

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.
В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**Изучение радикальной полимеризации 4-винилбензойной
кислоты в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-
оксила.**

КУРСОВАЯ РАБОТА РАБОТА ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Студента 4XX группы
XXXXXX X.X.

Научный руководитель:
к.х.н. XXXXX X.X.

Москва 200X г.

Оглавление.

	Стр.
Введение.	3
1. Литературный обзор.	4
1.1. Общие представления о процессе живой радикальной сополимеризации.	4
1.2. Ионная полимеризация.	5
1.3. Псевдоживая полимеризация с помощью комплексов металлов переменной валентности (ATRP-полимеризация).	7
1.4. Метод обратимого ингибирования стабильными радикалами.	8
2. Экспериментальная часть.	12
2.1. Исходные вещества и их очистка.	12
2.2. Методы проведения сополимеризации.	14
2.2.1. Методика приготовления образцов.	14
2.2.2. Кинетические измерения.	14
2.3. Выделение продуктов полимеризации.	16
2.4. ЭПР –спектроскопия.	16
3. Обсуждение результатов.	17
3.1. Определение энтальпии полимеризации 4-винилбензойной кислоты при 120 ⁰ С.	17
3.2. Определение отношения $k_p/k_o^{1/2}$.	18
3.3. Полимеризация 4-винилбензойной кислоты по методу обратимого ингибирования.	19
Выводы.	29
Литература.	30

Введение.

В настоящее время в среде химиков-полимерщиков часто обсуждаются возможности получения макромолекул заданного состава и строения. Наряду с множеством других способов, использование метода обратимого ингибирования стабильными радикалами дает широкие возможности для синтеза различных полимеров, и их макромолекулярного дизайна. Однако, наряду с положительными моментами использования этого метода, он обладает одним существенным недостатком: круг полимеризуемых мономеров достаточно узок.

В природе и жизни человека очень большую роль играют высокомолекулярные соединения ионогенного характера, то есть полиэлектролиты – это и ДНК, и АТФ, все белки, также большинство производных липидов, а также широкий набор синтетических высокомолекулярных ПЭ. Однако полимеризация ионогенных мономеров всегда имеет какие-либо свои особенности для каждого мономера. Тем более это относится к методу обратимого ингибирования. Поэтому целью моей работы стало исследование кинетики полимеризации 4-винилбензойной кислоты в присутствии нитроксила ТЕМПО.

1. Литературный обзор.

1.1. Общие представления о процессе псевдоживой радикальной полимеризации.

В научной литературе широко обсуждаются проблемы, связанные с исследованием закономерностей псевдоживой радикальной полимеризации. Псевдоживая радикальная полимеризация может проводиться следующими способами: с использованием инициаторов, с использованием стабильных радикалов-ингибиторов наряду с обычным радикальным инициатором, с использованием комплексов переходных металлов переменной валентности в качестве агентов обратимого ингибирования, а также путем недавно открытого процесса RAFT полимеризации.

Однако для нас наибольший интерес представляет процесс псевдоживой полимеризации в присутствии стабильных радикалов – метод обратимого ингибирования.

Рассмотрим простейшую схему обратимого ингибирования



где I, M - молекулы инициатора и мономера, $[R\cdot]_p = (V_u/k_o)^{0.5}$

$[X\cdot]_p = [X\cdot]_o / (1 + K(V_u/k_o)^{0.5})$, где $K = k_x/k_{-x}$

В работе[1], посвященной гомополимеризации стирола в массе, было показано, что ключевую роль в процессе полимеризации в присутствии ТЕМПО играет реакция обратимого взаимодействия радикалов растущей полимерной цепи $R_p \cdot$ с радикалами ТЕМПО.

Был определен интервал значений K для полимеризации стирола: $K=(1,5-3) \cdot 10^{-11}$ моль/л при 120-125⁰ С. В ходе полимеризации скорость реакции резко изменялась (увеличивалась или уменьшалась в зависимости от начального соотношения ТЕМПО и перекиси бензоила (ПБ)) в первые 1-2 часа полимеризации и оставалась почти постоянной по истечении двух часов. Эти два периода полимеризации получили название нестационарного и стационарного соответственно. Кроме того, скорость реакции на стационарном участке уменьшалась при увеличении соотношения ТЕМПО/ПБ. На стационарном участке концентрация радикалов роста и радикалов ТЕМПО оставалась постоянной.

Рассмотрение этого стационарного участка полимеризации и сопоставление кинетических данных и данных измерения концентрации ТЕМПО методом ЭПР дает уникальную возможность определения важнейшей характеристики процесса обратимого ингибирования – константы распада аддукта RX . Интервал значений этой константы для полимеризации стирола: $K=(1,5-3) \cdot 10^{-11}$ моль/л при 120-125⁰[1].

1.2. Ионная полимеризация.

Впервые термин “живой процесс” был применен к ионной полимеризации в силу ряда особенностей этого процесса. В ходе ионной полимеризации активным центром, на котором происходит рост молекулы полимера, являются анион или катион – частицы несущие

нескомпенсированный заряд. Поэтому реакции гибели цепей так характерные для радикальной полимеризации (квадратичный обрыв, диспропорционирование и различные реакции передачи) в условиях живой ионной полимеризации имеют большую энергию активации и идут с низкой скоростью по сравнению с реакцией роста. Однако условия проведения ионной полимеризации (низкая температура около -80°C и абсолютно апротонная среда) накладывают несколько ограничений на круг полимеризуемых мономеров. Главным из них является отсутствие с молекуле мономера группировок, содержащих подвижный атом водорода. А это обычно и является главной характеристикой ионогенных мономеров.

Некоторое решение данной проблемы было найдено уже давно. Оно состоит в обратимой модификации мономеров таким образом, чтобы убрать из них подвижные протоны, а затем уже в полимере убрать использованную защиту. Такой путь вносит дополнительные сложности в, и так не простую, методику ионной полимеризации.

Классическим примером полимеризации ионогенных мономеров анионной полимеризацией с использованием защиты является работа [2], посвященная полимеризации производных стирола, содержащих карбоксильные группы. В этой работе проводилось изучение процессов полимеризации четырех различных мономеров: (4-винилфенил)уксусной кислоты, 3-(4-винилфенил)пропановой кислоты, 3-винилбензойной кислоты и 4-винилбензойной кислоты, с использованием защиты в виде бициклических ортоэфиров. Эта защита дает высокую устойчивость в условиях сильнощелочной среды при анионной полимеризации, и легко может быть удалена в мягких условиях при действии кислоты. Хочется отметить, что полимеризация защищенных уксусной кислоты и пропановой протекала довольно гладко (получались полимеры с ожидаемой ММ и

узким ММР), а при полимеризации защищенной метавинилбензойной кислоты реальные ММ были несколько выше расчетных, хотя ММР оставался узким (1,05-1,2) даже на 100%-ной конверсии. Совсем иная картина наблюдалась для паравинилбензойной кислоты: при использовании различных иницирующих систем (даже мекроинициаторов) полимеризация проходила с низким выходом (<43%), а получающийся продукт был нерастворим в метаноле (в отличие от других полимеров). Исследователи дают объяснение этого факта с помощью побочной реакции передачи активного центра (заряда) через ароматическое ядро на защитную группировку, с образованием анионбирадикала и последующей сшивки таких продуктов.

Кроме этого способа защиты также исследовалась полимеризация третбутил 4-винилбензоата [3], N-(4-винилбензол)-N-метилпиперазина [4] и 2-(4-винилфенил)-4,4-диметил-2-оксазолина [5,6], то есть с использованием в качестве защиты сложноэфирной и дизамещенной амидной групп.

1.3. Псевдоживая полимеризация с помощью комплексов металлов переменной валентности (ATRP-полимеризация).

Матиашевский с сотрудниками в своих работах [7,8,9], посвященных ATRP, подробно исследовал полимеризацию таких гидрофильных мономеров как 2-гидроксиэтил метакрилат и 2-(диметиламина) этил метакрилат в блоке или неводной среде. Что касается полимеризации карбоновых кислот методом ATRP, то до недавнего времени считалось, что эти мономеры в органической среде образуют нерастворимые

соединения с используемыми в качестве катализаторов металлами переменной валентности.

Тем не менее, удалось провести полимеризацию 4-винилбензойной кислоты по методу ATRP в водном растворе в виде ее соли (при pH=11) [10], с использованием различных инициаторов (алкилбромидов) и бромида меди I в качестве катализатора. Получающиеся полимеры имели ММ хорошо согласующиеся с расчетными и узкое ММР (~1,3). ММ полимеров росла линейно с конверсией. Также в этой же работе проводилось получение блок сополимера олигоэтиленоксидметакрилата и 4-винилбензойной кислоты. Общий выход составил около 90%. Исследованы свойства этого блок-сополимера в воде при разных pH (3-8). Показано, что в кислой среде (pH=3) блок поливинилбензойной кислоты образует гидрофобную кору мицелл, а полиолигоэтиленоксидметакрилат образует гидрофильные хвосты.

Таким образом метод ATRP-полимеризации позволяет получать полиэлектролиты с заданными свойствами макромолекул. Но, как известно, для дальнейшего использования полимеров, полученных таким путем, их надо тщательно очищать, так как они сильно окрашены комплексами металлов, что является недостатком.

1.4. Метод обратимого ингибирования стабильными радикалами.

Использование метода обратимого ингибирования для получения гидрофильных полимеров ионогенного строения относится, в основном, к полимеризации стиролсульфоукислоты. Псевдоживая радикальная полимеризация (и с помощью метода обратимого ингибирования и ATRP-

полимеризацией) стиролсульфокислоты хорошо изучена. Сам гомополимер стиролсульфокислоты является классическим полиэлектролитом, растворимым в воде даже при низких рН среды. Он является сильным поверхностно активным веществом.

В одной из работ [11], посвященных полимеризации стиролсульфокислоты по методу обратимого ингибирования, были получены блок-сополимеры стиролсульфокислоты с винилнафталином. Сначала получали блок стиролсульфокислоты (довольно высокой $M_w \sim 10^6$) при добавлении в качестве ускоряющей добавки камфора сульфокислоты, а затем использовали этот полимер в качестве макроинициатора при полимеризации винилнафталина. Полученные блок-сополимеры имели довольно широкое ММР (1,6) и содержали почти в четыре раза меньше винилнафталина чем стиролсульфокислоты. Кроме того, было проанализирована аномально высокая растворимость этих сополимеров в воде (до 5 г/л), и показано, что они образуют мицеллы с корой из винилнафталиновых остатков и короной из стиролсульфокислоты. Также был проанализирован спектр флюоресценции данного сополимера и показано, что он отличается от спектра обычного статистического сополимера аналогичного строения.

Более широкое исследование возможности применения метода обратимого ингибирования для получения ионогенных полимеров, в том числе и полиэлектролитов, содержится в работе великобританских ученых [12]. Она, в основном, посвящена получению блок сополимеров стиролсульфокислоты с различными ионогенными производными стирола: 4-винилбензоатом натрия, (4-винилбензил) триметиламмоний хлоридом, 4-(диметиламинометил) стиролом, 4-винилбензиловым спиртом и просто со стиролом, а также с 2-винилпиридином. Полимеризация проводилась в

среде этиленгликоль/вода=3/1 в присутствии ТЕПО и персульфата калия (1:1). Наиболее интересные результаты были получены при использовании винилбензоата натрия. Были получены блок-сополимеры с различной долей полистиролсульфоната и проанализированы их кислотно-основные свойства. Показано, что при уменьшении содержания в сополимере винилбензойной кислоты сужается область оттитровывания карбоксильной группы при титровании кислотой. Различными способами (рассеяния света, ЯМР C^{13} и ПМР) показано, что при $pH > 7,6$ молекулы блок-сополимера находятся в полностью диссоциированной форме, а в кислой среде образуют мицеллы, как и было, показано в предыдущих работах. Хочется обратить внимание на тот факт, что молекулярные массы полученных сополимеров непосредственно не определялись, а были вычислены из ММ исходного полимера стиролсульфоукислоты и данных состава сополимера.

Таким образом, можно сделать вывод, что псевдоживая радикальная полимеризация по методу обратимого ингибирования даже производных стирола, содержащих кислотные группы, исследована довольно слабо. Кроме того, просто радикальная полимеризация 4-винил бензойной кислоты, как таковой, никем не делалась. Для этого мономера нет никаких констант полимеризации.

Цель работы:

Полиэлектролиты имеют большое значение, а метод обратимого ингибирования дает широкие возможности макромолекулярного дизайна. Поэтому целью моей работы было изучение радикальной полимеризации 4-винилбензойной кислоты в присутствии ТЕМПО.

Глава 2. Экспериментальная часть.

2.1. Исходные вещества и их очистка.

2.1.1. 4-Винилбензойная кислота.

4-Винилбензойная кислота марки “Aldrich” и использовалась без очистки.

2.1.2. Перекись бензоила.

Перекись бензоила, используемую в качестве инициатора, перекристаллизовывали из этилового спирта. Затем сушили в вакууме до постоянного веса ($T_{пл.}=108^{\circ}\text{C}$ [20]). Перекись бензоила хранили в холодильнике без доступа света.

2.1.3. 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил.

ТЕМПО марки “Sigma”, используемый в качестве ингибитора, использовали готовый и очищенный.

2.1.4. 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил.

4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил марки “Sigma” и использовался в качестве водорастворимого ингибитора без предварительной очистки.

2.1.5. 4,4-азо-бис-4-циановалериановая кислота.

4,4-азо-бис-4-циановалериановая кислота марки “Sigma” и использовалась без предварительной очистки.

2.1.6. Персульфат аммония.

Персульфат аммония марки “Aldrich” и использовался без предварительной очистки.

2.1.7. Гидроксид натрия.

Гидроксид натрия марки “Aldrich” и использовался без предварительной очистки.

2.1.8. 1,4-диоксан.

Использовался в качестве растворителя при проведении полимеризации. Для очистки от воды и перекисей перегонялся несколько раз над натрием (температура кипения 100-101 °С).

2.1.9. Формамид.

Использовался в качестве растворителя при проведении полимеризации. Очищался перегонкой в вакууме при давлении 20 мм рт. ст. и температуре 124 °С.

2.1.10. Вода.

Использовался бидистиллят.

2.1.11. Стирол.

После очистки от ингибитора промывкой 3%-ным раствором гидроксида калия перегонялся в вакууме при давлении 16 мм рт. ст. и температуре 29 °С. Непосредственно перед использованием его дополнительно переконденсировали в вакууме.

2.2. Методы проведения сополимеризации.

2.2.1. Методика приготовления образцов.

Дозированные количества мономеров помещали в стеклянные ампулы и присоединяли к вакуумной установке. Вакуумирование проводили до остаточного давления 0.003 тор, после чего ампулы отпаивались от установки.

2.2.2. Кинетические измерения.

Исследование кинетики радикальной полимеризации проводили калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения (dQ/dt) при температурах 120 и 80°C. Интегрирование калориметрических кривых проводили методом Симпсона. В рабочую ячейку помещали ампулу с исследуемой смесью, в компенсационную ячейку сравнения - ампулу с приблизительно равным количеством уже запolyмеризовавшегося мономера.

На основании калориметрических кривых рассчитывали кинетические параметры полимеризации. Степень превращения в любой момент времени q_i пропорциональна количеству тепла, выделившемуся в реакционной системе, т.е. пропорциональна площади под кривой S_i :

$$\underline{q_i = \frac{S_i \cdot l \cdot M}{Q \cdot m \cdot V}}, \text{ где} \quad (2.1)$$

l - константа прибора, Дж/(мм·с); M - молекулярная масса мономера, г/моль; V - скорость движения ленты, мм/с; m - масса образца, г; Q - теплота реакции, Дж/моль.

Скорость полимеризации пропорциональна скорости тепловыделения:

$$\underline{W = \frac{l \cdot h \cdot p_M}{Q \cdot m \cdot B}}, \text{ где} \quad (2.2)$$

B - коэффициент, учитывающий контракцию полимеризационной системы:

$$B(q) = [q/p_{II} + (1-q)/p_M] \cdot p_M; \text{ где} \quad (2.3)$$

h - отклонение пера самописца от нулевой линии, мм; и p_{II} плотности мономера и полимера, соответственно, г/см³.

Текущая концентрация мономера равна:

$$[M] = p_M(1-q)/(B \cdot [M]) \quad (2.4)$$

Для расчетов использовали истинное значение h с учетом константы времени прибора (время инерции прибора) τ .

$$h=h_0+\tau(dh/dt), \text{ мм.} \quad (2.5)$$

Расчеты производились на ЭВМ, контроль осуществляли гравиметрическим методом.

2.3. Выделение продуктов полимеризации.

Выделение олигомерных и высокомолекулярных продуктов полимеризации производили методом осаждения из раствора в формамиде в избыток смеси эфир/этанол=1/1. После коагуляции и центрифугования осадка его растворяли в смеси воды и диоксана. Образовавшийся раствор замораживали при температуре жидкого азота и высушивали в вакууме до постоянного веса.

2.4. ЭПР –спектроскопия.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1307, работающем в трисантиметровом диапазоне. Количество радикалов рассчитывали двойным интегрированием спектра с помощью специальной номограммы с последующим отнесением полученной величины к величине сигнала эталона (ион Mn^{2+} в решетке MgO).

3. Результаты и их обсуждение.

Винилбензойная кислота – это мономер, радикальная полимеризация (даже обычная) которого никем не изучалась. Для него не известно никаких констант полимеризации. Поэтому прежде всего было необходимо определить его теплоту полимеризации и константу роста.

3.1. Определение стандартной энтальпии полимеризации 4-винилбензойной кислоты при 120⁰С.

Прежде всего знать теплоту полимеризации ВБК было нужно, чтобы затем изучать кинетику полимеризации с помощью метода изотермической калориметрии.

Стандартная методика определения теплового эффекта полимеризации заключается в том, что в калориметре при постоянной температуре определяется суммарное количество тепла выделившегося при полимеризации того или иного образца. Затем каким-либо независимым методом (например гравиметрически) определяется конверсия в этом образце. Тогда тепловой эффект полимеризации равен отношению количество выделившегося тепла к количеству прореагировавшего мономера. Данные определения теплового эффекта полимеризации 4-винилбензойной кислоты представлены в таблице.

Таким образом, среднее значение составляет $\Delta H_{\text{пол}} = 18,1 \pm 0,5$ Ккал/моль. Тогда как для стирола при той же температуре составляет 16,5 Ккал/моль. Из этого можно сделать вывод о том, что 4-винилбензойная кислота менее активный мономер, чем стирол. Это хорошо объясняется влиянием карбоксильной группы, находящейся в пара-положении, на

стабильность радикала роста. Карбоксильная группа является сильным электроноакцепторным заместителем (-I и -M эффекты) и сильно дестабилизирует радикал.

Таблица 1. Расчет стандартной энтальпии полимеризации 4-винилбензойной кислоты при 120⁰С.

Шифр	Система	Q, кал	q, %	$\Delta H_{пол.}$, Ккал/моль
ВБКд1	17%-ный раствор в формамиде [ТЕМПО]=0,0292 М, [ПБ]=0,0292 М	4,648	88,5	18,8
ВБКд3	17%-ный раствор в формамиде [ТЕМПО]=0,0292 М, [ПБ]=0,0292 М	4,25	89,7	18,0
ВБКд4	17%-ный раствор в формамиде [ТЕМПО]=0,0292 М, [ПБ]=0,0324 М	4,13	89,1	17,5
ВБКд5	17%-ный раствор в формамиде [ТЕМПО]=0,0292 М, [ПБ]=0,03646 М	4,12	93,2	18,0

3.2. Определение отношения $k_p/k_o^{1/2}$.

Согласно схеме Майо-Льюиса с применением принципа стационарности, когда скорость инициирования равна скорости обрыва (квадратичного), выражение для приведенной скорости выглядит следующим образом

$$W/[M]=k_p/k_o^{1/2} * (2f*k_{и}[I])^{1/2}$$

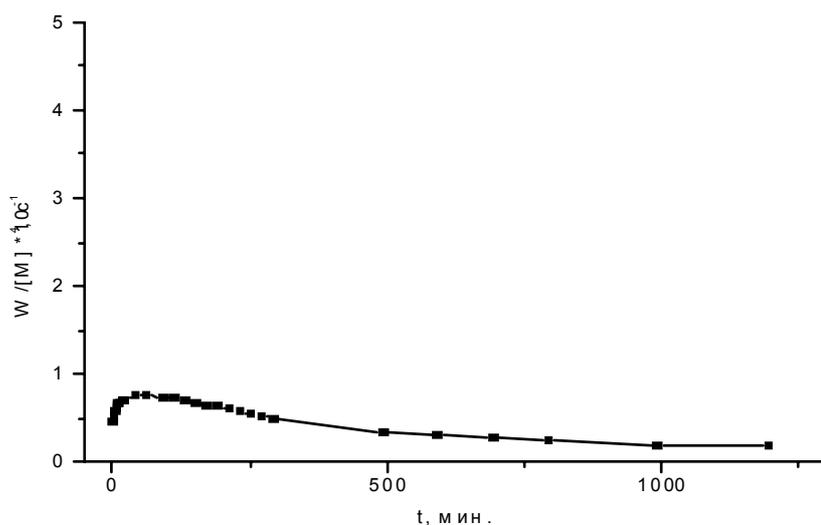


Рисунок 1. Кинетика полимеризации 4-винилбензойной кислоты в 14,8%-ном растворе в формамиде при 60⁰С и [ПБ]=3,5*10⁻².

Для перекиси бензоила $k_{и}$ при 60⁰С составляет 5,09*10⁻⁶ с⁻¹.

Тогда, используя выражение

$$k_p/k_o^{1/2}=W/[M] * (2f*k_{и}[I])^{-1/2}$$

из экспериментальных данных по скорости полимеризации на начальных конверсиях можно вычислить $k_p/k_o^{1/2}=0,145\pm 0,002$. А если принять, что для 4-винилбензойной кислоты k_o не сильно отличается от таковой для стирола ($k_o=6,32*10^7$ л/моль*с), то $k_p=1153$ л/моль*с. Тогда как для стирола при 60⁰С $k_p=187$ л/моль*с, т. е. в шесть раз меньше.

3.3. Полимеризация 4-винилбензойной кислоты по методу обратимого ингибирования.

Прежде всего необходимо было подобрать соответствующий растворитель для проведения полимеризации.

3.1.1. Полимеризация ВБК в диоксане.

Ранее в нашей лаборатории уже проводилась попытка обычной радикальной полимеризации ВБК в диоксане. Поэтому первоначально мы остановились именно на нем.

Полимеризация проводилась в 17%-ном по массе (или 1,4 молярном) растворе ВБК. Первоначально был проведен предварительный эксперимент с целью подбора оптимального соотношения инициатор/ингибитор. Для этого были приготовлены растворы, содержащие 0,01 М ДАК (динитрил азо-изомасляной кислоты) и 0,008 М; 0,012 М; 0,015 М ТЕМПО. Это соответствовало соотношениям ДАК:ТЕМПО 1:0,8; 1:1,2; 1:1,5 соответственно. В составе с избытком инициатора после суток получился белый, твердый, не растворимый в диоксане полимер (либо высокомолекулярный, либо сшитый). В двух других составах получились желтые вязкие растворы, причем в избытке ингибитора раствор был менее вязким чем для соотношения 1:1,2.

Дальнейшее изучение полимеризации проводилось для соотношения ДАК:ТЕМПО=1:1,2. Была изучена кинетика полимеризации и изменение концентрации ТЕМПО на начальном периоде.

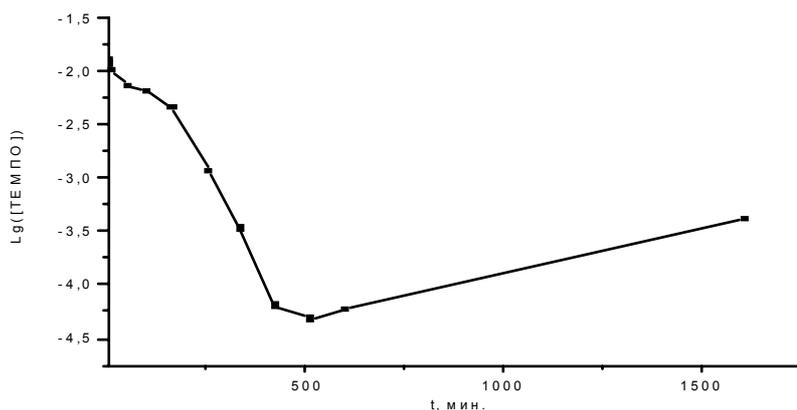


Рисунок 2. Изменение концентрации ТЕМПО при полимеризации 17%-ного раствора ВБК в диоксане в прсктствии $[ДАК]=0,01$ М и $[ТЕМПО]=0.012$ М.

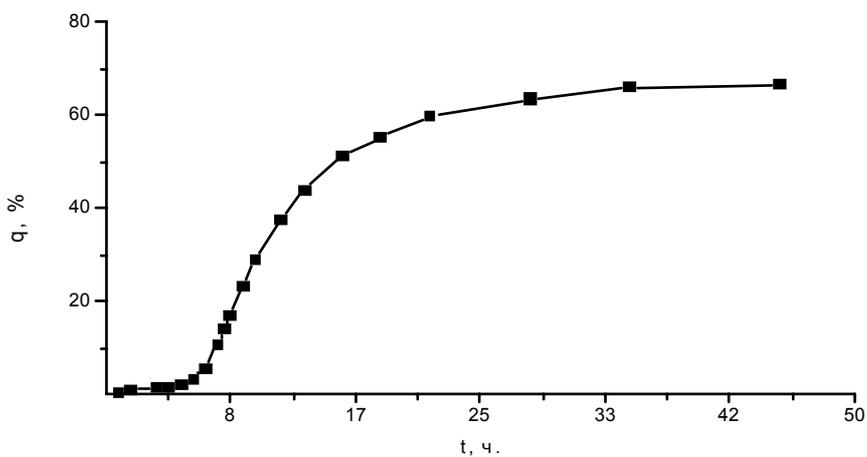
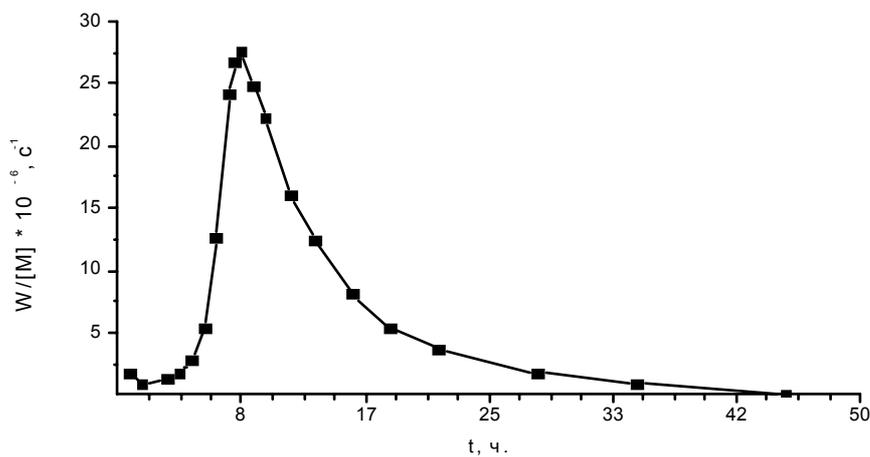


Рисунок 3. Кинетика полимеризации 17%-ного раствора ВБК в диоксане в прсктствии $[ДАК]=0,01$ М и $[ТЕМПО]=0.012$ М.

На графике зависимости приведенной скорости от времени видно, что реакция имеет некоторый индукционный период, связанный, по-видимому, с выходом системы в состояние эквимольности по радикалам роста и ингибитора, характерное для метода обратимого ингибирования. По прошествии этого периода наблюдается резкое увеличение скорости полимеризации (максимально $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) и последующий спад. При этом предельная конверсия 65% достигается уже через 40 часов после начала полимеризации.

Изменение концентрации ТЕМПО имеет минимум после 6 часов, что отвечает максимуму скорости полимеризации. Затем концентрация ТЕМПО снова увеличивается почти на 0,75 порядка, а скорость полимеризации при этом уменьшается. Это, по-видимому, связано тем, что в случае ВБК, как и в случае стирола, имеют место побочные процессы, приводящие к гибели активных радикалов роста и высвобождению ТЕМПО.

Однако, в ампуле калориметрического образца происходило образование гетерофазной системы, т.е. образовывался осадок полимера. Нам удалось выделить растворимую в диоксане часть полимера и охарактеризовать. Гель проникающая хроматография показала, что полимер имеет две моды. Первая, отвечающая полимеру с $M_w=199600$, $M_n=148900$ и $M_w/M_n=1,34$, намного меньше второй с $M_w=2790$, $M_n=1270$ и $M_w/M_n=2,19$, пик которой был не симметричным (имел длинный низкомолекулярный хвост).

Нерастворимую в диоксане часть полимера выделить не удалось.

Таким образом полимеризация ВБК в диоксане по каким-то причинам проходит не совсем гладко, и нам пришлось искать новый растворитель.

3.3.2. Изучение полимеризации 4-винилбензоата натрия в воде.

Так как имеются данные об успешной полимеризации стиролсульфо кислоты в виде соли в смеси этиленгликоля и воды и сополимеризации ее с ВБК, то нами была предпринята попытка полимеризации 4-винилбензоата натрия в воде. Для этого первоначально был приготовлен раствор, содержащий $[\text{NaOH}] = 1 \text{ M}$, $[\text{ВБК}] = 0,833 \text{ M}$, $[\text{АБЦ}] = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ТЕМПО-4-ОН}] = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Где АБЦ – это 4,4-азо-бис-(4-циановалериановая кислота), ТЕМПО-4-ОН – это 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил.

На кинетической кривой зависимости приведенной скорости полимеризации от времени имеется начальный нестационарный участок, соответствующий примерно 7 % конверсии, после которого скорость полимеризации становится постоянной $\sim 7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

При этом полимеризация протекала на фоне очень высокой концентрации ТЕМПО ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). Этот факт может объясняться тем, что аддукт ВБК с ТЕМПО-4-ОН имеет гораздо более высокое значение константы распада.

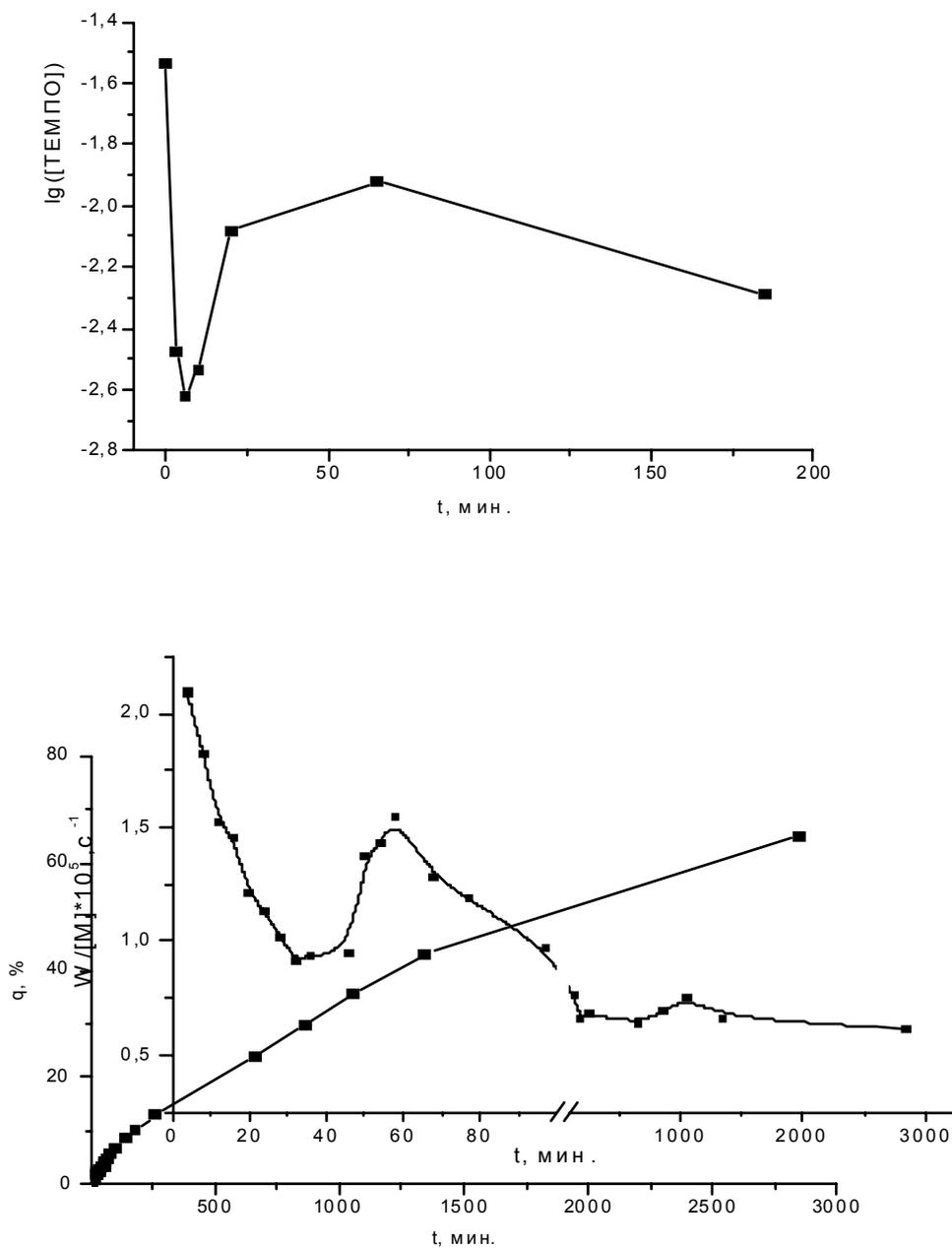


Рисунок 3. Изменение концентрации ТЕМПО-4-ОН в водном растворе 4-винилбензоата натрия при 120°C и $[\text{NaOH}] = 1 \text{ M}$, $[\text{ВБК}] = 0,833 \text{ M}$, $[\text{АБЦ}] = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ТЕМПО-4-ОН}] = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Рисунок 4. Кинетика полимеризации 4-винилбензоата натрия в водном растворе при 120⁰С и [NaOH]=1 М, [ВБК]=0,833 М, [АБЦ]=2,92*10⁻³ М, [ТЕМПО-4-ОН]=2,92*10⁻³ М.

Так как полимеризация проводилась в разбавленных растворах объемом около 0,2 мл, то тепловыделение было тоже довольно маленьким, в пределах ошибки измерения. Не спасло ситуацию и изменение соотношения инициатор-ингибитор в пользу первого. В Системах с соотношением АБЦ:ТЕМПО-4-ОН 1:0,8 и 1:0,6 скорость полимеризации также оставалась довольно низкой.

На основании этих данных, а также того, что из водного раствора трудно выделять полимер, было принято решение о продолжении поисков хорошего растворителя.

3.3.3. Полимеризация 4-винилбензойной кислоты в формамиде.

Предварительный опыт по полимеризации полимеризации ВБК в формамиде дал хорошие результаты. Поэтому этот растворитель был использован в качестве основного.

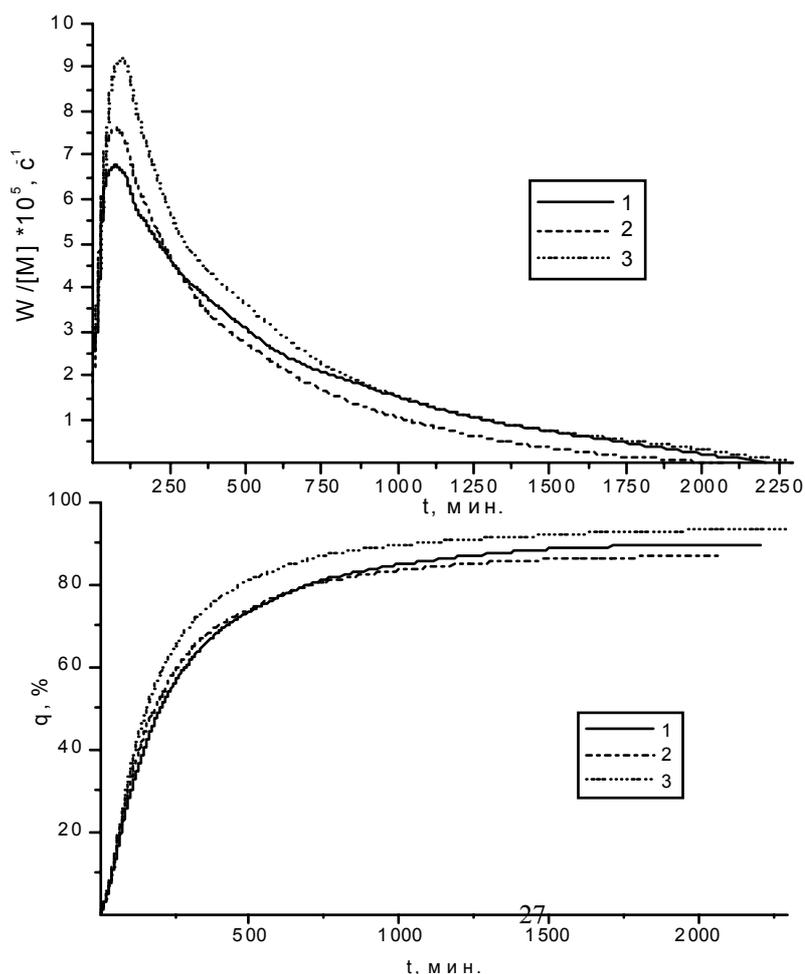


Рисунок 5. Кинетика полимеризации 4-винилбензойной кислоты в 14,8%-ном растворе в формамиде при 120⁰С и [ТЕМПО]=0,0292 М и 1) [ПБ]=0,0292 М; 2) [ПБ]=0,0324 М; 3) [ПБ]=0,0365 М.

Были приготовлены образцы с концентрацией ВБК 14,8 массовых % или 1,1 моль/л с [ТЕМПО]=0,0292 М и различной концентрацией инициатора [ПБ]=0,0292 М; 0,0324 М; 0,0365 М, что соответствовало соотношению [ПБ]:[ТЕМПО]=1:1; 1:0,9; 1:0,8 соответственно. Кинетические кривые во всех трех случаях очень похожи. На графиках зависимости приведенной скорости от времени для всех трех составов имеется начальный участок увеличения скорости полимеризации, причем максимум скорости тем больше, чем больше в системе концентрация инициатора, что закономерно. Однако после прохождения через максимум скорость полимеризации не становится постоянной а продолжает уменьшаться во всех трех системах (вплоть до нуля). При этом не получается 100%-ной конверсии, полимеризация останавливается на ~90%. То есть можно сказать, что полимеризация идет по затухающему механизму.

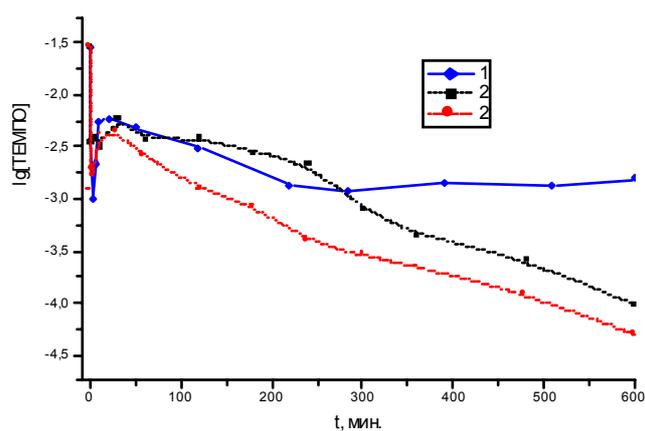


Рисунок 6. Изменение концентрации ТЕМПО при полимеризации 4-винилбензойной кислоты в 14,8%-ном растворе в формамиде при 120⁰С и [ТЕМПО]=0,0292 М и 1) [ПБ]=0,0292 М; 2) [ПБ]=0,0324 М; 3) [ПБ]=0,0365

М.

Интересно сравнить кинетические данные с данными измерения концентрации ТЕМПО, полученными методом ЭПР.

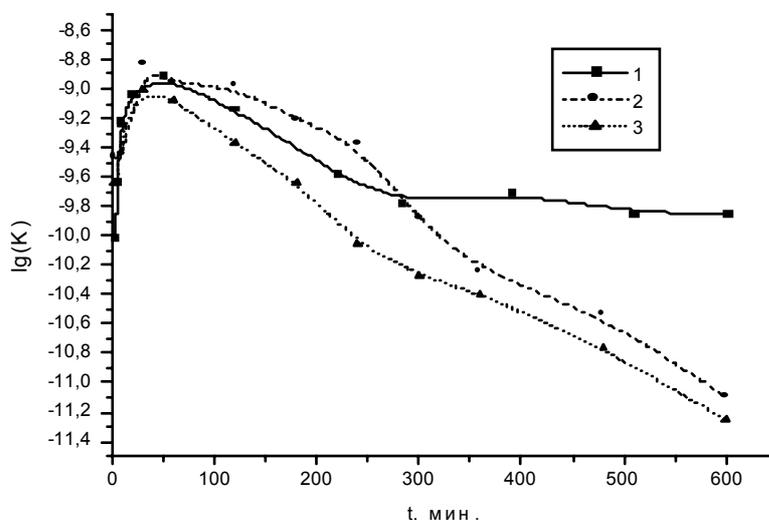
Начальный всплеск скорости полимеризации, связанный с распадом инициатора (при 120⁰С это несколько минут), сопровождается уменьшением концентрации ТЕМПО с достижением минимума после примерно 10 минут после начала полимеризации. В этот период концентрация радикалов ТЕМПО мала, а концентрация радикалов роста велика, и это приводит к увеличению доли квадратичного обрыва и высвобождению ТЕМПО. Поэтому после 10-15 минут концентрация ТЕМПО немного увеличивается. При полимеризации стирола в массе по методу обратимого тнгибирования после определенного периода концентрация ТЕМПО становится постоянной ($\sim 10^{-5}$ М). А при полимеризации ВБК в формамиде она уменьшается, причем, в системах 2 и 3 довольно сильно и даже после 10 часов. Также следует напомнить, что на этом периоде происходит и уменьшение приведенной скорости полимеризации (через 10 часов приведенная скорость полимеризации составляет уже меньше половины от максимальной во всех системах). Данный факт довольно трудно объяснить с точки зрения обычных представлений о псевдоживой радикальной полимеризации. На данный момент рабочей гипотезой является предположение о разрушении ТЕМПО из-за побочных реакций, например, как в случае метилметакрилата диспропорционированием.

Из данных калориметрии и ЭПР, как уже отмечалось можно рассчитать константу равновесия распада аддукта поливинилбензойной кислоты с ТЕМПО.

$$K = [R^*] \cdot [T^*] / [RT] = (W / [M] / k_p) \cdot [T^*] / [RT]$$

Так как стационарная концентрация ТЕМПО мала по сравнению с начальной, то $[RT]=[T]_0-[T]_{ст.} \approx [T]_0$.

Также необходимо знать константу роста 4-винилбензойной кислоты при 120⁰С. Нами уже был получен результат, что при 60⁰С k_p ВБК в 6 раз больше, чем у стирола. k_p стирола при 120⁰С в зависимости от метода определения и растворителя колеблется от 1370 до 1750 л/моль*с. Тогда



приблизительное значение k_p ВБК при 120⁰С составит ~9000 л/моль*с. Это значение и использовалось нами для дальнейших расчетов.

Рисунок 7. Зависимость константы обратимого ингибирования радикалами ТЕМПО от времени, вычисленная по уравнению $K=[R^*][T^*]/[RT]=(W/[M]/k_p)[T^*]/[RT]$ при полимеризации 4-винилбензойной кислоты в 14,8%-ном растворе в формамиде при 120⁰С и $[ТЕМПО]=0,0292$ М и 1) $[ПБ]=0,0292$ М; 2) $[ПБ]=0,0324$ М; 3) $[ПБ]=0,0365$ М.

Как видно из рисунка значение константы обратимого ингибирования изменяется симбатно концентрации ТЕМПО. Для состава с соотношением ПБ:ТЕМПО 1:1 через некоторое время, после выхода системы на стационар,

константа обратимого ингибирования принимает значение $1,4 \cdot 10^{-10}$ моль/л. А для составов с избытком ПБ значение константы даже после 10 часов продолжает уменьшаться. Для 10 часов это значение составляет $\sim 10^{-11}$ моль/л.

Так как полимеризация 4-винилбензойной кислоты проводилась впервые, то довольно сложно интерпретировать полученные результаты. Однако уже сейчас можно сказать, что уменьшение скорости полимеризации со временем связано с гибелью активных центров в ходе каких либо неконтролируемых процессов. И уменьшение концентрации ТЕМПО также связано с побочными процессами. Например, диспропорционированием, как в случае ММА.

Выводы:

- 1) Впервые проведена радикальная полимеризация 4-винилбензойной кислоты.**
- 2) Определена энтальпия полимеризации 4-винилбензойной кислоты при 120⁰С.**
- 3) Исследована зависимость скорости полимеризации и концентрации ТЕМПО по ходу полимеризации в условиях обратимого ингибирования стабильным радикалом.**

Список литературы:

1. Creutz S., Teyssie P., Jerome R.// *Mocromolecules*, 1997, 30, 6-9.
2. Takashi Ishizone, Katsuhiko Okamoto, Akira Hirao, Seiichi Nakahama// *Macromolecules* 1999, 32, 1453-1462.
3. Ishizone T., Hirao A., Nakahama S., *Mocromolecules*, 1989, 22, 2895.
4. Ishizone T., Hirao A., Nakahama S., *Mocromol. Chem. Phys.*, 1994, 195, 3173.
5. Ishino Y., Hirao A., Nakahama S., *Mocromolecules*, 1986, 19, 2307
6. Hirao A., Ishino Y., Nakahama S., *Mocromolecules*, 1988, 21, 561.
7. Zhang X., Xia J.H., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 1998, 31, 5167.
8. Zhang X., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 1999, 32, 1763.
9. Xia J.H., Zhang X., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 1999, 32, 3531.
10. X.-S. Wang, R.A. Jakson, S.P. Armes, *Macromolecules*, 2000, 33, 255-257.
11. Maria Nowakowska, Szczepan Zapotoczny, Anna Karewicz, *macromolecules*, 2000, 33, 7345-7348.