

УДК 541(64+515):547.322

## КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ С-ФЕНИЛ-N-трет-БУТИЛНИТРОНА<sup>1</sup>

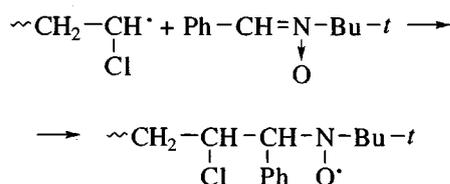
© 2000 г. Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, К. В. Соколов, Е. В. Колякина

*Научно-исследовательский институт химии  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5*

Поступило в редакцию 22.11.1999 г.  
Принято в печать 06.03.2000 г.

Полимеризация по механизму псевдоживых цепей с участием стабильных радикалов и их источников как способ получения высокомолекулярных соединений с относительно узким ММР – одно из наиболее актуальных направлений синтетической химии полимеров [1–3]. Большинство известных к настоящему времени инициаторов и стабильных радикалов – регуляторов роста обладают двумя главными недостатками: во-первых, они эффективно работают лишь при сравнительно высоких температурах (100–130°C), во-вторых, область их применения ограничивается полимеризацией стирола и ММА.

Нам удалось впервые осуществить контролируемую радикальную полимеризацию винилхлорида (ВХ) в условиях обратимого ингибирования. Для управления ростом цепи при радикальной полимеризации ВХ в массе, иницированной дициклогексилпероксидкарбонатом (ЦПК) при 50°C, предложено использовать в качестве регуляторов времени жизни полимерной цепи С-фенил-N-трет-бутилнитрон (ФБН). Известно [4], что нитроны являются активными акцепторами свободных радикалов и способны присоединять реакционноспособные радикальные центры (в том числе полимерные радикалы) с образованием относительно стабильных спин-аддуктов, например:



Ранее ФБН был успешно использован для регулирования радикальной полимеризации ММА [5, 6] в относительно мягких температурных условиях (50–65°C).

Установлено, что, как и в случае ММА, полимеризация ВХ в присутствии ФБН (0.01–0.05 мол. %) протекает практически без ускорения до глубоких степеней превращения (таблица). При этом наблюдается линейная зависимость молекулярной массы ПВХ, которую оценивали по значениям характеристической вязкости (рис. 1) и константе Фикентчера, с ростом степени конверсии (таблица). Как известно [7], для сравнения молекулярно-массовых характеристик ПВХ редко применяют уравнение Марка–Куна–Хаувинка, что связано с некоторыми сложностями в расчете констант  $K$  и  $\alpha$ , а используют константу Фикентчера, которую

Значения константы Фикентчера для ПВХ различной конверсии в присутствии ФБН

| Концентрация ФБН, мол. % | Конверсия ВХ, % | Константа Фикентчера |
|--------------------------|-----------------|----------------------|
| 0.01                     | 6.6             | 51                   |
| 0.01                     | 23.0            | 56                   |
| 0.01                     | 47.8            | 61                   |
| 0.01                     | 61.9            | 64                   |
| 0.01                     | 88.7            | 66                   |
| 0.05                     | 12.4            | 46                   |
| 0.05                     | 41.1            | 57                   |
| 0.05                     | 63.1            | 62                   |

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33346).

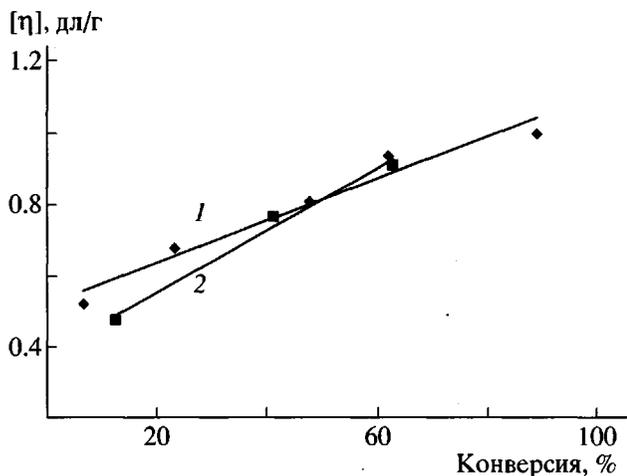


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости ПВХ от конверсии при различной концентрации ФБН. Инициатор ЦПК (0.1 мол. %). [ФБН] = 0.01 (1) и 0.05 мол. % (2).

определяют по относительной вязкости раствора ПВХ стандартной концентрации.

Известно, что характерной особенностью радикальной полимеризации ВХ в отличие от акриловых и некоторых других виниловых мономеров является высокая константа передачи цепи на мономер ( $k_p \sim 1 \times 10^{-3}$ ), которая в конечном итоге и определяет ММ образующегося ПВХ [8]. Как следствие, при радикальной полимеризации ВХ молекулярная масса полимера практически не зависит от степени конверсии. В этой связи обнаруженный нами факт целенаправленного регулирования ММ в процессе синтеза полимера является уникальным и служит первым примером реализации механизма псевдоживых цепей при полимеризации ВХ. Вероятная схема роста цепи в присутствии ФБН и 2-метил-2-нитропропана как регу-

ляторов подробно рассмотрена нами в ранее опубликованных работах на примере контролируемой радикальной полимеризации ММА [5, 6, 8].

Полученные результаты вносят не только определенный вклад в фундаментальные основы контролируемой радикальной полимеризации, но и представляют несомненный практический интерес, поскольку открывают возможность получения ПВХ с широким диапазоном ММ в условиях обычного промышленного синтеза этого полимера.

Полимеризацию ВХ проводили в узких тонкостенных стеклянных ампулах в массе мономера, дозировку которого в вакуумированные ампулы осуществляли по стандартной методике [9]. Концентрация инициатора (ЦПК) 0.1 мол. %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsu T., Yoshida M. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1982. V. 3. № 2. P. 127.
2. Bledzki A., Braun D. // Makromol. Chem. 1981. V. 182. № 5. S. 1047.
3. Заремский М.Ю., Оленин А.В., Гарина Е.С., Кучанов С.И., Голубев В.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2167.
4. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984.
5. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Колякина Е.В. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
6. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
7. Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Зильбермана Е.Н. М.: Химия, 1968.
8. Grishin D.F., Semyoncheva L.L., Kolyakina E.V. // Mendeleev Commun. 1999. № 6. С. 250.
9. Ткаченко Г.В., Хомиковский П.М., Медведев С.С. // Журн. физ. химии. 1951. Т. 25. № 7. С. 823.

Сдано в набор 22.03.2000 г.

Подписано к печати 29.05.2000 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Офсетная печать

Усл. печ. л. 22.0

Усл. кр.-отт. 7.3 тыс.

Уч.-изд. л. 21.9

Бум. л. 11.0

Тираж 323 экз.

Зак. 3712

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,  
Отделение общей и технической химии РАН,  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90

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