

УДК 541(64+515)

ПСЕВДОЖИВОЕ РАВНОВЕСИЕ С УЧАСТИЕМ РАДИКАЛОВ РОСТА И МАКРОНИТРОКСИЛОВ РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ¹

© 2007 г. М. Ю. Заремский, О. В. Борисова, А. В. Плуталова, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 04.07.2006 г.

Принята в печать 08.09.2006 г.

Впервые определены важнейшие константы псевдоживого процесса с участием полиметилакрилатного радикала роста и ПС-макронитроксила на основе 2-метил-2-нитрозопропана: значения константы равновесия между растущими и “спящими” цепями, а также констант скорости рекомбинации акрилатного радикала с ПС-макронитроксилом и распада образующегося аддукта свидетельствуют о том, что полимеризация метилакрилата под действием указанных макронитроксилов может быть эффективным методом синтеза блок-сополимеров.

Использование макронитроксилов, т.е. нитроксилов, содержащих полимерный заместитель и образующихся *in situ* при полимеризации в присутствии спиновых ловушек (нитронов и нитрозосоединений) – одно из новых направлений в области контролируемой полимеризации в условиях обратимого ингибиования. Все исследования в области определения количественных характеристик данных процессов касались только гомополимеризации стирола, т.е такого процесса, в котором реагируют радикал роста и макронитроксил одной полимерной природы – полистирольной (работа [1] и ссылки в ней). В настоящей работе мы, используя ранее разработанные оригинальные подходы [1], впервые определили важнейшие константы псевдоживого процесса с участием радикала роста и макронитроксила различной полимерной природы. На примере полимеризации метилакрилата (МА) в присутствии ПС-макронитроксилов найдены значения константы псевдоживого равновесия, а также констант скорости об-

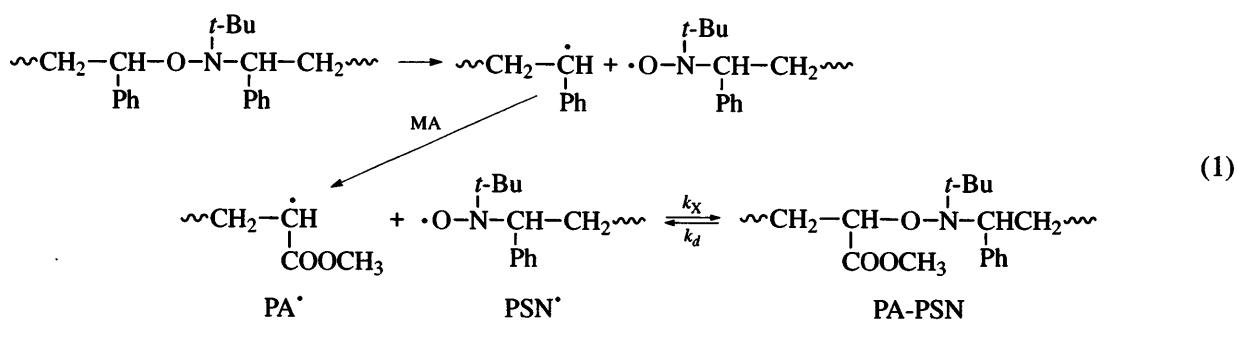
ратимой рекомбинации ПМА-радикала роста с ПС-макронитроксилом и распада образующегося аддукта.

Для определения указанных характеристик мы исследовали полимеризацию МА, инициированную “живым” полистиролом², полученным в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана. Данный ПС представляет собой макроинициатор, распадающийся при нагревании (120°C) на активный полистирольный радикал и макронитроксил PSN[•] с полистирольным заместителем. Активный ПС-радикал инициирует полимеризацию МА с образованием акрилатного радикала роста PA[•]; в то время как макронитроксил PSN[•] не претерпевает изменений, а лишь обратимо рекомбинирует с макронитроксилом с образованием “спящего” аддукта PA-PSN:

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

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

² В работе использовали образцы ПС с $M_n = 11 \times 10^3$. Оценка по экстраполяции M_n полистирола на нулевую конверсию (т.е. на величину, относящуюся собственно к M_n макронитроксила) показывает, что эта величина равна $\sim 5 \times 10^3$.



Степень проявления псевдоживого механизма и скорость полимеризации акрилата зависят от константы равновесия диссоциации на радикалы аддукта PA-PSN (константы псевдоживого равновесия $K = k_d/k_X$).

Значение K определяли по закону действующих масс. Для этого равновесную концентрацию макронитроксила измеряли непосредственно с помощью ЭПР. Равновесную концентрацию радикалов роста находили из кинетических данных, полученных методом калориметрии; расчет проводили по формуле $w/[M] = k_p[PA^{\cdot}]$, где $w/[M]$ – приведенная скорость полимеризации, $k_p = 10000$ л/моль с. Концентрацию “спящих” аддуктов полагали равной исходной концентрации аддукта.

Равновесные концентрации радикалов и значения K , найденные для двух систем в стационарной области, приведены в таблице. Видно, что полимеризация происходит на фоне относительно мало меняющейся концентрации свободного нит-

роксила [PSN[•]] ~ 10⁻⁵–10⁻⁴ моль/л. Равновесие между ПС-нитроксилом и акрилатным радикалом роста имеет такой же порядок величины $K \sim 10^{-11}$, что и в хорошо изученной псевдоживой системе между 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом (**ТЕМПО**) и ПС-радикалом [2], следовательно, полимеризация МА под действием ПС-нитроксилов – это типичный псевдоживой процесс, протекающий в условиях обратимого ингибиции.

Константу скорости обратимого обрыва k_X в данной системе, т.е. константу рекомбинации ПС-макронитроксила с акрилатным макрорадикалом, можно определить методом линеаризации распределения макромолекул по длине цепи ($P(M)$) [3]:

$$\ln P(M) = A - (k_x[\text{PSN}^*]/k_p[M])(M/m_{3B}) = \quad (2)$$

$$= A - (1/L)(M/m_{3B}),$$

Равновесные концентрации радикалов роста и макропионитроксила и значения K при полимеризации МА ($T = 120^\circ\text{C}$)

Концентрация “живого” ПС, ммол/л	Время, мин	$[PSN^{\cdot}] \times 10^5$, моль/л	$[PA^{\cdot}] \times 10^9$, моль/л	$K \times 10^{11}$, моль/л	$\langle K \rangle \times 10^{11}$, моль/л
3	120	4.8	2.0	3.2	2.3 ± 0.7
	180	5.2	1.5	2.6	
	240	5.1	1.2	2.0	
	300	7.0	1.1	2.6	
	360	4.0	1.0	1.3	
6	60	4.5	3.6	2.7	2.8 ± 0.6
	120	5.8	2.2	2.1	
	180	8.2	1.8	2.5	
	240	9.9	1.5	2.0	
	300	18	1.3	2.6	
	360	15	1.2	3.0	

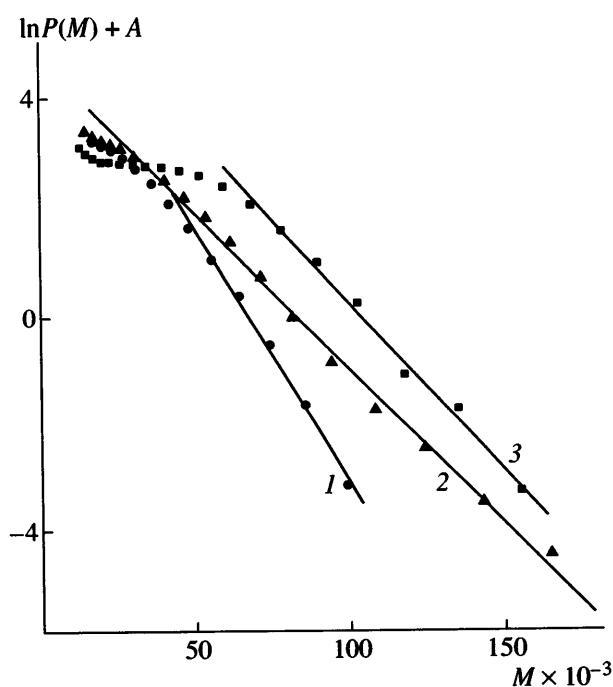


Рис. 1. Кривые распределения макромолекул по длине цепи в координатах уравнения (2). Полимер получен в системе МА-5 ммоль/л “живого” ПС при 120°C и конверсии 6 (1), 15 (2) и 30% (3).

где $[M]$ – концентрация мономера, M – молекулярная масса продукта, $m_{\text{зв}}$ – эффективная молекулярная масса звена, L – величина ступеньки, на которую прирастает цепь блок-сополимера за время “пробуждения”.

Как видно из рис. 1, высокомолекулярные ветви $\ln P(M)$ для полимеров, выделенных при конверсии 6, 15 и 30%, хорошо спрямляются в координатах уравнения (2). Найденное на линейных участках $\ln P(M)$ значение k_X составляет $(3.7 \pm 1.2) \times 10^6$ л/моль с. Сопоставление этого значения с аналогичным для реакции того же ПС-макронитроксила с ПС-радикалом роста ($k_X = (2.0 \pm 0.8) \times 10^6$ [3]) показывает, что рекомбинация макронитроксила с ПМА-радикалом происходит несколько быстрее, чем с ПС-радикалом, как и следовало ожидать исходя из активности радикалов.

Зная константу равновесия псевдоживого процесса и константу скорости взаимодействия радикалов PA^\cdot и PSN^\cdot , легко оценить константу скорости распада аддукта PA-PSN : $k_d = K k_X = 9 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

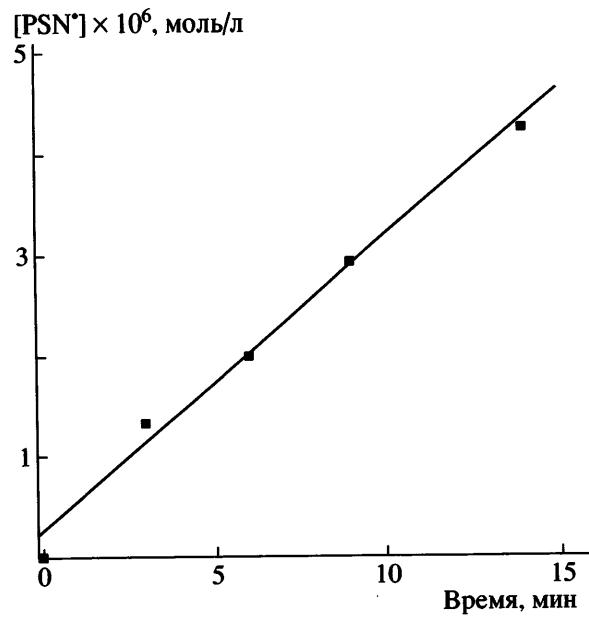


Рис. 2. Зависимость концентрации выделившегося макронитроксила от продолжительности нагревания системы аддукт PA-PSN-хинон в бензольном растворе: [хинон] : [аддукт] = 100, $T = 120^\circ\text{C}$.

Чтобы проверить эту важную величину, определяющую активность аддукта PA-PSN как макроинициатора, мы нашли ее также экспериментально с помощью метода конкурентного ингибирования [4]. Скорость распада измеряли при помощи ЭПР, анализируя скорость выделения макронитроксила при нагревании бензольного раствора аддукта в присутствии избытка бензохинона. Кинетическая кривая распада одного из полученных аддуктов приведена на рис. 2. Угол наклона кривой отвечает значению $k_d = (5 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, определенные совершенно разными способами значения k_d совпали с точностью до коэффициента, равного двум, что свидетельствует о достаточно высокой степени достоверности найденных значений константы равновесия, констант скорости распада и обратимого обрыва.

Из полученных величин следует, что разработанный нами ранее метод контролируемого синтеза полимеров с использованием макронитроксидов может быть успешно применен для контролируемого синтеза блок-сополимеров стирола с акрилатами. Лабильность равновесия между ПС-макронитроксилем и акрилатным радикалом ро-

ста, с одной стороны, и их “спящим” аддуктом, с другой, такова, что период полураспада “спящих” аддуктов блок-сополимера PA-PSN равен 2–3 ч, а величина ступеньки L составляет 120–200 звеньев. Иными словами, по ходу реакции должен реализоваться ступенчатый рост цепи блок-сополимера, и продукт должен непрерывно обогащаться звеньями акрилата.

Авторы выражают благодарность Е.С. Гариной за хроматографический анализ полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Голубев В.Б., Заремский М.Ю., Орлова А.П., Оленин А.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 491.
- Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
- Заремский М.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 404.
- Королев Г.В., Березин М.П., Бакова Г.М., Кочнева И.С. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2190.

Pseudoliving Equilibrium Involving Propagating Radicals and Macronitroxides of Various Chemical Natures

M. Yu. Zaremski, O. V. Borisova, A. V. Platalova, and V. B. Golubev

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: zaremski@mail.ru

Abstract—The most important constants of the pseudoliving process involving a poly(methacrylate) propagating radical and a polystyrene macronitroxide based on 2-methyl-2-nitrosopropane have been first determined. These are the constant of equilibrium between propagating and dormant chains and the rate constants of recombination of an acrylate radical with the polystyrene macronitroxide and of decomposition of the resulting adduct. The values obtained demonstrate that the polymerization of methyl acrylate mediated by the above-mentioned macronitroxides may be an efficient method for the synthesis of block copolymers.

Сдано в набор 09.10.2006 г.

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Тираж 244 экз.

Подписано к печати 19.12.2006 г.

Усл. кр.-отт. 6.4 тыс.

Зак. 2050

Формат бумаги 60 × 88 $\frac{1}{8}$

Уч.-изд. л. 24.1

Бум. л. 12.0

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерperiодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6