

УДК 541(64+515):547.538.141

РАДИКАЛЬНАЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОЗОДУРОЛА¹

© 2003 г. Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, Е. В. Колякина, В. В. Полянскова

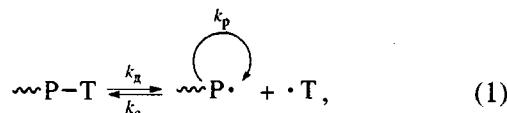
*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5*

Поступила в редакцию 13.05.2002 г.
Принята в печать 19.08.2002 г.

Изучены закономерности радикальной гомо- и сополимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии нитрозодурола как потенциального источника стабильных нитроксильных радикалов – регулятора роста полимерной цепи. Нитрозодурол оказывает существенное влияние на кинетические параметры гомо- и сополимеризации мономеров. Полимеризация характеризуется последовательным увеличением ММ полимеров с конверсией и вырождением гель-эффекта.

Радикальная полимеризация продолжает оставаться основным методом получения полимерных материалов в промышленных условиях. Одним из отрицательных моментов, характеризующих ее протекание, является автоускорение на глубоких стадиях превращения мономера в полимер, приводящее к росту полидисперсности полимерного продукта и, как следствие, ухудшению его физико-химических характеристик [1].

В последние годы с целью решения этой проблемы предложено использовать в качестве регуляторов роста полимерной цепи стабильные нитроксильные спин-аддукты, которые способны взаимодействовать с радикалами роста и тем самым ограничивать рост полимерной цепи [2, 3]. В этом случае на конце полимерной цепи возникает лабильная связь, способная к распаду с регенерацией того же макрорадикала роста. В результате этого происходит чередование периодов “сна” и “жизни” полимерных цепей и их последовательный рост:



где $\sim\sim P$ – макрорадикал роста, T – стабильный нитроксильный радикал, k_d – константа скорости диссоциации аддукта, k_c – константа скорости рекомбинации, k_p – константа скорости роста.

В качестве стабильных радикалов – регуляторов роста чаще всего используют пространственно затрудненные нитроксили [2, 3]. В этом случае “псевдоживой” механизм реализуется при относительно высоких температурах, превышающих 100°C.

Ранее нами была показана принципиальная возможность контролируемого синтеза ПММА в присутствии спиновых ловушек как потенциальных источников стабильных нитроксильных радикалов, в частности, С-фенил-N-*трет*-бутилнитрона (**ФБН**) [4] и 2-метил-2-нитрозопропана (**МНП**) [5]. Установлено, что при использовании указанных добавок процесс протекает без гелеобразования до глубоких конверсий в сравнительно мягких температурных условиях (50–70°C).

В настоящей работе изучена гомо- и сополимеризация стирола и ММА, инициированная ДАК в присутствии нитрозодурола как источника стабильных нитроксильных радикалов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32427) и Конкурсного центра фундаментального естествознания Министерства образования Российской Федерации.

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

Таблица 1. Кинетические закономерности полимеризации MMA и стирола в присутствии нитрозодурола (инициатор ДАК: 0.1 мол. % (опыты 1–5) и 0.8 мол. % (опыты 6–8))

Опыт, №	Мономер	T, °C	[ДАК] : [нитрозодурол]	Период индукции, мин	V × 10 ⁴ , моль/л с
1	MMA	50	1 : 0	—	1.2
2			1 : 0.1	~60	0.9
3			1 : 0.25	~110	0.6
4			1 : 0.5	~180	0.5
5	Стирол	60	1 : 0	—	0.6
6			1 : 0	—	1.6
7			1 : 0.05	~55	1.6
8			1 : 0.1	~120	1.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры очищали по известной методике [6] многократным промыванием 5–10%-ным раствором щелочи, дальнейшим отмыванием их до нейтральной среды дистиллированной водой, сушили над хлористым кальцием. Нитрозодурол синтезировали по методикам, описанным в работах [7–9]. Физико-химические константы использованных соединений соответствуют литературным данным. Контроль за кинетикой полимеризации осуществляли весовым, дилатометрическим [10] и термографическим [11] методами. Подготовку образцов проводили следующим образом: мономер помещали в стеклянные ампулы, трижды дегазировали, и полимеризацию проводили при остаточном давлении 1.3 Па. Сополимеризацию MMA со стиролом исследовали при мольном соотношении мономеров 47:53, данное соотношение соответствует азеотропному составу смеси ($r_1 = 0.46$, $r_2 = 0.52$ [12]). Молекулярные массы ПММА и ПС определяли вискозометрически при 25°C (растворитель для ПММА – хлороформ, ПС – толуол) [13]. Характеристическую вязкость сополимера определяли методом разбавления при 25°C, растворитель хлороформ [13]. Анализ молекулярно-массового распределения ПММА, ПС и сополимеров проводили методом ГПХ на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 1×10^5 , 3×10^4 , 1×10^4 , 1×10^3 и 250 Å (“Waters”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 (“Waters”); элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПС [14]. Пересчет средних MM от калибровки по ПС-образцам к ПММА проводили по формуле

$\lg(M_{\text{ПММА}}) = 1.019 \lg(0.644 M_{\text{ПС}})$. В случае сополимера MMA со стиролом MM определяли как по 100% ПС-образцам, так и по пересчету к ПММА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что нитрозодурол способен эффективно регулировать кинетические параметры полимеризации, инициированной ДАК при 50–70°C, а также молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров.

Анализ начальных участков кинетических кривых показал, что при введении в полимеризационную систему нитрозодурола в различных концентрациях наблюдается период индукции (табл. 1). При этом начальная скорость полимеризации MMA в присутствии ДАК как инициатора (0.1 мол.%) несколько уменьшается с увеличением концентрации нитрозодурола. Кинетические особенности начального участка полимеризации стирола свидетельствуют о том, что при использовании аналогичных концентраций инициатора процесс протекает очень медленно. Для увеличения скорости полимеризации стирола концентрация ДАК была повышена до 0.8 мол.%. При этой концентрации инициатора введение нитрозодурола в полимеризат стирола, как и в случае MMA, приводит к появлению индукционного периода (табл. 1), однако, в отличие от MMA, скорость полимеризации практически не изменяется.

Еще более наглядно влияние нитрозодурола на кинетику полимеризации MMA и стирола, инициированной ДАК, демонстрируют дифференциальные кривые, полученные термографическим методом при 65 и 70°C (рис. 1). Показано,

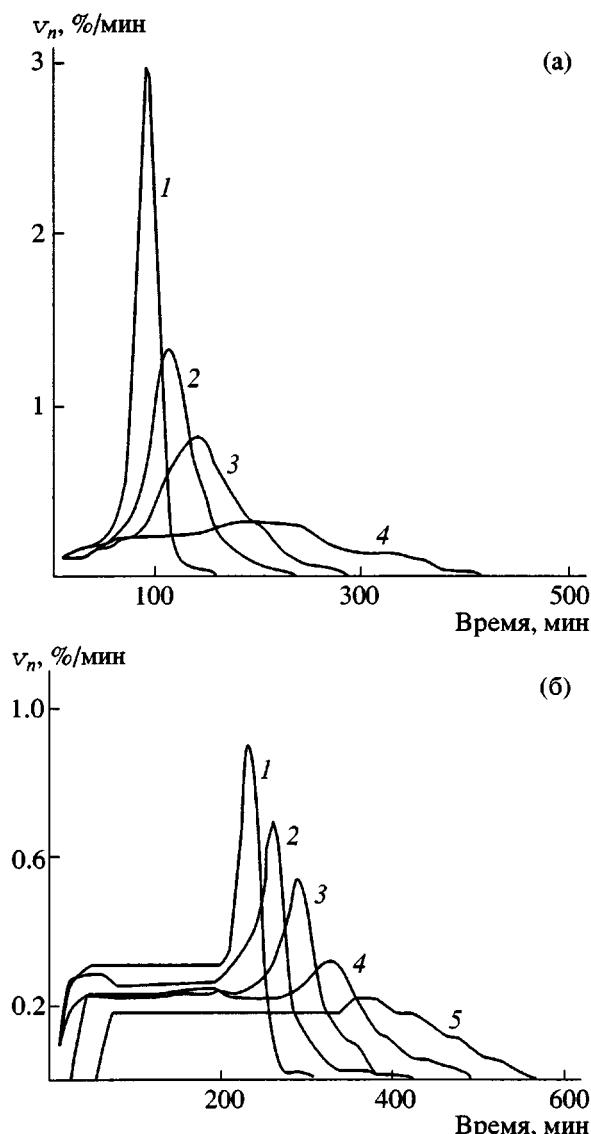


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации MMA при 65°C (а) и стирола при 70°C (б) в присутствии нитрозодурола: а – инициатор ДАК (0.1 мол.%); концентрация нитрозодурола 0 (1), 0.005 (2), 0.01 (3), 0.025 мол.% (4); б – инициатор ДАК (0.8 мол.%); концентрация нитрозодурола 0 (1), 0.008 (2), 0.08 (3), 0.16 (4), 0.2 мол.% (5). v_n – скорость полимеризации.

что последовательное повышение концентрации нитрозодурола вызывает значительное уменьшение автоускорения полимеризации и позволяет практически полностью подавить гель-эффект.

Установлено, что нитрозодурол оказывает существенное влияние не только на кинетические параметры полимеризации MMA и стирола, но и на молекулярно-массовые характеристики поли-

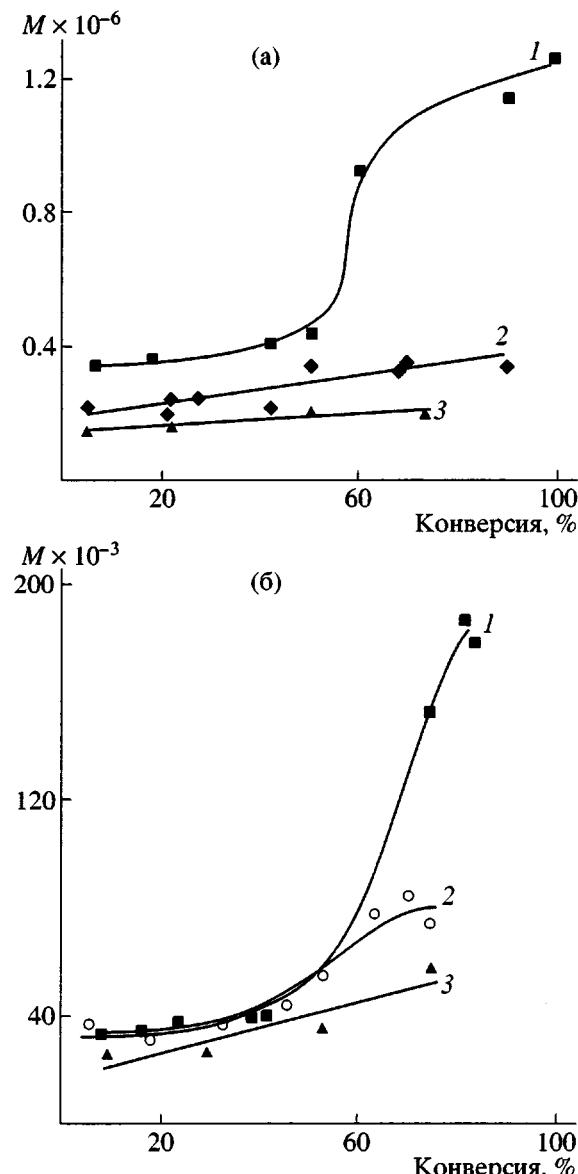


Рис. 2. Зависимость средневязкостной (1, 2) и среднечисленной (3) молекулярной массы ПММА (а) и ПС (б) от конверсии, полученных при 70°C. Условия синтеза полимеров: а – инициатор ДАК (0.1 мол.%); концентрация нитрозодурола 0 (1) и 0.025 мол.% (2, 3); б – инициатор ДАК (0.8 мол.%); концентрация нитрозодурола 0 (1) и 0.2 мол.% (2, 3).

меров. Как следует из представленных результатов (рис. 2), в присутствии нитрозодурола имеет место линейное наращивание ММ с конверсией, что характерно для контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров [3].

Зависимость ММР полимеров, полученных на системе ДАК–нитрозодурол при фиксированной концентрации нитрозосоединения от степени

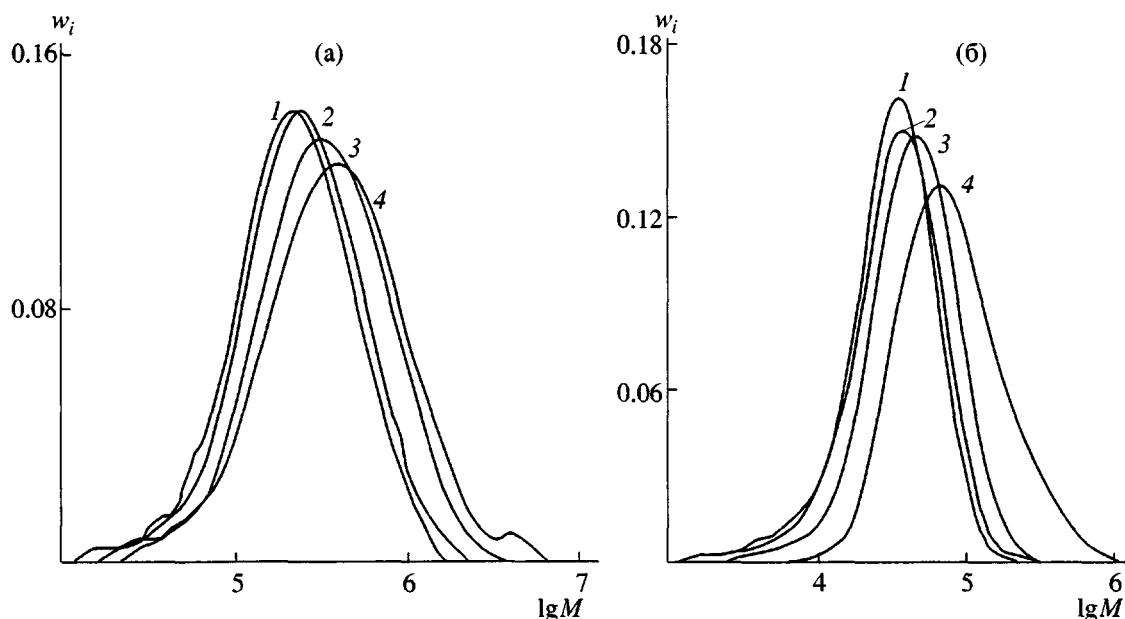


Рис. 3. ГПХ-кривые образцов ПММА (а) и ПС (б) различной конверсии, полученные при 70°C в присутствии ДАК и нитрозодурола. Условия синтеза полимеров: а – концентрация ДАК (0.1 мол.%); концентрация нитрозодурола 0.025 мол.%. Конверсия 4.8 (1), 22.0 (2), 50.7 (3), 74.0% (4); б – концентрация ДАК (0.8 мол.%); концентрация нитрозодурола 0.2 мол.%. Конверсия 9.4 (1), 29.7 (2), 53.4 (3), 75.1% (4). w_i – массовая доля.

конверсии, представлена на рис. 3. Как видно, с увеличением степени конверсии кривая, характеризующая ММР, сдвигается в область высокомо-

лекулярных продуктов. Однако коэффициенты полидисперсности M_w/M_n в этом случае несколько увеличиваются с возрастанием степени конверсии, хотя и остаются значительно меньше коэффициентов полидисперсности полимеров, синтезируемых на ДАК без нитрозодурола (табл. 2). Такое увеличение M_w/M_n полимера, синтезируемого в присутствии нитрозодурола, может быть связано с тем, что в системе наряду с контролируемым процессом наблюдается и бимолекулярный обрыв цепей, приводящий к спонтанному росту ММ. Учитывая то, что концентрация нитрозодурола в системе невысока и составляет 0.08–0.5 мол.% по отношению к мономеру, вероятность димеризации растущих радикалов представляется достаточно высокой, что соответственно может привести к росту полидисперсности.

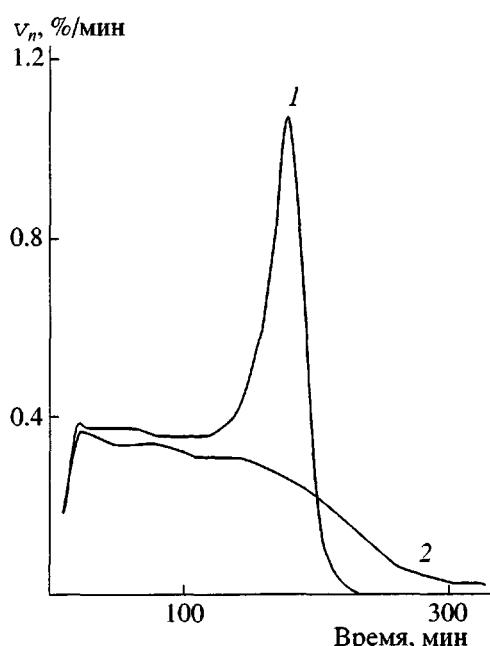


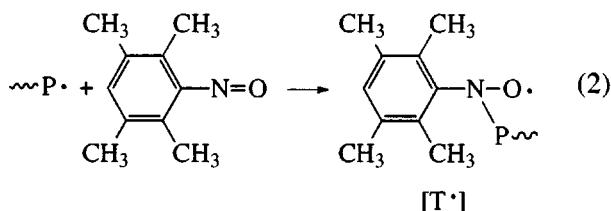
Рис. 4. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации MMA и стирола в присутствии нитрозодурола при 70°C. Инициатор ДАК (0.8 мол.%); концентрация нитрозодурола 0 (1) и 0.2 мол.% (2).

Полученные данные, свидетельствуют о том, что в присутствии нитрозодурола, как и в случае ФБН и МНП [4, 5], предложенных нами ранее для контролируемого синтеза полимеров в условиях радикального инициирования, в качестве регуляторов роста выступают стабильные нитроксильные радикалы, образование которых протекает по схеме

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики ПММА, ПС и сополимера MMA со стиролом, синтезируемых при 70°C (инициатор ДАК: 0.1 мол. % (опыты 1–5) и 0.8 мол. % (опыты 6–16))

Опыт, №	Мономер	[ДАК] : [нитрозодурол]	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	MMA	1 : 0	72.0	519.0	1488.0	>3.0
2		1 : 0.25	4.8	147.0	265.6	1.8
3		1 : 0.25	22.0	162.2	303.5	1.9
4		1 : 0.25	50.7	200.9	419.3	2.0
5		1 : 0.25	74.0	208.9	537.8	2.7
6	Стирол	1 : 0	84.0	76.7	246.2	3.2
7		1 : 0.25	9.4	39.4	53.3	1.5
8		1 : 0.25	29.7	26.3	43.0	1.6
9		1 : 0.25	53.4	35.4	53.7	1.5
10		1 : 0.25	75.1	57.9	102.1	1.8
11*	MMA, Стирол	1 : 0	78.1	75.0	149.5	2.0
12*		1 : 0.25	10.1	27.3	38.6	1.4
13*		1 : 0.25	26.2	28.7	43.1	1.5
14*		1 : 0.25	39.4	29.3	45.7	1.6
15*		1 : 0.25	48.5	31.5	50.2	1.5
16*		1 : 0.25	65.3	32.4	54.6	1.7

* ММ сополимеров рассчитаны по ПС.



Стабильные нитроксильные радикалы, содержащие в своем составе высокомолекулярный фрагмент, в дальнейшем способны контролировать рост полимерной цепи по схеме (1).

Аналогичные закономерности получены нами и при изучении сополимеризации исследуемых мономеров в присутствии нитрозодурола. Для исследования особенностей сополимеризации MMA и стирола были выбраны оптимальные с кинетической точки зрения условия проведения процесса: $T = 70^\circ\text{C}$, концентрации ДАК 0.8 мол.%, нитрозодурола 0.2 мол.%, мольное соотношение мономеров в исходной смеси 47 : 53 (азеотропная точка, в которой состав сополимера соответствует составу мономерной смеси [12]).

На рис. 4 приведены дифференциальные криевые сополимеризации MMA со стиролом при указанных условиях. Установлено, что введение в систему нитрозодурола приводит к полному вырождению гель-эффекта. Зависимость ха-

рактеристической вязкости сополимера от конверсии представлены на рис. 5. Как видно, зависимость характеристической вязкости сополимера, полученного на обычном радикальном инициаторе (ДАК), имеет четко выраженный скачок, соот-

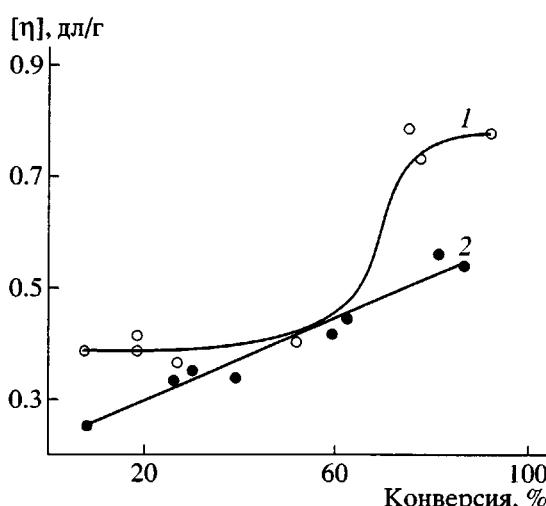


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ сополимеров MMA со стиролом от конверсии. Условия синтеза: температура 70°C ; инициатор ДАК (0.8 мол.%); концентрация нитрозодурола 0 (1) и 0.2 мол.% (2).

ветствующий увеличению характеристической вязкости. В случае введения в систему нитрозодурола характеристическая вязкость линейно растет с увеличением степени превращения мономера. По данным ГПХ-анализа, установлено, что, как и в случае полистирола, ММР синтезированного сополимера имеет унимодальный вид. Коэффициенты полидисперсности сополимеров MMA со стиролом практически не отличаются от аналогичных параметров ПС, синтезированного в присутствии нитрозодурола (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moad G., Solomon D.H. *The Chemistry of Free Radical Polymerization*. London: Pergamon Press, 1995.
2. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
3. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
4. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 40. № 4. С. 609.
5. Grishin D.F., Semionicheva L.L., Koliakina E.V. // Mendeleev Communications. 1999. № 6. P. 45.
6. Аналитическая химия полимеров/ Под ред. Клайна Т. М.: Мир, 1966.
7. Макарова Л.Г., Несмеянов А.Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М.: Наука, 1965. С. 69.
8. Smith L.J., Taylor F.L. // J. Am. Chem.Soc.1935. V. 57. № 8. P. 2461.
9. Синтезы органических препаратов / Под ред. Казанского Б.А. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 2. С. 205.
10. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1990. С. 218.
11. Аруллин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и химической технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1970. Вып. 2. С. 74.
12. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
13. Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохледова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.
14. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

Free-Radical Homo- and Copolymerization of Methyl Acrylate and Styrene in the Presence of Nitrosodurool

D. F. Grishin, L. L. Semenycheva, E. V. Kolyakina, and V. V. Polyanskova

*Research Institute of Chemistry, Nizhnii Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhnii Novgorod, 603950 Russia*

Abstract—The free-radical homo- and copolymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of nitrosodurool as a source of stable nitroxyl radicals (the regulator of polymer chain growth) was studied. It was shown that nitrosodurool strongly affects the kinetics of homo- and copolymerization of the monomers of interest. The process features a successive increase in the molecular mass of polymers with conversion and degeneration of the gel effect.