

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 4, с. 533–539

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

УДК 541.64:542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ С-ФЕНИЛ-N-*трем*-БУТИЛНИТРОНА¹

© 2003 г. Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семёнычева, С. А. Булгакова,
Л. М. Мазанова, Е. В. Колякина

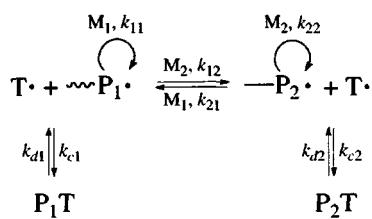
Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 11.07.2002 г.

Принята в печать 03.10.2002 г.

При радикальной гомо- и сополимеризации стирола с акрилонитрилом при 70°C в присутствии ДАК и С-фенил-N-*трем*-бутилнитрона наблюдаются отсутствие гель-эффекта при незначительном снижении скорости процесса, равномерное нарастание ММ полимера и смещение унимодальных кривых MMP в область высоких ММ с ростом конверсии, а также относительно низкие значения коэффициентов полидисперсности.

Радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии агентов, контролирующих рост полимерной цепи, является одним из приоритетных направлений развития синтетической химии полимеров [1–5]. В последние годы особое внимание уделяется разработке эффективных методов управления ростом полимерной цепи в процессах радикальной сополимеризации. В частности, Tordo с сотрудниками [6] на основании результатов исследования сополимеризации акриловых мономеров в присутствии нитроксилов предложена оригинальная схема сополимеризации в условиях обратимого ингибиования



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32427).

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

Здесь M_1, M_2 – сополимеризующиеся мономеры; P_1, P_2 – растущие радикалы сополимеризующихся мономеров; T – стабильный радикал.

Если оба аддукта P_1T и P_2T имеют близкие константы равновесия, то полимеризация протекает по “псевдоживому” механизму. Наиболее изученным является процесс “псевдоживой” гомо- и сополимеризации стирола и его аналогов в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила (TEMPO), а также его производных [1, 4, 6]. Главным недостатком указанных регуляторов является низкая скорость процесса при достаточно высокой температуре синтеза (более двух суток при 120°C) и ограниченный круг мономеров, для которых возможно осуществление контролируемого процесса. Как правило, это стирол и его производные.

Использование в качестве контролирующих добавок соединений, способных образовывать пространственно затрудненные нитроксильные радикалы непосредственно в полимеризующейся массе, позволяет проводить полимеризацию не только стирола, но и целого ряда других виниловых мо-

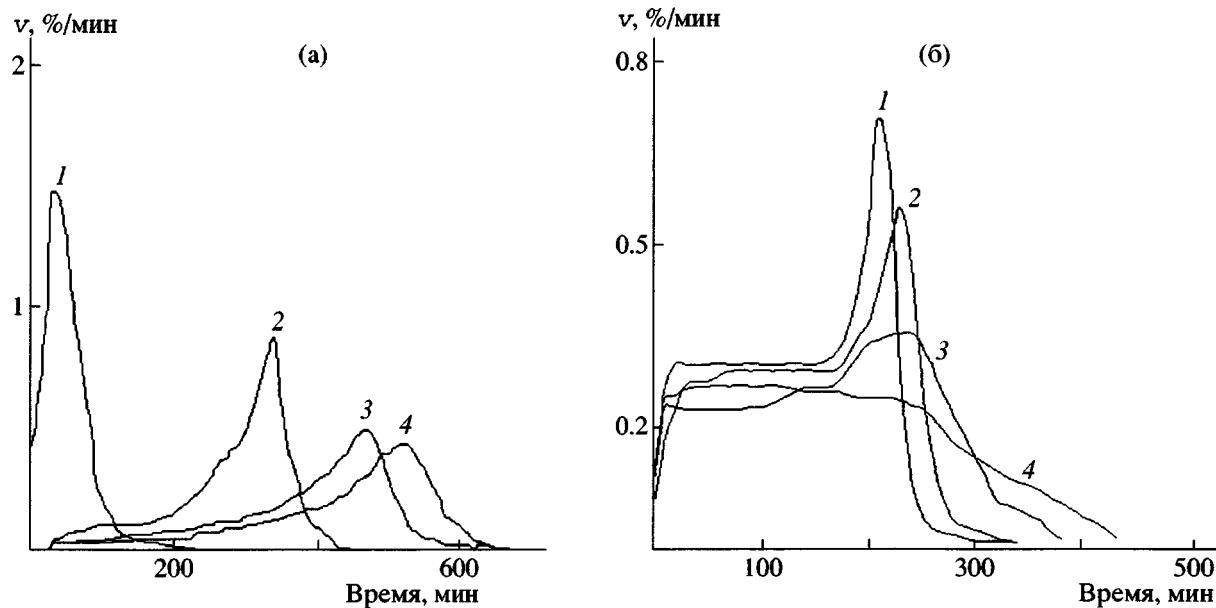


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации АН при 50°C (а) и стирола при 70°C (б) в присутствии ФБН. Инициатор ДАК. [ДАК] = 0.1 (а) и 0.8 мол. % (б). а: [ФБН] = 0 (1), 0.005 (2), 0.008 (3) и 0.01 мол. % (4); б: [ФБН] = 0 (1), 0.008 (2), 0.04 (3) и 0.08 мол. % (4). v – скорость полимеризации.

номеров, причем в мягких температурных условиях (50–70°C) [7–11].

В настоящей работе исследована гомо- и сополимеризация АН и стирола в присутствии С-фенил-N-*трет*-бутилнитрона (**ФБН**) как регулятора роста цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФБН синтезировали по методике [12]. ДАК, использованный в качестве инициатора, а также мономеры и растворители очищали по стандартным методикам [13]. Контроль кинетики полимеризации осуществляли весовым, дилатометрическим [13] и термографическим методами [14]. ММ полимеров определяли вискозиметрически, а также методом ГПХ на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , 3×10^4 , 10^4 , 10^3 и 250 \AA ("Waters", США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 ("Waters"), элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты [15]. Средневязкостную ММ сополимеров рассчитывали по формуле $[\eta] = 5.3 \times 10^{-4} \times M^{0.61}$ (растворитель МЭК, 30°C) [16], а ПС – по уравнению Марона (растворитель толуол, 25°C) [17]. Состав сополимеров определяли мето-

дом Кельдаля по содержанию азота с точностью ± 1.5 мол. % [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

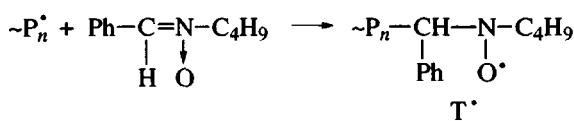
Ранее ФБН был успешно использован нами для проведения контролируемой полимеризации MMA [7, 9], бутилметакрилата и бутилакрилата [8], а также винилхлорида [10, 11]. В данной работе установлено, что добавки нитрона способны эффективно регулировать кинетические параметры гомо- и сополимеризации стирола и АН. Приведенные на рис. 1 дифференциальные кинетические кривые полимеризации стирола и АН (инициатор ДАК, температура синтеза 70 и 50°C соответственно) свидетельствуют о том, что в присутствии ФБН наблюдается характерное для контролируемой радикальной полимеризации уменьшение гель-эффекта и смещение его в область высоких конверсий. При этом практически полное подавление автоускорения имеет место при концентрации добавки, на порядок меньшей концентрации инициатора. Подобные соотношения концентраций ФБН и ДАК для проведения полимеризации с равномерной скоростью наблюдались нами ранее в случае синтеза поливинилхлорида [11] и полибутилакрилата [8]. Интересно, что при полимеризации MMA соотношение концентраций добавок и инициатора несколько

Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных в присутствии ФБН при инициировании ДАК (70°C)

Полимер	ДАК, мол. %	[ДАК] [ФБН]	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ПС	0.8	1 : 0	24.0	31	45	1.45
		1 : 0	84.0	77	246	3.20
		1 : 0.1	8.0	24	39	1.62
		1 : 0.1	15.8	26	39	1.50
		1 : 0.1	29.8	28	41	1.46
		1 : 0.1	56.3	34	53	1.55
		1 : 0.1	80.0	45	66	1.46
Сополимер	0.5	1 : 0	92	150	>500	>3.5
	0.5	1 : 1	65	57	97	1.70
	0.5	1 : 1	92	76	140	1.84
	0.3	1 : 1	83	85	193	2.27
	1.4	1 : 0	92	76	278	3.66
	1.4	1 : 1	86	23	35	1.52

иное: гель-эффект вырождается при значительно больших концентрациях ФБН (соизмеримых с концентрацией ДАК) [7, 9].

Приведенные данные указывают на существенное влияние природы мономера и соответствующего макрорадикала на условия осуществления процесса. Особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии ФБН обусловлены взаимодействием нитрона с радикалами роста



В дальнейшем образовавшиеся стабильные нитроксильные спин-аддукты T^{\cdot} способны контролировать рост полимерной цепи по схеме обратимого ингибирования [2].

Учитывая существенные различия в реакционной способности ПС- и ПАН-радикалов по отношению как к ФБН, так и к нитроксильным спин-аддуктам T^{\cdot} , образующимся непосредственно в полимеризационной системе, представлялось интересным исследовать сополимеризацию указанных мономеров в присутствии нитрона.

Сополимеризация АН со стиролом изучена нами на примере азеотропного состава (60 мол. % стирола и 40 мол. % АН) при 70°C. На рис. 2 при-

ведены дифференциальные кинетические кривые сополимеризации при различных концентрациях инициатора и ФБН как регулятора роста. Согласно полученным данным, процесс протекает без автоускорения лишь при эквимольном содержании ФБН по отношению к инициатору, а не на порядок меньшем, как в случае гомополимеризации АН и стирола (рис. 1). Указанные отличия, вероятно, обусловлены разницей в реакционной способности растущих макрорадикалов как по отношению к сополимеризующимся мономерам, так и по отношению к ФБН и соответствующим нитроксильным спин-аддуктам.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных в присутствии ФБН, подтверждают активную роль последнего в стадии роста цепи. Как следует из полученных данных (рис. 3), средневязкостная и среднечисленная молекулярные массы ПС несколько снижаются при введении ФБН и линейно нарастают с увеличением степени конверсии. Аналогичные данные получены и в случае сополимеризации стирола с АН (рис. 4) в присутствии ФБН. К сожалению, проанализировать молекулярно-массовые характеристики гомополимера ПАН не представилось возможным вследствие образования сшитого полимера.

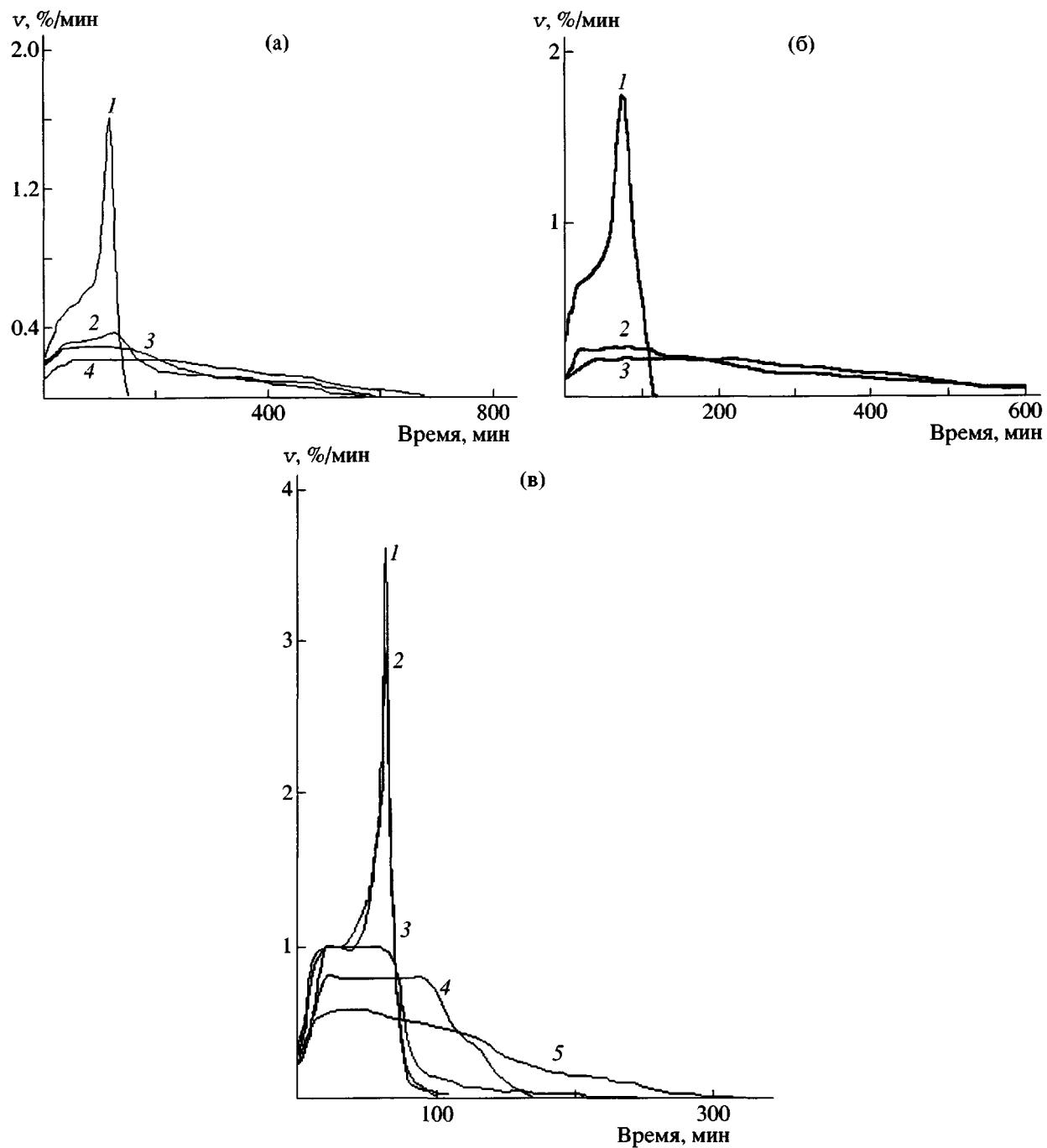


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации стирола с АН в присутствии ФБН при 70°С. Инициатор ДАК. [ДАК] = 0,5 (а), 0,8 (б) и 1,4 мол. % (в). а: [ФБН] = 0 (1), 0,1 (2), 0,3 (3) и 0,5 мол. % (4); б: [ФБН] = 0 (1), 0,5 (2) и 0,8 мол. % (3); в: [ФБН] = 0 (1), 0,003 (2), 0,2 (3), 0,5 (4), и 1,0 мол. % (5).

Как следует из данных, приведенных в таблице, значения коэффициентов полидисперсности полимеров, синтезированных в присутствии ФБН, значительно ниже таковых для образцов, полученных в сравнимых условиях, но без добавок. Так, если для гомополимеров стирола как низкой, так и

глубокой конверсии отношение M_w/M_n лежит в интервале 1.5–1.6, то для ПС, полученного без регулятора, отношение M_w/M_n на глубокой конверсии равно 3.2. Для сополимеров значения коэффициентов полидисперсности несколько выше, чем для ПС, и в зависимости от концентрации

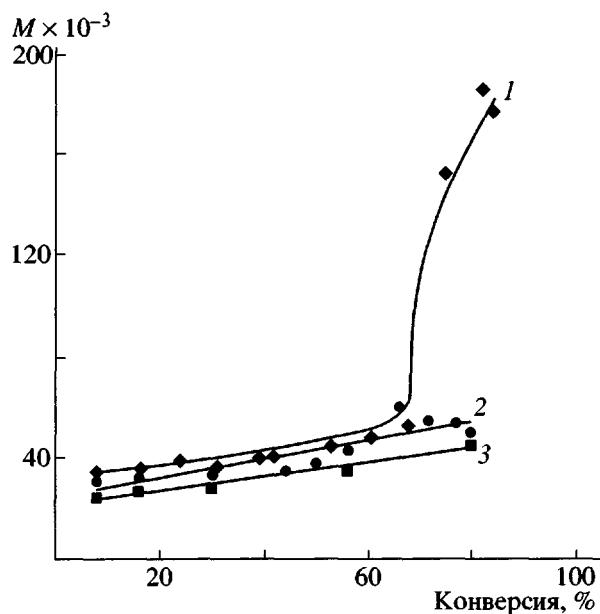


Рис. 3. Зависимость средневязкостной (1, 2) и среднечисленной (3) молекулярной массы ПС от степени конверсии. Инициатор ДАК (0.8 мол. %). ПС синтезирован при 70°C и $[ФБН] = 0$ (1) и 0.08 мол. % (2, 3).

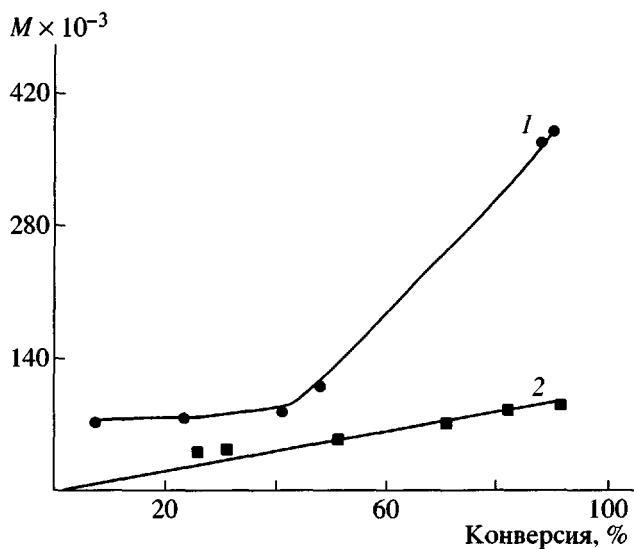


Рис. 4. Зависимость ММ сополимера от степени конверсии. Инициатор ДАК (0.5 мол. %), температура синтеза 70°C, $[ФБН] = 0$ (1) и 0.3 мол. % (2).

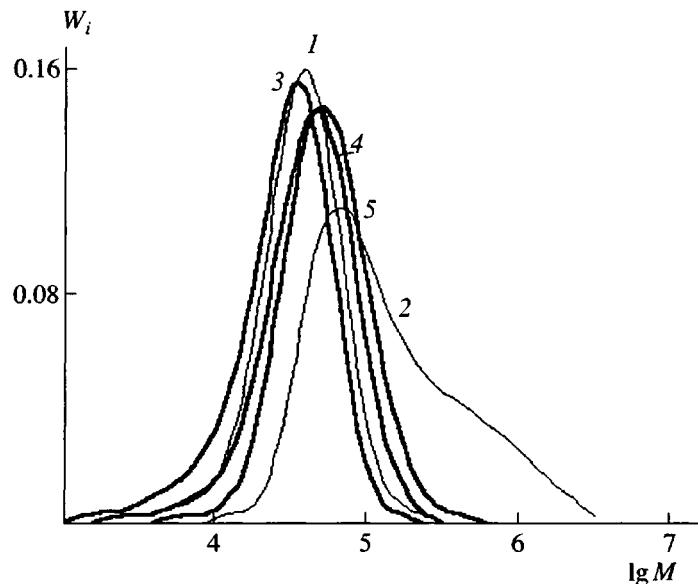


Рис. 5. ММР образцов ПС, полученных при 70°C в присутствии 0.8 мол. % ДАК, 0.08 мол. % ФБН; конверсия 24.0 (1), 84.0 (2), 8.0 (3), 56.3 (4) и 80.0 % (5); 1, 2 – без ФБН.

и соотношения инициатора и добавки изменяются в интервале 1.5–2.3. Тем не менее, указанные значения существенно меньше аналогичных параметров для сополимеров, синтезированных без регулятора роста цепи, для которых отношение $M_w/M_n > 3.5$.

Методом ГПХ установлено, что кривые ММР гомополимера стирола (рис. 5) и сополимеров унимодальны (рис. 6). С увеличением конверсии мономеров мода последовательно сдвигается в высокомолекулярную область, что характерно для контролируемой радикальной полимеризации.

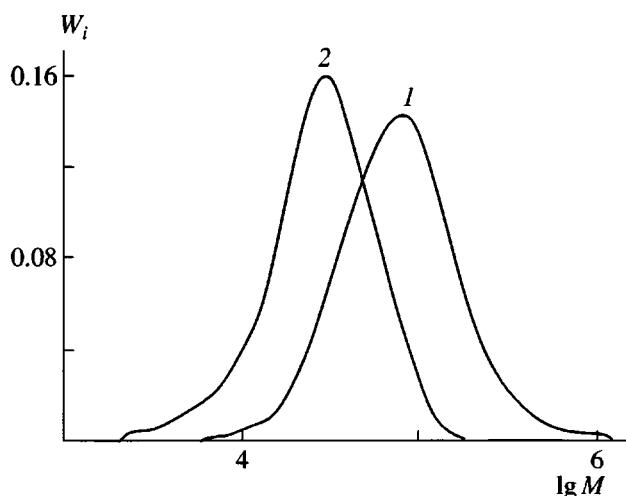


Рис. 6. ММР образцов сополимера стирола с АН. $T = 70^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.5 (1) и 1.4 мол. % (2); [ФБН] = 0.5 (1) и 1.4 мол. % (2); конверсия 65 (1) и 76% (2).

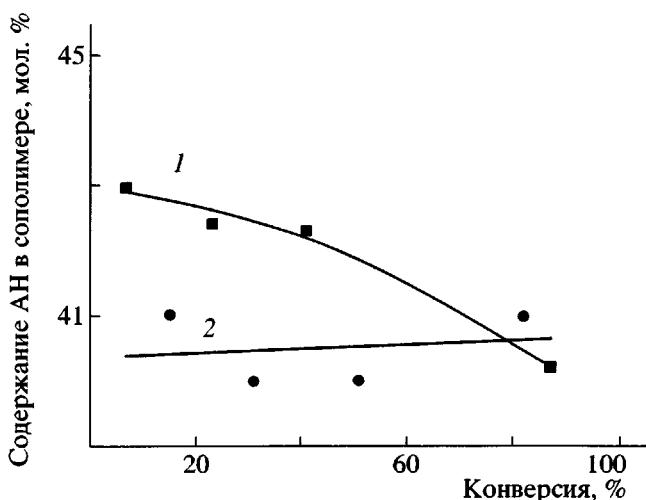


Рис. 7. Зависимость состава сополимеров, полученных при 70°C , от степени конверсии. Инициатор ДАК (0.5 мол. %), [ФБН] = 0 (1) и 0.3 мол. % (2).

Исследование состава сополимеров позволило установить их конверсионную неоднородность при протекании реакции в отсутствие добавки. В присутствии ФБН выбранный состав мономерной смеси является строго азеотропным, т.е. состав сополимера соответствует мономерной смеси вне зависимости от достигнутой конверсии (рис. 7). Этот факт свидетельствует о высокой

композиционной однородности получаемого сополимера в присутствии ФБН.

Таким образом, ФБН позволяет регулировать кинетические параметры радикальной гомо- и сополимеризации стирола и АН, а также молекулярно-массовые и композиционные характеристики соответствующих полимерных продуктов, причем контроль роста полимерной цепи реализуется в относительно мягких температурных условиях (50 – 70°C). В практическом отношении особенно важно, что время достижения глубокой конверсии в сравнении с процессом без добавки увеличивается не более чем в 2 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proc. 38 Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Warsaw, 2000. V. 1.
2. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
3. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
4. Гришин Д.Ф., Семёнычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
5. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
6. Mercier C.Le., Lutz J.-F., Margue S., Moigne F.Le., Torodo P., Lacroix-Desmazes P., Boutevin B., Couturier J.-L., Guerret O., Martsche R., Sobek J., Fisher H. // Controlled / Living Radical Polymerization. Am. Chem. Soc. Washington, 2000. Р. 109.
7. Гришин Д.Ф., Семёнычева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 40. № 4. С. 609.
8. Колякина Е.В., Гришин Д.Ф., Семёнычева Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2092.
9. Гришин Д.Ф., Семёнычева Л.Л., Колякина Е.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 3. С. 483.
10. Гришин Д.Ф., Семёнычева Л.Л., Соколов К.В., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 7. С. 1263.
11. Гришин Д.Ф., Семёнычева Л.Л., Павловская М.В., Соколов К.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 9. С. 1546.
12. Emmons W.D. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 5. Р. 5739.

13. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1990.
14. Арулин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и хим. технологии ГГУ. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1970. Вып. 2. С. 74.
15. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
16. Shimura J. // *J. Polym. Sci. A*. 1966. V. 2. № 4. P. 423.
17. Maron S.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1961. V. 5. № 15. P. 282.
18. Бобранский Б. Количественный анализ органических соединений. М.: Госхимиздат, 1961.

Free-radical Homo- and Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of *C*-phenyl-*N*-*tert*-butylnitrone

D. F. Grishin, L. L. Semenycheva, S. A. Bulgakova, L. M. Mazanova, and E. V. Kolyakina

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

Abstract—When the free-radical homo- and copolymerization of styrene with acrylonitrile was carried out at 70°C in the presence of AIBN and *C*-phenyl-*N*-*tert*-butylnitrone, no gel effect was observed with the rate of the process decreasing only slightly. The molecular mass of the resulting polymers gradually increased and their molecular mass distribution curves shifted to higher molecular masses with conversion. The produced polymers were also characterized by low polydispersity indexes.