

УДК 541(515+64):547(39+538.141)

# МЕХАНИЗМ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И МЕТАКАРИЛОНИТРИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА<sup>1</sup>

© 2008 г. М. Ю. Заремский, Е. С. Гарина, А. В. Плуталова, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы  
Поступила в редакцию 13.03.2007 г.  
Принята в печать 17.05.2007 г.

На примере двух близких по химической природе систем стирол–акрилонитрил и стирол–метакрилонитрил теоретически предсказаны и экспериментально подтверждены принципиально разные механизмы сополимеризации в присутствии ТЕМПО. В первой системе образуются преимущественно “живые” аддукты сополимер–ТЕМПО, способные к термораспаду и реинициированию полимеризации по псевдоживому механизму. Реакция происходит в стационарном режиме и характеризуется “живым” ростом  $M_n$  сополимера с конверсией. Во второй системе вероятности образования “живых” и “неживых” макромолекул близки. Вследствие этого “живой” рост  $M_n$  сополимера прекращается, и реакция переходит в режим обычной сополимеризации.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Механизм радикальной сополимеризации в условиях обратимого ингибиования нитроксилаами определяется двумя основными факторами [1]: способностью мономеров полимеризоваться по псевдоживому механизму и относительной активностью сомономеров.

Если оба мономера полимеризуются в присутствии нитроксилов по псевдоживому механизму, то и их сополимеризация также должна протекать по этому механизму [2–4]. В данном случае оба радикала роста реагируют с нитроксилом  $T^\cdot$  обратимо и образуют лабильные аддукты:



где  $A^\cdot$  и  $B^\cdot$  – радикалы роста с концевым звеном мономеров А и В. При их распаде радикалы роста “оживают” и продолжают цепь до следующего акта обратимого обрыва.

Однако для успешной реализации “живого” роста цепи совсем не обязательно, чтобы оба радикала образовывали лабильные аддукты. Псевдоживая сополимеризация в присутствии нитроксилов возможна и тогда, когда один из сомономеров, например В, не способен полимеризоваться по псевдоживому механизму из-за формирования прочной концевой связи в аддукте В–Т (как это происходит, например, в случае акрилатов [1]) или вследствие диспропорционирования между радикалами  $B^\cdot$  и  $T^\cdot$  (если, например, В – метакриловый мономер [5]). Согласно общей концепции, сформулированной нами ранее [1], в таких системах возможен “живой” рост цепи, если на ее конце находится преимущественно радикал мономера А, который может обратимо реагировать с нитроксилом  $T^\cdot$ , т.е. образует достаточно лабильный аддукт. В данном случае на протяжении всего процесса сополимеризации существуют “живые” аддукты AT, способные к периодическому распаду, т.е. к реинициированию полимеризации по псевдоживому механизму. Основные молекулярно-массовые характеристики сополимера (линейный рост  $M_n$  с конверсией, узкое ММР) оказываются такими же, как и у гомополимера А, полученного в тех же условиях. Кроме того, кинетические закономерности сополимеризации А и В в присутствии нитроксила близки к законо-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33069) и гранта “Государственной поддержки ведущих научных школ” (НШ 5899.2006.3).

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

мерностям гомополимеризации мономера А, поскольку скорость сополимеризации определяется главным образом активностью концевого радикала. Иными словами, сополимеризация двух мономеров по всем внешним признакам подобна псевдоживой гомополимеризации мономера А. Это обстоятельство значительно расширяет синтетические возможности контролируемой радикальной полимеризации с использованием обратимого ингибирования нитроксилами<sup>2</sup>.

Чем чаще на конце сополимерных макромолекул будут возникать "мертвые" аддукты ВТ, тем больше будет отклоняться процесс от псевдоживого механизма. Если вероятность образования аддуктов ВТ станет сопоставимой с вероятностью образования АТ, то по ходу реакции будут постоянно возникать "мертвые" цепи сополимера, и весь нитроксил постепенно израсходуется на формирование "мертвых" аддуктов. Сополимеризация, начавшись как псевдоживая, закончится как обычный "неживой" процесс.

Путь, по которому пойдет сополимеризация, определяется относительной вероятностью образования "живых" и "мертвых" аддуктов:

$$\frac{(AT)}{(BT)} = \frac{r_1 k_{22} k_{1T} [A]}{r_2 k_{11} k_{2T} [B]}, \quad (3)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  – константы сополимеризации мономеров А и В,  $k_{11}$  и  $k_{22}$  – константы скорости их роста,  $k_{1T}$  и  $k_{2T}$  – константы скорости рекомбинации радикалов А<sup>•</sup> и В<sup>•</sup> с нитроксилом Т<sup>•</sup>.

В настоящей работе на примере двух систем, близких по химической природе: стирол–акрилонитрил (АН)–ТЕМПО и стирол–метакрилонитрил (МАН)–ТЕМПО, мы показали, как разница в относительной активности сомономеров может принципиально изменить механизм сополимеризации.

В обеих системах мономером, образующим "живые" аддукты с ТЕМПО, служит стирол, а оба нитрила не способны к псевдоживой гомополимеризации. Относительная вероятность образования "живых" аддуктов (стирол–Т) в первой систе-

ме в каждый момент времени в соответствии с формулой (3) в предположении, что  $k_{1T} \approx k_{2T}$  [7], определяется как<sup>3</sup>

$$\frac{\text{(стирол–Т)}}{\text{(АН–Т)}} \approx \frac{0.39}{0.06} \times 30 \frac{62}{38} \approx 300, \quad (4)$$

т.е. на 2.5 порядка выше, чем "неживых" аддуктов (АН–Т). Очевидно, что реакция должна протекать по псевдоживому механизму.

При замене АН на МАН значение дроби (3)

$$\frac{\text{(стирол–Т)}}{\text{(МАН–Т)}} \approx \frac{0.3}{0.24} \frac{260}{2000} \frac{53}{47} \approx 0.2 \quad (5)$$

меньше единицы, т.е. образование "живых" аддуктов менее вероятно, чем "мертвых". Следовательно, после нескольких актов реиницирования "живой" механизм роста должен прекратиться.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол ("Fluka"), АН и МАН ("Aldrich") очищали от ингибитора перегонкой в вакууме. ТЕМПО ("Sigma") дополнительной очистке не подвергали. Пероксид бензоила перекристаллизовывали из спирта.

Образцы для полимеризации (раствор пероксида бензоила и ТЕМПО в мономере или смеси мономеров) дегазировали в ампулах путем трехкратного замораживания–размораживания в вакууме до остаточного давления  $3 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.; затем ампулы отпайвали. Полимеризацию проводили при 120°C.

Для исследования кинетики полимеризации использовали дифференциальный автоматический микрокалориметр ДАК-1-1А в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. В кинетических расчетах принимали значения теплоты сополимеризации стирола с АН:  $\Delta H_{11} = -69$ ,  $\Delta H_{22} = -77$  и  $\Delta H_{12} = -74$  кДж/моль [7]; азеотроп-

<sup>3</sup> В обеих системах расчет проведен для азеотропного соотношения мономеров на основе имеющихся в литературе [8] констант. Поскольку значения  $k_{22}$  для радикальной полимеризации АН сильно различаются (даже в рекомендованном IUPAC справочнике [8] более, чем на порядок), то мы использовали усредненное отношение  $k_{22}/k_{11} = 30$ , полученное из данных работ [9–12] по радикальной сополимеризации стирола с АН.

<sup>2</sup> На самом деле таких систем достаточно много; к ним относится большинство сополимеризационных систем на основе стирола и ТЕМПО [6].

ную сополимеризацию стирола с МАН рассматривали как гомополимеризацию "эффективного" мономера с  $\Delta H = -67$  кДж/моль. Контроль конверсии осуществляли гравиметрически после лиофильного высушивания полимера в вакууме.

Концентрацию ТЕМПО в полимеризационной смеси измеряли методом ЭПР в терmostатируемой ячейке радиоспектрометра РЭ-1307, используя в качестве эталона ион  $Mn^{2+}$  в кристалле  $MgO$ . Количество радикалов рассчитывали путем двойного интегрирования спектров по программе ESR-2.

Молекулярно-массовые характеристики лиофильно высушенных сополимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором, линейной колонкой и колонками, наполненными ультрастирогелем с размерами пор  $10^3$  и  $10^5$  Å. ММ сополимеров стирола с АН рассчитывали на основе калибровки по ПС-стандартам с использованием универсальной калибровочной кривой со значениями констант уравнения Марка–Куна–Хаувинка:  $k = 1.6 \times 10^{-5}$  дл/г,  $\alpha = 0.706$  (ПС) и  $k = 2.15 \times 10^{-5}$  дл/г,  $\alpha = 0.68$  (сополимер). ММ сополимеров стирола с МАН определяли по ПС-стандартам без пересчета.

ИК-спектры сополимеров записывали на спектрофотометре "Specord M-80". Образцы готовили в виде тонких пленок на поверхности флюоритового стекла. Состав сополимеров рассчитывали по интенсивности полос поглощения 1600 (Ph) и 1440(CN)  $\text{cm}^{-1}$ , используя в качестве калибровки смесь гомополимеров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Гомополимеризация АН и МАН в присутствии ТЕМПО*

Кинетический анализ гомополимеризации АН в присутствии ТЕМПО показал (рис. 1), что режим обратимого ингибиции возможен лишь в узком интервале соотношений ТЕМПО : I<sup>4</sup>, равном 1 : (1–1.2). При меньших соотношениях после

<sup>4</sup> Здесь и далее символом I обозначается инициатор – пероксид бензоила.

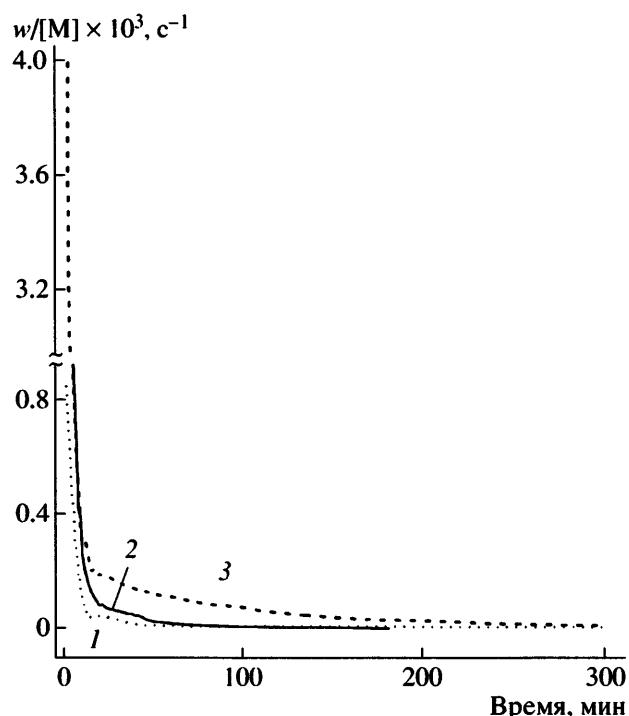
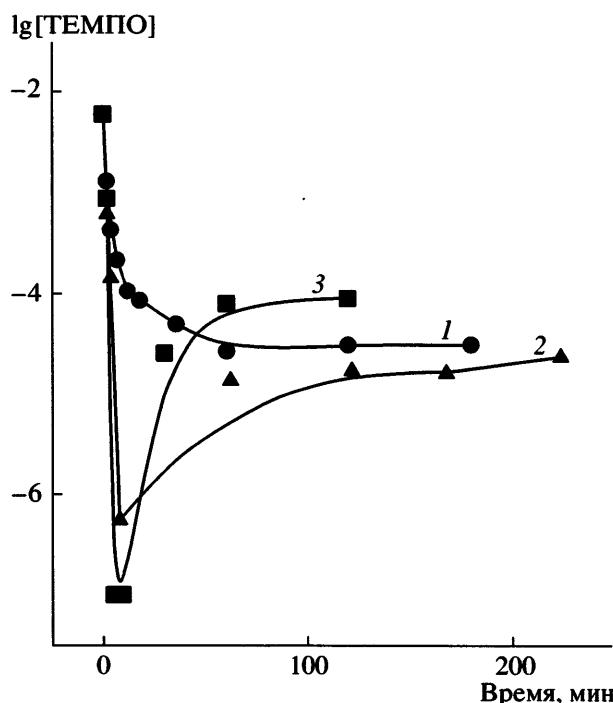


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации АН при соотношении [ТЕМПО] : [I] = 1 : 1 (1), 1 : 1.1 (2) и 1 : 1.2 (3).  $[TEMPO]_0 = 6$  ммоль/л, 120°C.

короткого индукционного периода происходит обычная полимеризация, при больших – ТЕМПО необратимо ингибирует процесс.

При соблюдении указанных соотношений полимеризация протекает с быстро уменьшающейся скоростью, и процесс тормозится уже на начальных конверсиях, не превышающих 10–15%. В данных условиях вначале резко падает концентрация нитроксила (рис. 2), что естественно связать с его расходом на образование аддуктов по реакции захвата первичных радикалов, затем наблюдается выделение свободного ТЕМПО (рис. 2, кривые 2, 3). Поскольку это происходит после полного распада инициатора, появление ТЕМПО в системе возможно только при наличии процесса реинициирования полимеризации аддуктами АН–Т.

Однако равновесие (2) при полимеризации АН сдвинуто практически полностью в сторону "спящих" недиссоциированных аддуктов. Об этом свидетельствует низкое значение константы



**Рис. 2.** Зависимость концентрации ТЕМПО от продолжительности полимеризации АН при соотношении [ТЕМПО] : [I] = 1 : 1 (1), 1 : 1.1 (2) и 1 : 1.2 (3). [ТЕМПО]<sub>0</sub> = 6 ммоль/л, 120°C.

псевдоживого равновесия, найденное по закону действующих масс:

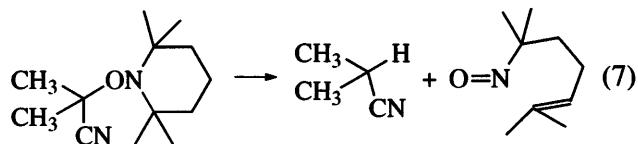
$$K = \frac{[\text{AH}^{\cdot}][\text{T}^{\cdot}]}{[\text{AH-T}]} \quad (6)$$

Равновесную концентрацию радикалов роста  $[\text{AH}^{\cdot}]$  находили из величины приведенной скорости полимеризации:  $w/[\text{AH}] = k_p[\text{AH}^{\cdot}]$ , концентрацию аддуктов полагали равной исходной концентрации ТЕМПО. Среднее значение  $K(\text{AH})$  для нескольких систем с разным соотношением ТЕМПО:I и их абсолютной концентрацией составляет  $(5 \pm 3) \times 10^{-13}$  моль/л. Эта величина на два порядка меньше константы равновесия при псевдоживой полимеризации стирола ( $K(\text{стирол}) = 2 \times 10^{-11}$  моль/л [6]).

По сравнению с акрилонитрилом, МАН оказался еще менее способным к псевдоживой полимеризации в присутствии ТЕМПО. Даже при соотношении ТЕМПО : I = 1 : 1.2 максимальный выход полимера (точнее олигомера с  $M_n < 1.3 \times 10^3$ ) не превышает 3%. Весь полимер образуется в начальный

короткий промежуток времени, пока в системе еще существует инициатор. В дальнейшем никакого реинициирования не наблюдается.

Причина, по которой не происходит гомополимеризация МАН в присутствии ТЕМПО, не связана с диспропорционированием радикала роста с ТЕМПО, что свойственно полимеризации ММА в тех же условиях [12], поскольку качественные реакции (с  $\text{O}_2$  или  $\text{AgO}$  [13]) на образующийся при этом гидроксиламин дают отрицательный результат. Маловероятно, чтобы концевая связь в аддукте МАН–ТЕМПО была прочнее, чем в аддукте АН–ТЕМПО, так как метильная группа должна создавать дополнительные стерические затруднения в структуре аддукта и, следовательно, облегчать его диссоциацию. Более вероятной нам представляется возможность протекания в данном случае реакции деструкции аддукта, известной для его низкомолекулярного аналога — цианизопропильного аддукта с ТЕМПО [14]:



Условно можно сказать, что в отличие от стирольных радикалов, которые образуют с ТЕМПО “живые” аддукты, радикалы роста АН дают “спящие” аддукты, а МАН – “мертвые” молекулы.

#### Сополимеризация стирола с МАН в присутствии ТЕМПО<sup>5</sup>

Относительная активность этих сомономеров такова, что в сополимеризационной системе существуют соизмеримые количества макрорадикалов со стирольными концевыми звенями, образующих “живые” аддукты с ТЕМПО, и макрорадикалов с концевыми звенями МАН, дающих “мертвых” молекулы. Это должно приводить к постоянному выведению ТЕМПО из полимеризующейся системы по реакции образования “мертвых” цепей.

<sup>5</sup> Исследования проводили при азеотропном составе мономерной смеси ( $f_{\text{стирол}} = 53\%$ ).

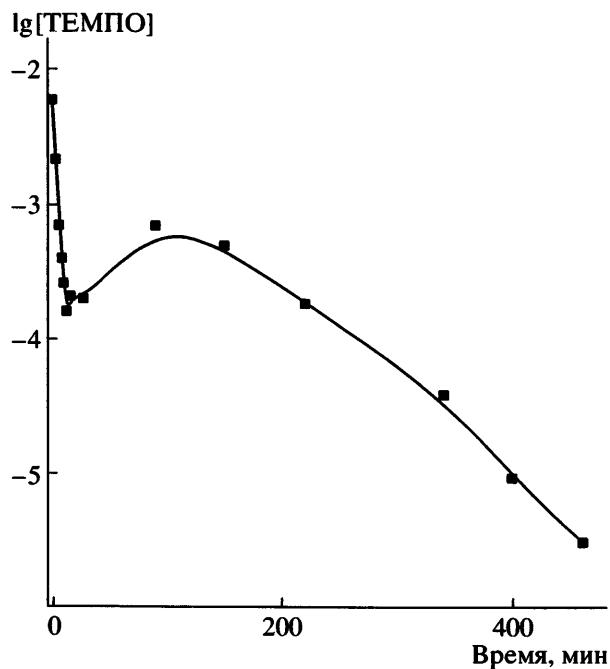


Рис. 3. Изменение концентрации ТЕМПО по ходу азеотропной сополимеризации стирола с МАН. [ТЕМПО] : [I] = 1.2 : 1, [ТЕМПО]<sub>0</sub> = 6 ммоль/л, 120°C.

Действительно, как видно из рис. 3, концентрация ТЕМПО быстро снижается по ходу сополимеризации. Следовательно, уменьшается скорость реакции обрыва радикалов роста с нитроксилами, и соответственно должна увеличиваться скорость сополимеризации уже на самых ранних конверсиях, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4).

ММ сополимера растет по ходу сополимеризации лишь на начальных конверсиях. Постоянное накопление "мертвых" цепей приводит к прекращению "живого" роста. Данный факт, равно как и нестационарность процесса, являются причинами формирования широкого ММР сополимера (таблица).

Таким образом, сополимеризация стирола с МАН под действием ТЕМПО протекает в нестационарных условиях с преобладанием необратимого ингибирования.

#### Сополимеризация стирола с АН в условиях обратимого ингибирования ТЕМПО в азеотропной смеси

В отличие от предыдущей системы относительная активность стирола и АН такова, что по

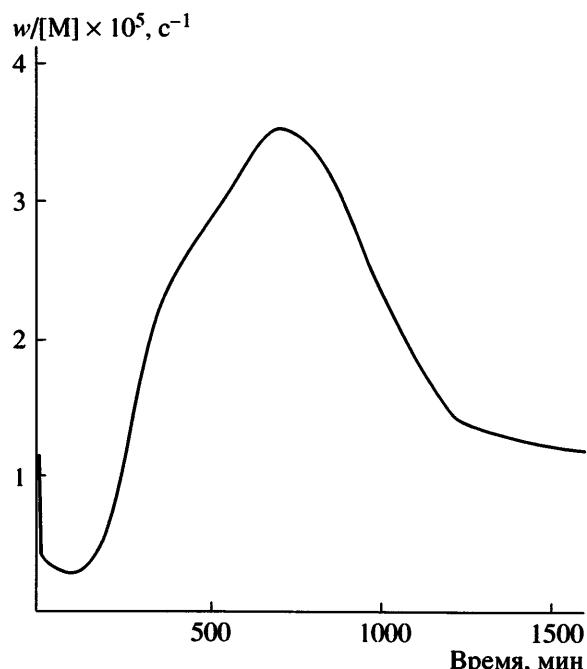


Рис. 4. Дифференциальная кинетическая кривая азеотропной сополимеризации стирола с МАН. [ТЕМПО] : [I] = 1.2 : 1, [ТЕМПО]<sub>0</sub> = 6 ммоль/л, 120°C.

ходу сополимеризации на конце растущих цепей находятся преимущественно стирольные радикалы, образующие "живые" аддукты. Этот факт делает возможным реализацию псевдоживого механизма.

Естественно, что такое предположение удобнее всего проверить в азеотропных условиях, когда состав сополимера совпадает с составом мономерной смеси. Рассчитанное согласно концевой модели роста ( $r_1 = 0.39$ ,  $r_2 = 0.06$  [8], где индекс 1 отвечает стиролу, а 2 – АН) азеотропное соотношение  $f_1 = 0.62$ ,  $f_2 = 0.38$  подтвердилось в эксперименте и при полимеризации в условиях

#### Молекулярно-массовые характеристики сополимера стирола с МАН, полученного в присутствии ТЕМПО

Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1.5	2.8	2.3
5.6	16	5.5
29	151	7.6
69	197	2.0
93	197	2.3

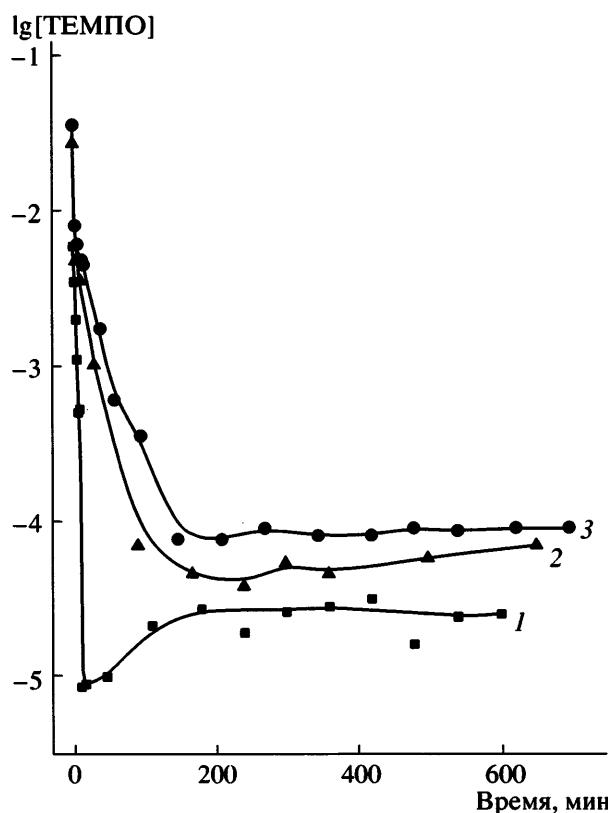


Рис. 5. Изменение концентрации ТЕМПО по ходу азеотропной сополимеризации стирола с АН.  $[\text{TEMPO}] : [I] = 1.2 : 1$ ,  $[\text{TEMPO}]_0 = 6$  (1), 27 (2) и 36 ммол/л (3), 120°C.

обратимого ингибирования нитроксилами<sup>6</sup>. При указанном соотношении мономеров состав сополимера стирола с АН, образующегося в присутствии ТЕМПО, не меняется во всей области конверсий. Ниже приведен состав сополимеров стирола с АН, полученных в присутствии ТЕМПО при азеотропном соотношении мономеров в смеси  $f_1 = 0.62$ ,  $f_2 = 0.38$ .

Конверсия, %	8.7	23	44	79	94
$F_2$ (эксп.)	0.378	0.385	0.380	0.370	0.376

Это обстоятельство значительно облегчает анализ кинетики сополимеризации и молекулярно-массовых характеристик сополимера, поскольку не требует введения дополнительных поправок

на изменение состава мономерной смеси и сополимера по ходу процесса.

Впервые азеотропная псевдоживая сополимеризация стирола с АН под действием ТЕМПО была описана Fukuda с сотрудниками в 1996 г. [15]. Авторы связывали возможность реализации псевдоживого механизма с облегчающим влиянием предконцевого звена стирола на распад аддукта АН–Т, поэтому, чтобы исключить образование первичных “мертвых” аддуктов АН–Т при инициировании, использовали в качестве инициатора ПС с концевой ТЕМПО-группой. Согласно нашим представлениям, азеотропная сополимеризация стирола с АН в присутствии ТЕМПО должна протекать по псевдоживому механизму независимо от влияния предконцевого звена и способа инициирования в силу существенного преобладания “живых” аддуктов стирол–Т над “спящими” АН–Т.

Действительно, сополимеризация стирола с АН в присутствии ТЕМПО, инициированная обычным инициатором (пероксидом бензоила), протекает по всем законам псевдоживого механизма.

Реакция происходит на фоне относительно высокой концентрации свободного ТЕМПО ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$  моль/л) (рис. 5). Начиная с определенного момента времени (150–200 мин), концентрация нитроксила перестает изменяться, т.е. система переходит в равновесное состояние (1), когда скорость распада аддуктов и скорость обратимого обрыва сравниваются. Путь системы к стационарному состоянию, так называемый “эффект самонаводки”, может быть различным. Он определяется начальными условиями и подробно рассмотрен в работе [16] для гомополимеризации стирола. Чем выше исходная концентрация ТЕМПО, тем больше его концентрация на стационарном участке.

После достижения системой равновесного состояния приведенная скорость сополимеризации почти не меняется (рис. 6). Видно, что в стационарной области, как мы и ожидали, приведенная скорость псевдоживой сополимеризации практически совпадает со скоростью гомополимеризации стирола в тех же условиях.

При одном и том же соотношении ТЕМПО : I приведенная скорость сополимеризации, как оказалось, практически не зависит от исходной кон-

<sup>6</sup> Заметим, что совпадение экспериментальных значений с рассчитанными для “классической” сополимеризации означает, что и в условиях псевдоживого процесса относительная активность сомономеров сохраняется. Так и должно быть, поскольку сохраняется радикальный механизм роста цепи.

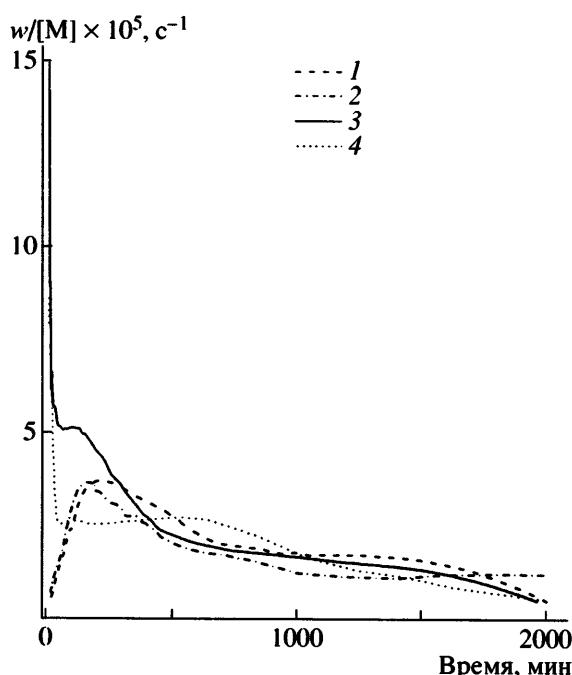


Рис. 6. Дифференциальные кинетические кривые азеотропной сополимеризации стирола с АН (1–3), а также гомополимеризации стирола (4).  $[TEMPO]_0 = 36$  (1), 27 (2) и 6 моль/л (3, 4),  $[TEMPO] : [I] = 1.2 : 1$ , 120°C.

центрации ТЕМПО. Это представляется естественным. С повышением начальной концентрации пероксида бензоила увеличивается число растущих цепей, т.е. скорость роста, а увеличение концентрации нитроксила приводит к возрастанию скорости обратимого обрыва. В результате общая скорость процесса изменяется незначительно. Таким образом, сополимеризация стирола с АН в присутствии ТЕМПО является реакцией нулевого порядка по числу растущих цепей, что хорошо известно для гомополимеризации стирола с нитроксилами [6].

Отвечающая кинетическим кривым (рис. 6) стационарная концентрация радикалов роста  $P^\cdot$ , рассчитанная по формуле  $w/[M] = k_p[P^\cdot]$  (в соответствии с концевой моделью  $k_p^{3\Phi} = 5300$  л/моль), составляет по порядку величины  $10^{-8}$  моль/л. Это на три–четыре порядка меньше концентрации свободного нитроксила. Такой избыток нитроксила при незначительном различии в константах скорости квадратичного и обратимого обрыва [7] делает вероятность необратимой гибели радикалов роста крайне малой по сравнению с их обратимым обрывом на нитроксилах.

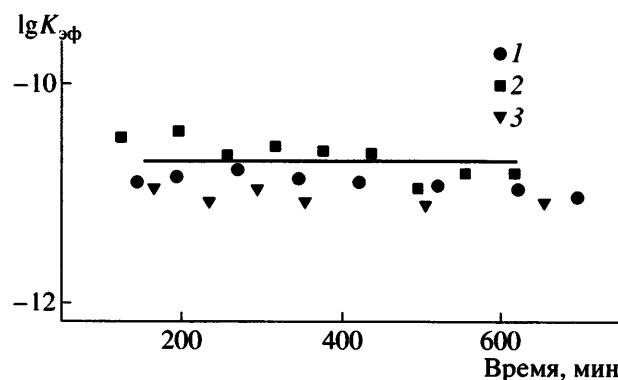


Рис. 7. Зависимость значения константы  $K_{3\Phi}$  псевдоживого равновесия от продолжительности азеотропной сополимеризации стирола с АН,  $[TEMPO]_0 = 36$  (1), 27 (2) и 6 моль/л (3), 120°C. Прямая – среднее значение  $K$  для гомополимеризации стирола с участием ТЕМПО при 120°C [6].

Знание равновесных концентраций макрорадикалов  $P^\cdot$  и ТЕМПО дает возможность определить константу псевдоживого равновесия (6). Ее значение  $(2.8 \pm 1.5) \times 10^{-11}$  моль/л типично для псевдоживых процессов и совпадает со средним значением  $K$  в псевдоживой полимеризации стирола (рис. 7).

Как и должно быть при полимеризации по псевдоживому механизму,  $M_n$  сополимера растет практически линейно до 70% конверсии (рис. 8). Коэффициент полидисперсности остается невысоким вплоть до предельных степеней превращения.

Чтобы найти значение константы скорости реакции ТЕМПО с радикалами роста (константы обратимого обрыва), мы воспользовались предложенным нами ранее [7] методом линеаризации кривых распределения макромолекул по длине цепи (рис. 9) в координатах уравнения

$$\ln P(M) = A - (k_T[T^\cdot]/k_p[M])(M/m_{3B}) = \\ = A - (1/L)(M/m_{3B}) \quad (8)$$

Здесь  $[M]$  – суммарная концентрация мономеров,  $M$  – молекулярная масса продукта,  $m_{3B}$  – эффективная молекулярная масса звена,  $L$  – величина ступеньки, на которую прирастает цепь сополимера за время ее “оживания”. Найденное значение  $k_T = (0.7 \pm 0.4) \times 10^7$  л/моль с по порядку величины близко к  $k_T = 1.6 \times 10^7$  для взаимодействия

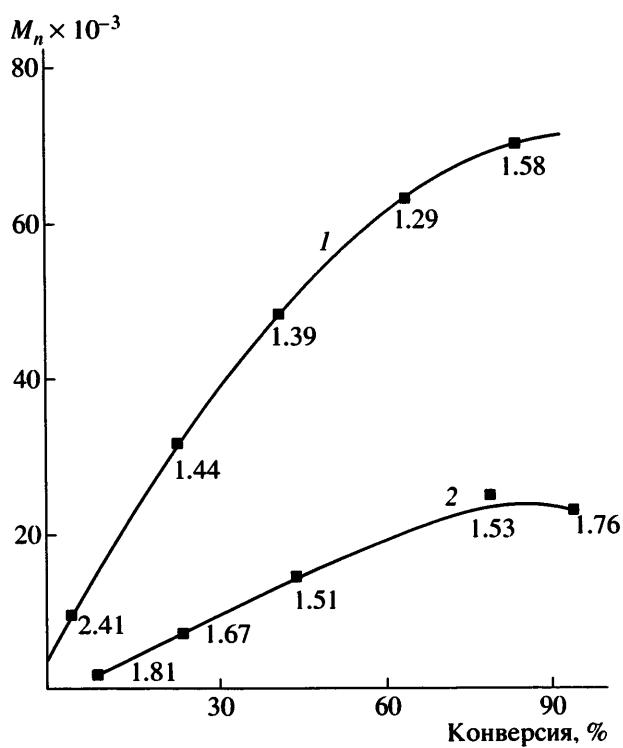


Рис. 8. Зависимость  $M_n$  сополимера стирола с АН азеотропного состава от конверсии.  $[TEMPO]_0 = 6$  (1) и 36 ммол/л (2), 120°C. Цифры у точек – значения  $M_w/M_n$ .

радикала стирола с ТЕМПО [7], что естественно, поскольку на конце растущих сополимерных радикалов находится преимущественно звено стирола. Зная константу равновесия и константу скорости обратимого обрыва, легко оценить константу скорости реинициирования  $k_d = Kk_T$ , которая равна  $2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Совокупность найденных констант позволяет понять характер ступенчатого псевдоживого роста цепи в системе стирол–АН–ТЕМПО. Макромолекулы “оживают” в среднем каждые 2 ч; за время “жизни” они присоединяют в зависимости от условий от нескольких десятков до двухсот звеньев; с увеличением  $[T]_0$  и конверсии длина ступеньки  $L$  уменьшается. К конверсии 60–70% макромолекулы успевают “ожить” до 5 раз.

Таким образом, все экспериментальные данные свидетельствуют о том, что сополимеризация в азеотропной системе стирол–АН–ТЕМПО подчиняется законам псевдоживых процессов обратимого ингибирования. Вместе с тем низкая реакционная способность аддуктов АН–Т приводит

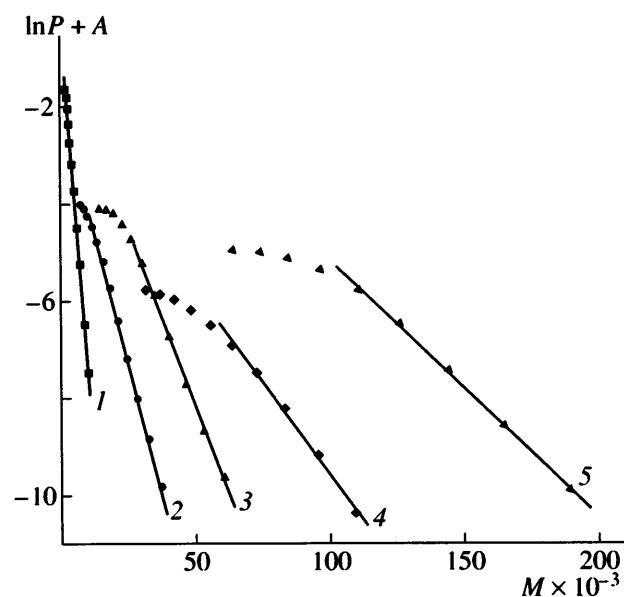


Рис. 9. Кривые распределения макромолекул по длине цепи в координатах уравнения (8). Сополимер получен азеотропной сополимеризацией стирола с АН, 120°C  $[TEMPO]_0 = 36$  (1–3) и 6 ммол/л (4, 5); конверсия 9 (1), 24 (2), 44 (3), 23 (4) и 65% (5).

к их постепенному накоплению к концу сополимеризации. Этот факт, а также наличие побочных реакций [6] вызывают некоторое снижение скорости сополимеризации (рис. 6) и уширение ММР сополимера на конверсиях, близких к предельным (рис. 8). Тем не менее, в основной области степеней превращения (до 70%) псевдоживой механизм позволяет осуществить контролируемый синтез азеотропных сополимеров стирола с АН.

#### Сополимеризация стирола с АН в присутствии ТЕМПО в широком интервале составов

Возможность псевдоживой сополимеризации с участием ТЕМПО определяется вероятностью образования “живых” аддуктов стирол–Т. Как следует из соотношения (3), эта вероятность будет достаточно велика даже в том случае, если уменьшить содержание стирола в смеси до 10–20%.

Оказалось, что сополимеризация стирола с АН в присутствии ТЕМПО протекает до глубоких конверсий в широком интервале составов (рис. 10), хотя ее скорость закономерно понижается с уменьшением доли стирола в исходной сме-

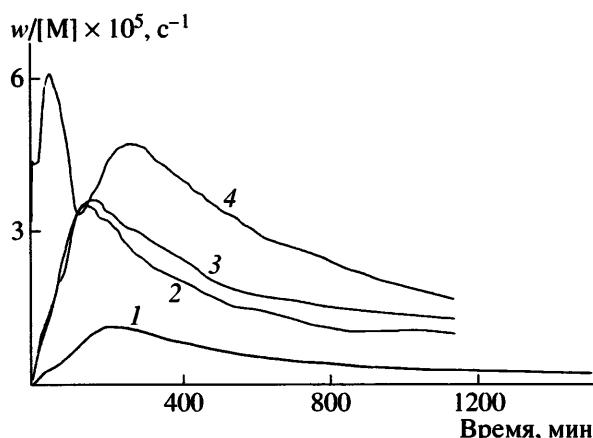


Рис. 10. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации стирола с АН,  $[\text{ТЕМПО}]_0 = 18 \text{ ммоль/л}, [\text{ТЕМПО}] : [\text{I}] = 1.2 : 1, 120^\circ\text{C}; f_{\text{стирол}} = 0.2 (1), 0.37 (2), 0.62 (\text{азеотроп}) (3) и 0.79 (4).$

си. Как и в случае азеотропного состава, во всех системах на кинетических кривых наблюдается стационарная область. В указанной области концентрация свободного ТЕМПО практически не зависит от состава мономерной смеси (рис. 11).

В качестве экспериментального критерия псевдоживого механизма сополимеризации на рис. 12 приведена зависимость константы псевдоживого равновесия от содержания стирола в мономерной смеси. Видно, что при  $f_{\text{стирол}} > 30\%$  константа равновесия практически не зависит от состава мономерной смеси и совпадает с величиной для гомополимеризации стирола, т.е. механизм сополимеризации является псевдоживым. Этого и следовало ожидать, так как основной вклад в процесс вносят “живые” аддукты стирол–Т. Вклад “спящих” аддуктов становится заметным лишь при содержании стирола в смеси  $f_{\text{стирол}} \leq 20\%$ .

Полученные нами результаты представляются важными по двум причинам. Во-первых, совпадение экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями еще раз подтвердило справедливость основных положений общей теории псевдоживой сополимеризации, сформулированной нами ранее [1, 6, 7]. Во-вторых, псевдоживой механизм сополимеризации стирола с АН в области составов, обогащенных АН, определяет возможность ее интересного синтетического применения. Расчет показывает, что в таких системах в начале реакции формируются короткие аддукты состава, близкого к 1 : 1. Далее по ходу реакции

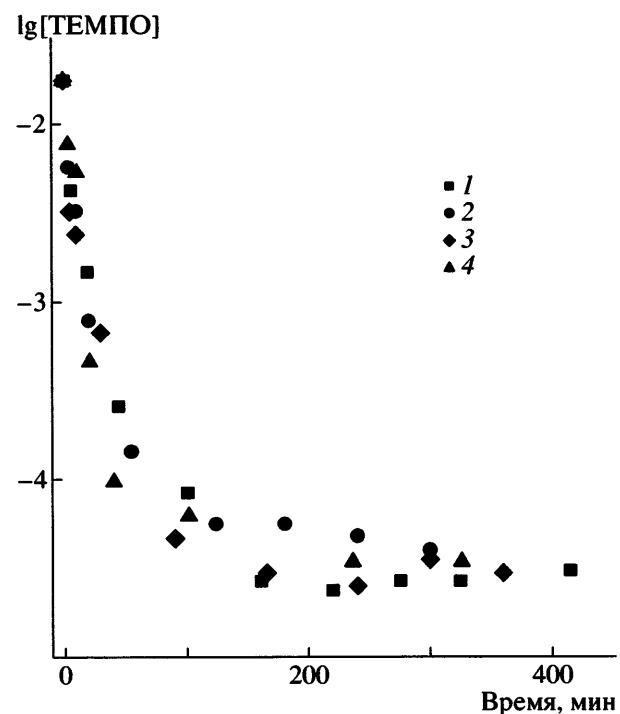


Рис. 11. Изменение концентрации ТЕМПО по ходу сополимеризации стирола с АН,  $[\text{ТЕМПО}] : [\text{I}] = 1.2 : 1, [\text{ТЕМПО}]_0 = 18 \text{ ммоль/л}, 120^\circ\text{C}; f_{\text{стирол}} = 0.2 (1), 0.37 (2), 0.62 (\text{азеотроп}) (3) и 0.79 (4).$

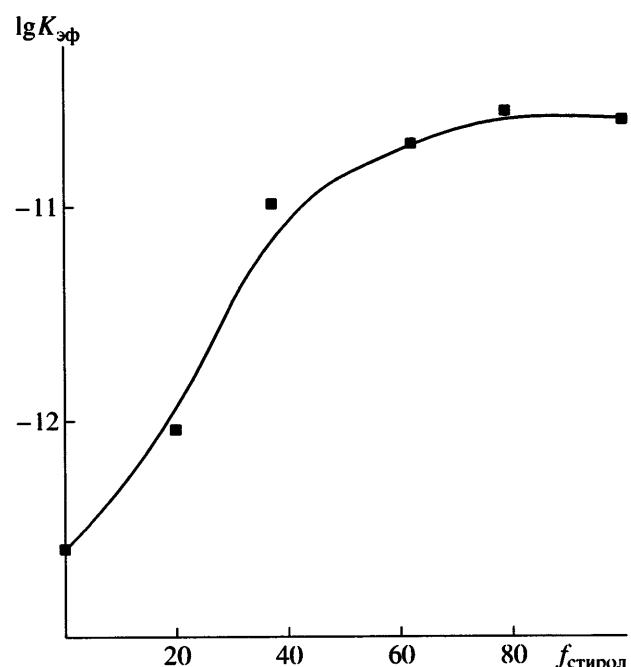


Рис. 12. Зависимость эффективной константы псевдоживого равновесия от содержания стирола в мономерной смеси при его сополимеризации с АН в присутствии ТЕМПО,  $120^\circ\text{C}$ .

происходит обеднение системы стиролом, и цепь присоединяет все большее количество звеньев АН. В конце цепи доля звеньев АН близка к 100%. Таким образом, к концу сополимеризации формируется градиентный сополимер, макромолекулы которого имеют плавное изменение состава от одного конца (с близким к чередующемуся распределением звеньев) к другому (обогащенному АН). Исследование подобного рода сополимеров, имеющих нетрадиционное строение, в настоящее время только начинается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaremski M.Yu., Platalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4365.
2. Yoshida E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 14. P. 2937.
3. Kazmaier P.M., Daimon K., Georges M.K., Hamer G.K., Veregin R.P.N. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2228.
4. Hawker C.J., Else E., Dao J., Volksen W., Russel T.P., Barklay G.G. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2686.
5. 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.
6. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
7. Заремский М.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 404.
8. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut. New York: Wiley, 1989.
9. Cavalcanti M.J., Pinto J.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. P. 1683.
10. Lin C.C., Chiu W.Y., Wang C.T. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 1203.
11. Zaitseva V.V., Zaitsev S.Yu., Zaitsev Yu.S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2551.
12. Burke A.L., Duever T.A., Penlidis A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 4. P. 1006.
13. Розанцев Е.Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Наука, 1970. С. 57.
14. Georges M.K., Listgovers N.A., Odell P.G., Hamer G.K., Quinlan M., Veregin R.P.N. // J. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 454.
15. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Shimizu Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 3050.
16. Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 389.

#### Mechanism of Free-Radical Copolymerization of Styrene with Acrylonitrile and Methacrylonitrile Mediated by 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy

**M. Yu. Zaremski, E. S. Garina, A. V. Platalova, and V. B. Golubev**

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

e-mail: zaremski@mail.ru

**Abstract**—By the example of styrene–acrylonitrile and styrene–methacrylonitrile systems having similar chemical natures, substantially different mechanisms of TEMPO-mediated copolymerization have been theoretically predicted and experimentally verified. Living adducts copolymer–TEMPO capable of thermal decomposition and polymerization reinitiation via the pseudoliving mechanism predominantly form in the first system. The reaction proceeds under the steady-state regime and is characterized by the living growth of  $M_n$  of the copolymer with conversion. In the second system, the probabilities of formation of living and dead macromolecules are similar. Therefore, the living growth of  $M_n$  of the copolymer ceases and the reaction passes to the conventional copolymerization regime.