

УДК 541(64+515):547.538.141

О ВЛИЯНИИ СПОНТАННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ НА ПСЕВДОЖИВУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

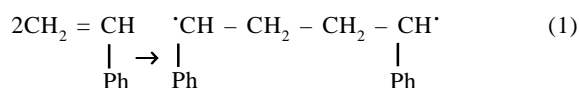
М. Ю. Заремский, Т. Ю. Баранова, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев

(кафедра высокомолекулярных соединений)

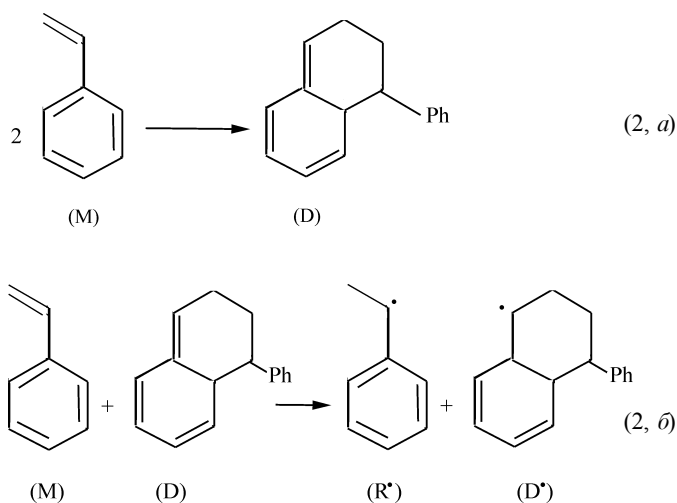
Изучена кинетика спонтанной полимеризации стирола калориметрическим методом при 120°. Порядок спонтанной полимеризации по концентрации мономера близок к 2,5, что отвечает механизму инициирования третьего порядка. Определена константа скорости спонтанного инициирования $k = (2-3) \cdot 10^{-10} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Установлено, что скорость полимеризации зависит от предыстории мономера.

Известно [1], что в присутствии нитроксидов радикальная полимеризация стирола протекает по псевдоживому механизму, что дает возможность осуществить контролируемый синтез полистирола с контролируемой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Для успешной реализации псевдоживого механизма необходимо проводить полимеризацию при высоких температурах (110–130°). В этом случае неизбежен учет влияния спонтанного инициирования стирола на кинетику и механизм процесса.

Первые исследования [2, 3] кинетики спонтанной полимеризации стирола (полимеризации в отсутствие какого-либо инициатора) свидетельствовали о втором порядке реакции спонтанного инициирования полимеризации по концентрации мономера. Согласно предложенному в [2] механизму, две молекулы стирола образуют бирадикал, и полимеризация протекает одновременно в оба конца:



Более поздние работы [4–7] поставили под сомнение бимолекулярный механизм инициирования. Принятый сегодня большинством ученых «механизм третьего порядка» [5] заключается в образовании аддукта Дильса–Альдера с последующей генерацией двух радикалов:



Образование аддукта D подтверждено экспериментально, тогда как реакция (2, б) является гипотетичной.

Однако до сих пор по вопросу о скорости спонтанного инициирования и, следовательно, о его вкладе в псевдоживую полимеризацию нет единого мнения [2, 8]. Цель нашей работы состояла в выяснении роли спонтанного инициирования в таких условиях, при которых обычно проводят псевдоживую полимеризацию стирола (120°, в массе в инертном растворителе – бензоле).

Экспериментальная часть

В работе использовали стирол разной степени очистки: марки «ч.» и особо чистый «Gold Label» (Aldrich). От ингибитора гидрохинона стирол «ч.» очищали многократным промыванием 3%-м раствором гидроксида натрия до полного обесцвечивания водного слоя. Затем промывали дистиллированной водой от остатка щелочи до нейтральной реакции промывных вод и сушили в течение нескольких суток над безводным хлористым кальцием. Мономер перегоняли под вакуумом в токе аргона ($n_D^{20} = 1,5461$). Стирол «Gold Label» очищали от катехола перегонкой в вакууме в токе аргона ($n_D^{20} = 1,5462$).

Бензол очищали перегонкой над натрием, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид (ТЕМПО) марки «Sigma» использовали без дополнительной очистки.

Непосредственно перед экспериментом мономер дополнительно очищали переконденсацией в ампулу в вакууме (остаточное давление ~0,003 мм рт. ст.), после чего ампулы отпаивали.

Исследование кинетики радикальной полимеризации осуществляли калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1А в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. В кинетических расчетах значение ΔH полимеризации принимали равным 16,5 ккал/моль. Контроль конверсии осуществляли гравиметрическим методом после лиофильного высушивания полимера в вакууме.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1307, работающем в трехсантиметровом диапазоне. Количество радикалов рассчитывали графическим интегрированием спектров ЭПР с последующим отнесением полученной величины к сигналу эталона (сахарный уголь). Скорость инициирования определяли из угла

Кинетические параметры спонтанного инициирования (125°)

$w_{\text{сп}}, 10^8$, моль/л·с	$k_{\text{сп}} 10^{10}$	Механизм инициирования	Ссылка
15	20 л/моль·с	второго порядка	[7]
14	2,1 л ² /моль ² ·с	третьего порядка	[7]
200	300 л/моль·с	третьего порядка	[9]
4*	(для реакции (2б))		[10]
70**			[11]
300**			[13]

* рассчитано из данных работы в предположении $k_0 = 10^8$ л/моль·с

** рассчитано из данных работы по величине индукционного периода при спонтанной полимеризации в присутствии ТЕМПО.

наклона начальной линейной зависимости расходования ТЕМПО во времени.

Результаты и обсуждение

Влияние предистории образца. Приводимые в научной литературе значения скорости $w_{\text{сп}}$ спонтанного инициирования стирола различаются на два порядка (таблица). Можно было предположить, что причина столь больших расхождений, связана со степенью очистки используемого стирола. Для проверки сделанного предположения были выбраны три образца: а) свежеперегнаный стирол марки «ч.»; б) свежеперегнаный стирол марки «Gold label»; в) стирол «ч.», простоявший несколько недель после перегонки при +5°.

Полученные результаты представлены на рис. 1. Видно, что независимо от марки стирола его предварительная очистка от ингибитора и последующая вакуумная перегонка непосредственно перед экспериментом приводят к одним и тем же результатам (кривые 1 и 2 на рис. 1 совпадают). Если до начала эксперимента стирол стоял в холодильнике в течение нескольких недель, начальная скорость полимеризации увеличивается на порядок (рис. 1, кривая 3). Вероятно, это связано с тем, что длительное

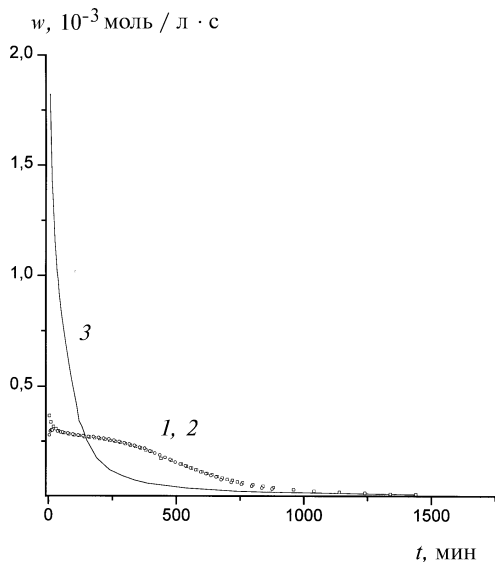


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации при 120° стирола: 1 – «ч.» свежеперегнаный, 2 – «Gold label» свежеперегнаный, 3 – «ч.»

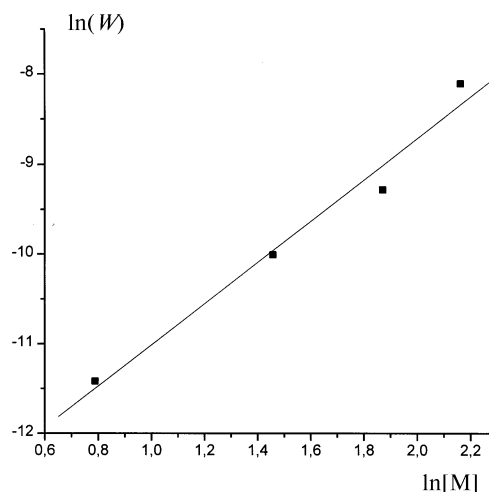


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации w (моль/л·с) стирола в бензоле от концентрации мономера (моль/л)

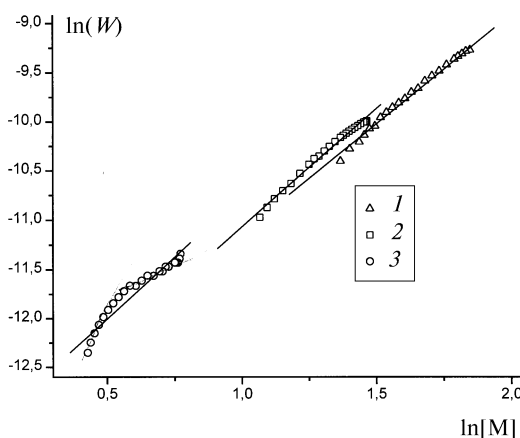


Рис. 3. Изменение скорости полимеризации w (моль/л·с) стирола по мере расхода мономера (моль/л), концентрация стирола (%): 1 – 75, 2 – 50, 3 – 25

хранение при 5° приводит к появлению в образце перекисных соединений, являющихся при 120° инициаторами радикальной полимеризации.

Порядок скорости спонтанной полимеризации по концентрации мономера. Определение порядка (n) скорости полимеризации по концентрации мономера проводили двумя методами: а) измерением начальной скорости полимеризации при варьировании мольной доли стирола в инертном растворителе бензоле (внешний порядок); б) из кинетического расчета изменения скорости полимеризации по ходу реакции, т.е. по мере расходования мономера (внутренний порядок).

Полученные результаты приведены на рис. 2, 3. Во всех изученных системах значение n близко к 2,5. Этот результат отвечает механизму инициирования третьего порядка – в условиях стационарности скорость полимеризации равна

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sqrt{\frac{w_{\text{сп}}}{k_0}}, \quad (3)$$

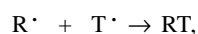
где M – мономер, и с учетом $w_{\text{сп}} = k_{\text{сп}}[M]^3$:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p (k_{\text{сп}})^{1/2}}{(k_o)^{1/2}} [M]^{5/2} \quad (4)$$

Скорость спонтанного иницирования. Для определения скорости спонтанного иницирования нами был использован метод, основанный на измерении расхода ингибитора при нагревании системы «стирол + ингибитор». В качестве ингибитора был взят стабильный радикал ТЕМПО. При нагревании стирола в присутствии ТЕМПО (Т) протекают следующие реакции:

1) спонтанное иницирование – реакция (2);

2) взаимодействие ТЕМПО с образовавшимися радикалами:



3) взаимодействие ТЕМПО с «аддуктом Майо» D



4) диссоциация образующихся аддуктов



Концентрацию ТЕМПО (10^{-4} – 10^{-5} М) выбирали таким образом, чтобы реакцией (6) можно было пренебречь (как было показано в [12], вклад этой реакции становится незаметным при концентрации ТЕМПО $< 0,02$ М) Время проведения эксперимента (5–10 мин) подбирали так, чтобы регенерация ТЕМПО в систему по реакции (7) была незначительной ($\tau_{1/2}$ диссоциации ~ 20 мин [1]). В этом случае скорость образования радикалов (2) и скорость расхода ингибитора (5) совпадают:

$$\frac{d([R\cdot] + [D\cdot])}{dt} = -\frac{d([T\cdot])}{dt} \quad (8)$$

На рис. 4 показано, что независимо от начальной концентрации ТЕМПО прямые, характеризующие изменение его концентрации в ходе реакции, имеют одинаковый наклон. Это означает, что ТЕМПО служит лишь индикатором образования радикалов $R\cdot$ и $D\cdot$ в системе. С учетом

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 99-03-33358)

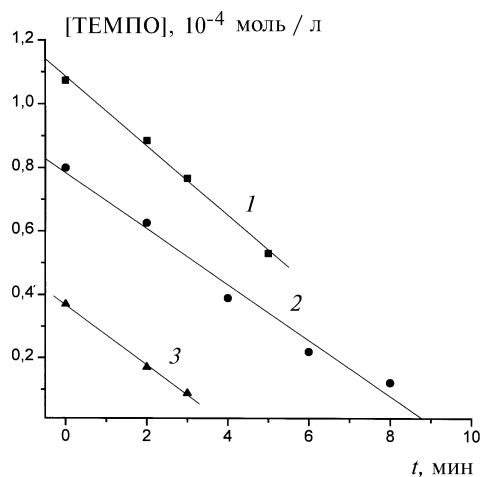


Рис. 4. Кинетические кривые расхода ингибитора (ТЕМПО) при нагревании со стиролом, 120, [ТЕМПО]: 1 – $1,1 \cdot 10^{-4}$, 2 – $8,0 \cdot 10^{-5}$, 3 – $3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л

того, что иницирование является реакцией третьего порядка:

$$w_{\text{сп}} = k_{\text{сп}}[M]^3, \quad (9)$$

константа спонтанного иницирования равна $k_{\text{сп}} = (2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ л²/моль²·с.

Влияние спонтанного иницирования на псевдоживую полимеризацию стирола в присутствии ТЕМПО. Определенная нами $k_{\text{сп}}$ в системе, содержащей 10^{-5} – 10^{-4} М ТЕМПО, оказалась близкой к значению, установленному ранее [7] в отсутствие нитроксила. Это означает, что ТЕМПО при такой концентрации, при которой обычно происходит псевдоживая полимеризация, на скорость спонтанного иницирования не влияет. В [12] было показано, что при более высоких концентрациях он способен увеличивать скорость зарождения цепей.

Сопоставляя значения скоростей спонтанного иницирования стирола $w_{\text{сп}} = 1,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с и иницирования псевдоживой полимеризации за счет распада алкоксиаминов $W = 5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с при обычной концентрации алкоксиамина ($5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), можно сделать вывод, что вклад спонтанного иницирования равен примерно 0,3–3,0%. Это означает, что спонтанное иницирование вносит заметный вклад в псевдоживой процесс лишь при концентрациях алкоксиаминов, меньших чем $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. Сер. С. 2001. **44**. С. 1689.
2. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1937. **59**. P. 241.
3. Schulz G.V., Dinglinger A., Husemann K. // Z. Physik. Chem., 1939. **43**. S. 385.
4. Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1953. **75**. P. 6136.
5. Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1968. **90**. P. 1289.
6. Hiatt R.R., Bartlett P.D. // J. Am. Chem. Soc. 1959. **81**. P. 1149.
7. Hui A.W., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. **16**. P. 749.
8. Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Odel P.G., Geoges M.K. // Chem. Lett. 1997. №6. P. 467.
9. Matyjaszewski K., Greszta D. // Macromolecules. 1996. **29**. P. 7661.
10. Fukuda T., Terauchi T. // Chem. Lett. 1996. № 4. P. 293.
11. Boutevin B., Bertin D. // Eur. Polymer J. 1999. **35**. P. 815.
12. Devonport W., Michalak L., Malmstrom E. // Macromolecules. 1997. **30**. P. 1929.