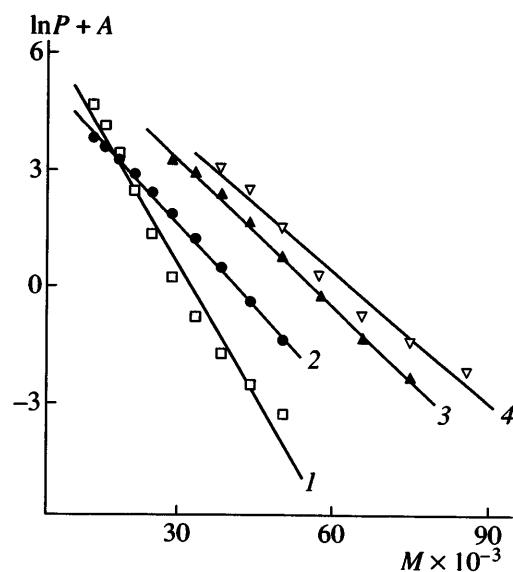


Рис. 11. Кривые РДЦ сополимера стирола с винилацетатом, полученного в системе стирол (30%)–винилацетат (70%)–пероксид бензоила (5 ммоль/л)–ТЕМПО (6 ммоль/л) в присутствии 6 ммоль/л уксусного ангидрида (1, 4) и в его отсутствие (2, 3). 120°C, конверсия 7 (1, 2), 14 (3) и 22% (4).

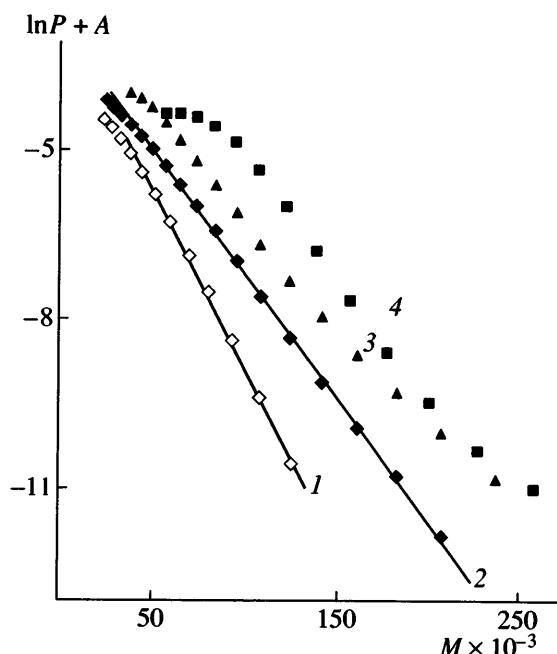


Рис. 12. Кривые РДЦ сополимера стирола с бутилакрилатом, полученного в системе стирол (77%)–бутилакрилат (23%)–пероксид бензоила (5 ммоль/л)–ТЕМПО (6 ммоль/л). 120°C, конверсия 15 (1), 22 (2), 31 (3) и 43% (4).

лярной областей только на начальном этапе сополимеризации (до 40% конверсии). При глубоких конверсиях кривые РДЦ не имеют линейного участка. Это может быть связано с тем, что по ходу реакции, т.е. по мере удлинения цепей, становится все более ощутимым вклад побочных реакций в формирование РДЦ [46]. Константа обрыва $k_X^{\text{обр}} = (0.8 \pm 0.1) \times 10^7$ л/моль с, рассчитанная для кривых, имеющих линейный участок (табл. 9), также близка к значению k_X для стирольного радикала.

Во всех рассмотренных системах основной реакцией обрыва была обратимая рекомбинация стирольного радикала, с большой вероятностью находящегося на конце растущей цепи сополимера, с ТЕМПО в равновесных условиях. Существуют немногие сополимеризационные системы, в которых процесс происходит в неравновесном режиме. В этом случае нельзя пользоваться методом линеаризации РДЦ, поскольку скорость обрыва постоянно меняется по ходу процесса. Такая ситуация реализуется при сополимеризации стирола с метакрилонитрилом: с течением времени

Таблица 8. Количественные характеристики ингибирования сополимеризации стирола с акрилонитрилом радикалами ТЕМПО ($[\text{TEMPO}]_0 : [\text{пероксид бензоила}] = 1.2$, стирол : акрилонитрил = 62 : 38 (азеотроп), 120°C)

$[\text{TEMPO}]_0$, ммоль/л	Время, мин	Конверсия, %	$[\text{TEMPO}] \times 10^5$, моль/л	$\Lambda \times 10^3$	L	n	$k_X^{\text{обр}} \times 10^{-7}$, л/моль с
36	120	8.7	15	66	15	1	1.5
	240	23.6	8	18	55	2	0.72
	450	44	8.5	13	80	3	0.34
	6	120	23	2.5	160	2	0.77
	360	64	2.5	4.6	220	3.5	0.27

Примечание. В расчете использовали эффективное значение $k_p = 5340$ л/моль с в соответствии с концевой моделью [39].

Таблица 9. Количественные характеристики ингибиования сополимеризации стирола с другими мономерами радикалами ТЕМПО ($[пероксид бензоила] = 5 \text{ ммоль/л}$, $[TEMPO]_0 = 6 \text{ ммоль/л}$, 120°C)

Сомономер	f_2 , мол. доли	Время, мин	Конверсия, %	$[TEMPO] \times 10^5$, моль/л	$\Lambda \times 10^3$	L	n	$k_x^{\phi} \times 10^{-7}$, л/моль с
Винилацетат	0.7	360	7	2	15	67	2	1.4
		1000	14.3	3	13	77	3	1.2
		600*	7	1	29	34	3	0.75
		1800*	22	1.2	15	69	4	0.37
Бутилакрилат	0.23 (азеотроп)	30	15	1.6	4.8	210	1.3	0.71
		100	22	1.6	7.0	140	2	0.94
		100	28	1.5	5.8	170	2	0.78
Винилпирролидон**	0.5	100	3.5	8	16.4	60	1.3	—
		270	12.4	6	14	70	2.5	—
		420	17.3	5.3	9	110	4	—
		3400	54.7	5	7.2	140	6.5	—
Метакрилонитрил	0.47 (азеотроп)	90	1.5	74	4.5	220	0.5	0.11
		450	29	0.3	0.59	1690	0.1	0.24

Примечание. В расчетах использовали эффективные значения $k_p = 1540, 3300, 1370 \text{ л/моль с}$ в соответствии с концевой моделью для систем с винилацетатом, бутилакрилатом и метакрилонитрилом соответственно [39].

* В присутствии 6 ммоль/л уксусного ангидрида.

** Вместо пероксида бензоила использовали ДАК в той же концентрации.

концентрация ТЕМПО постепенно снижается, вследствие чего реакция протекает с автоускорением. Формальный подход к определению "количественных характеристик" ингибиования в названной системе приводит к абсурдным результатам (табл. 9).

Влияние ускоряющих добавок на обратимое ингибиование

Известен ряд соединений, используемых в качестве ускоряющих агентов при псевдоживой полимеризации и сополимеризации стирола в присутствии ТЕМПО [1]. К их числу относятся уксусный ангидрид, сильные органические кислоты и некоторые другие соединения. Механизм влияния этих добавок на процесс псевдоживой полимеризации до настоящего времени неизвестен.

Анализ ПС и его сополимеров (рис. 11, 13), полученных под действием уксусного ангидрида показал, что на формирование РДЦ это вещество существенно не влияет. Количественные характеристики ингибиования в системах с ангидридом и без него различаются незначительно (табл. 2, 7, 9). Следовательно, механизм ускорения полимеризации не связан с изменением кон-

станты скорости взаимодействия ТЕМПО с радикалами роста.

Практически не влияет на реакцию ТЕМПО с радикалами роста и введение другой добавки – трихлоруксусной кислоты (табл. 7).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛИНЕАРИЗАЦИИ РДЦ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ k_x ПРИ ПСЕВДОЖИВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА

Предложенный нами подход может быть использован и для нахождения количественных характеристик при псевдоживой полимеризации с переносом атома, описываемой равновесием (2). Основное уравнение в этом случае представляется в виде

$$\Lambda = \frac{k_x [Kat^{(o)}]}{k_p [M]}, \quad (31)$$

где $[Kat^{(o)}]$ – концентрация катализатора в окисленной форме.

Для анализа РДЦ мы выбрали в качестве примера литературные данные из двух работ [47, 48], содержащих информацию о ММР полимеров в

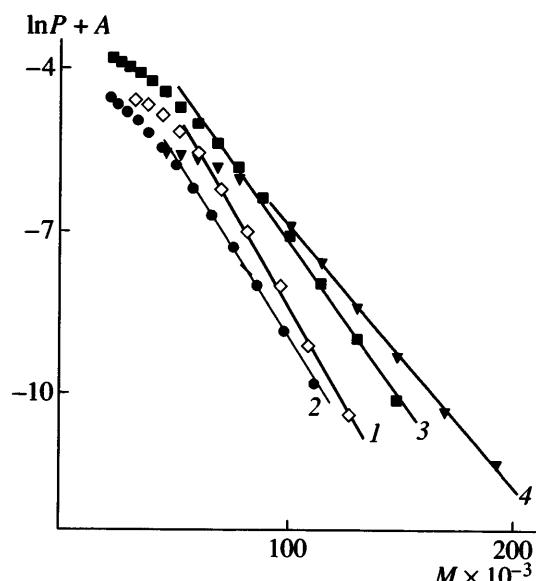


Рис. 13. Кривые РДЦ полимеров, полученных в системах стирол–пероксид бензоила–ТЕМПО (1), то же в присутствии 3 ммоль/л уксусного ангидрида (2), стирол (81%) – метилакрилат (19%) – пероксид бензоила–ТЕМПО – 6 ммоль/л уксусного ангидрида (3, 4). [Инициатор] = 5 ммоль/л, [ТЕМПО] = 6 ммоль/л, 120°C. Конверсия 31 (1), 18 (2), 23 (3) и 43 (4).

виде, доступном для его преобразования в РДЦ, и о количестве Kat^(o).

На рис. 14а представлены кривые РДЦ для ПС, полученного под действием каталитической системы CuBr₂/ДАК/трис-(3,5-диметил-1-пиразолил)боргидрид калия в работе [47]. Видно, что высокомолекулярные ветви достаточно хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах. Тангенс угла наклона линейного участка позволяет найти по формуле (30) длину ступеньки и величину константы скорости взаимодействия ПС-радикала с комплексом Cu(II) $k_X = (3.4 \pm 0.3) \times 10^4$ л/моль с (табл. 10). Важно, что данная величина совпадает с приведенными в работе результатами как прямых экспериментальных измерений по методу Майо, так и кинетического анализа полимеризации ($k_X = 4.3 \times 10^4$ и 2.7×10^4 л/моль с соответственно). Отметим, что наличие у кривых РДЦ протяженного линейного участка, позволяющего надежно вычислить k_X , обусловлено тем, что в данной системе условия получения ПС подобраны так, что макромолекулы состоят из одной ступеньки.

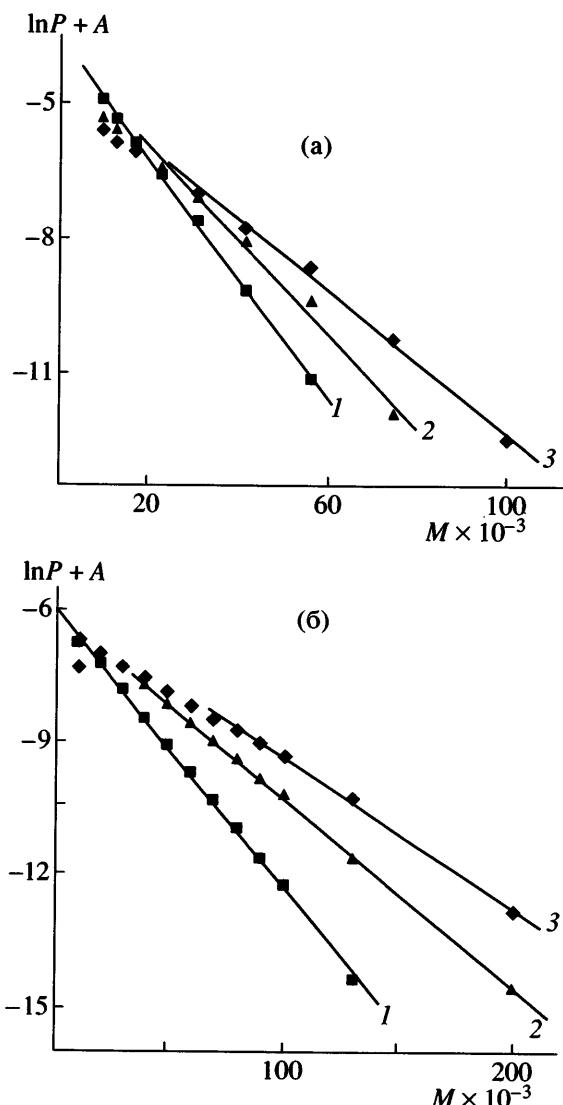


Рис. 14. Кривые РДЦ полистирола (а) и полибутилметакрилата (б), полученных в процессе полимеризации с переносом атома. Пояснения в тексте.

Метод линеаризации РДЦ применим и в условиях роста числа ступенек, например, при полимеризации бутилметакрилата под действием каталитической системы CuBr₂/VA-44/трис-[2-бис-(3-(2-этилгексокси)-3-оксопропил)аминоэтил]амин [48]. Конверсионное изменение РДЦ полибутилметакрилата (рис. 14б) аналогично описанному выше при псевдоживой полимеризации с участием нитроксильов. Наклон линейного участка отвечает длине ступеньки в 100–200 звеньев и $k_X = (6 \pm 2) \times 10^4$ л/моль с (табл. 11).

Заметим, что в случае полимеризации с переносом атома значение k_X заметно меньше, чем

Таблица 10. Количественные характеристики реакции ПС-радикала с комплексом Cu(II) (полимеризация в присутствии катализитической системы CuBr₂/трис-(3,5-диметил-1-пиразолил)боргидрид калия, [ДАК] = 13–26 ммол/л, 110°C)

[Cu(II)], ммоль/л	$\Lambda \times 10^2$	L	$k_X^* \times 10^{-4}$, л/моль с
4.36	1.39	70	3.2
3.27	1.09	90	3.3
2.18	0.83	120	3.8

* В расчете использовали $k_p = 1150$ л/моль с [35].

Таблица 11. Количественные характеристики реакции полибутилметакрилатного радикала с комплексом Cu(II) (полимеризация в присутствии инициатора VA-44 и катализитической системы CuBr₂/трис-[2-бис-(3-(2-этилгексокси)3-оксопропил]аминоэтил]амин, [VA-44] : [CuBr₂] : [бутилметакрилат] = 1 : 1 : 400, 70°C)

Конверсия, %	$\Lambda \times 10^3$	L	n	$k_X^* \times 10^{-4}$, л/моль с
39	8.7	115	2	8.3
60	6.1	165	2.5	5.9
85	4.8	205	3	4.6

* В расчете использовали $k_p = 1200$ л/моль с [39] и $[Cu(II)] = 5\% [CuBr_2]_0$.

для аналогичных реакций с нитроксилами, поскольку в данном случае реакция обрыва цепи – не рекомбинация радикалов, а взаимодействие радикала роста с комплексом металла.

Таким образом, предложенный нами подход линеаризации РДЦ полимеров может быть применен для нахождения количественных параметров псевдоживой полимеризации как в условиях обратимого ингибирования нитроксилами, так и с участием катализаторов переноса атома. Данный подход позволяет найти константу скорости обратимого обрыва и определить характер ступенчатого роста цепи. Во всех случаях, когда рассчитанные нами значения можно было сопоставить с полученными независимо, наблюдалось достаточно хорошее согласие этих значений.

Автор выражает благодарность В.Б. Голубеву, Е.С. Гариной и М.Б. Лачинову за обсуждение работы и ценные поправки, внесенные в окончательный вариант статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
2. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
3. Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L.M., Georges M.K. // Macromolecules 1996. V. 29. № 10. P. 3346.
4. Beckwith A.L.J., Bowry V.W., Moad G. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. № 8. P. 1632.
5. Bowry V.W., Ingold K.U. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 13. P. 4992.
6. Beckwith A.L.J., Bowry V.W., Ingold K.U. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 13. P. 4983.
7. Ananchenko G.S., Fischer H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. P. 3604.
8. Черникова Е.В., Леонова Е.А., Гарина Е.С., Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 2. С. 383.
9. Голубев В.Б., Заремский М.Ю., Орлова А.П., Оленин А.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 491.
10. Заремский М.Ю., Жаксылыков А.Б., Орлова А.П., Гарина Е.С., Бадун Г.А., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 886.
11. Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Nguyen T.L.U., Heuts J.P.A., Davis T.P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 22. P. 7849.
12. Clay P.A., Gilbert R.G. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 3 P. 552.
13. Moad G., Moad C.L. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7727.
14. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
15. Heuts J.P.A., Davis T.P., Russell G.T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6019.
16. Hutchinson R.A., Paquet D.A.jr., McMinn J.H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 16. P. 5655.
17. De La Fuenete J.L., Madruga E.L. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 3. P. 375.
18. De La Fuenete J.L., Madruga E.L. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 16. P. 2152.
19. De La Fuenete J.L., Madruga E.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 1. P. 170.

20. Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 24. P. 7717.
21. Bon S.A.F., Morsley S.R., Haddleton D.M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 16. P. 5819.
22. Heuts J.P.A., Kukulj D., Forster D.J., Davis T.P. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 9. P. 2894.
23. Forster D.J., Heuts J.P.A., Lucien F.P., Davis T.P. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 17. P. 5514.
24. Morrison D.A., Eadie L., Davis T.P. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 23. P. 7967.
25. Kukulj D., Davis T.P. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. N8. P. 1697.
26. Adamy M., van Herk A.M., Destarac M., Monteiro M.J. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 7. P. 2293.
27. Schoonbrood H.A.S., German A.L., Gilbert R.G. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 1. P. 34.
28. Maeder S., Gilbert R.G. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 14. P. 4410.
29. Tobita H., Shiozaki H. // *Macromol. Theor. Simul.* 2001. V. 10. N7. P. 676.
30. Kukulj D., Davis T.P., Gilbert R.G. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 4. P. 994.
31. Kapfenstein-Doak H., Barner-Kowollik C., Davis T.P., Schweer J. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 9. P. 2822.
32. Shortt D.W. // *J. Liq. Chromatogr.* 1993. V. 16. N16. P. 3371.
33. Fukuda T., Tsujii Y., Miyamoto T. // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. P. 723.
34. Sobek J., Martschke R., Fischer H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 12. P. 2849.
35. Gilbert R.G. // *Pure Appl. Chem.* 1996. V. 68. P. 1491.
36. Keoshkerian B., Georges M.K., Quinlan M., Veregin R.P.N., Goodbrand B. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 21. P. 7559.
37. Zaremski M.Yu., Stoyachenko Yu.I., Hrenov V.A., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Russian Polym. News*. 1999. V. 4. № 1. P. 17.
38. Заремский М.Ю., Морозов А.В., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 8 . С. 1441.
39. Brandup J., Immergut E.H. // *Polymer Handbook*. New York : Wiley, 1989.
40. Заремский М.Ю., Орлова А.П., Гарина Е.С., Оленин А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 871.
41. Голубев В.Б., Заремский М.Ю. // Тез. пленарных докл. Третьей Всероссийской. Каргинской конференции "Полимеры-2004". М.: МГУ, 2004. С. 96.
42. Studer A., Harms K., Knoop C., Muller C., Schulte T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 1. P. 27.
43. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971. С. 34.
44. Zaremski M. Yu., Platalova A. V., Lachniov M. B., Golubev V. B. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 12. P. 4365.
45. Zaremski M. Yu., Platalova A. V., Garina E.S., Lachniov M. B., Golubev V. B. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6359.
46. Busch M., Wahl A. // *Macromol. Theor. Simul.* 1998. V. 7. P. 217.
47. Gromada J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 16. P. 6167.
48. Li M., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 16. P. 6028.

Determination of the Kinetic Parameters of Pseudoliving Radical Polymerization by Linearizing the Chain Length Distribution of Macromolecules

M. Yu. Zaremskii

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

Abstract—A new approach is proposed to determination of quantitative kinetic parameters of pseudoliving radical polymerization proceeding in the mode of reversible termination, which include the reversible-termination rate constant, the length of the elementary step (number of growth events beginning from chain initiation to termination), and the number of steps that compose the chain during its growth. The method is based on the linearization of the chain length distribution of macromolecules and constitutes further development of the previously known approach to the determination of the chain transfer constant in nonliving polymerization. The applicability of the method was theoretically substantiated and experimentally verified using, as an example, some systems with reversible inhibition by nitroxides.