Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 7, с. 1225–1229

УДК 541.64:547(538.141+39)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ 2-МЕТИЛ-2-НИТРОЗОПРОПАНА[1]

© 2004 г. Л. Л. Семенычева, М. А. Лазарев, Д. Ф. Гришин

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

Поступила в редакцию 03.07.2003 г.
Принята в печать 11.03.2004 г.

Радикальная сополимеризация стирола с акрилонитрилом при 100°C в присутствии пероксида бензоила и 2-метил-2-нитрозопропана характеризуется отсутствием гель-эффекта и смещением кривых молекулярно-массового распределения в область высоких ММ с ростом конверсии, а также относительно низкими значениями коэффициентов полидисперсности синтезированных образцов. Продолжительность сополимеризации в сравнении с процессом без добавок увеличивается не более чем в 2 раза.

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеры стирола с акрилонитрилом являются одними из важнейших крупнотоннажных полимерных продуктов и находят значительно более широкое практическое применение по сравнению с базовыми гомополимерами стирола и акрилонитрила [1]. В этой связи разработка эффективных методов синтеза указанного сополимера с невысокими значениями коэффициентов полидисперсности представляет несомненный интерес. Важный инструмент решения данной проблемы – активно разрабатываемая в последние годы концепция контролируемой радикальной полимеризации или полимеризации в режиме "живых" цепей [2–6], в основе которой, как правило, лежит обратимое взаимодействие между растущим макрорадикалом и стабильным спин-аддуктом, обеспечивающее линейное нарастание ММ во времени.

Подавляющее большинство исследований, выполненных к настоящему моменту в указанной области, касается синтеза гомополимеров на основе стирола. Значительно меньшее число работ посвящено радикальной сополимеризации виниловых мономеров.

Наиболее часто в качестве регуляторов роста полимерной цепи в условиях радикального инициирования используют стабильные нитроксильные радикалы и их источники [5, 7], в частности нитрозосоединения и нитроны [8–12]. Последние позволяют проводить полимеризацию метилметакрилата без гель-эффекта в температурных условиях, максимально приближенных к промышленным (60–70°C).

В данной работе изучено влияние 2-метил-2-нитрозопропана (**МНП**) как регулятора роста цепи на радикальную сополимеризацию стирола с акрилонитрилом. Ранее МНП был успешно использован нами для проведения контролируемого синтеза ПС и ПММА [12, 13].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-32427) и Конкурсного центра фундаментального естествознания Министерства Российской Федерации.

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

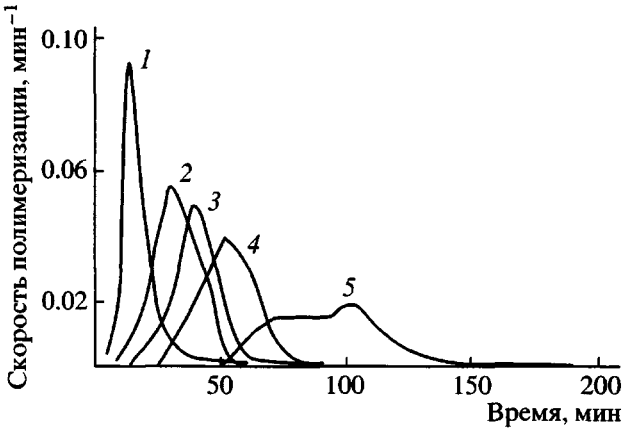


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации стирола с акрилонитрилом в присутствии пероксида бензоила (0.4 мол.%) и МНП. [МНП] = 0 (*1*), 0.08 (*2*), 0.2 (*3*), 0.3 (*4*) и 0.35 мол. % (*5*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МНП синтезировали по методике [14]. Мономеры, растворители и пероксид бензоила, использованный в качестве инициатора, очищали по стандартным методикам [15–17]. Контроль кинетики полимеризации осуществляли весовым и термографическим методами [18]. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров, переосажденных в изопропиловый спирт из раствора в ацетоне, изучали вискозиметрически и методом ГПХ на установке с пятью стирогелевыми колонками с диаметром пор 10^5, 3×10^4, 10^4, 10^3 и 250 Å ("Waters", США). Детектором служил дифференциальный рефрактометр R-403 ("Waters", США), элюентом – ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты [19]. Средневязкостную ММ сополимеров рассчитывали по формуле $[\eta] = 5.3 \times 10^{-4} \times M^{0.61}$ (растворитель МЭК, 30°C) [20]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре АЭ-4700 в соответствии с методикой [21]. Эталон для калибровки магнитного поля – ионы марганца в кристаллической решетке оксида магния.

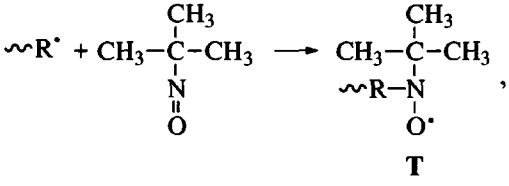
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию акрилонитрила со стиролом, инициированную пероксидом бензоила при 100°C, исследовали в смеси азеотропного состава (40 : 60 мол. %).

Результаты кинетических исследований свидетельствуют о том, что в присутствии МНП процесс наблюдается с меньшим автоускорением, чем без добавки (рис. 1), а при соотношении МНП и инициатора, близком к эквимольному, наблюдается полное подавление гель-эффекта, приводящего к спонтанному росту ММ в условиях неконтролируемой радикальной полимеризации. При этом скорость сополимеризации в присутствии нитрозосоединения уменьшается незначительно по сравнению с процессом синтеза сополимера без добавки МНП.

Рис. 2. Спектр ЭПР, наблюдаемый при сополимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии пероксида бензоила и МНП.

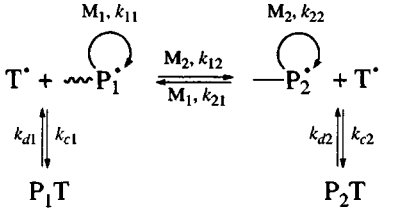
Методом ЭПР в исследуемой системе зарегистрирован нитроксильный спин-аддукт (триплет дублетов) с константами расщепления $a_N = 14.4$ Э; $a_H = 3.6$ Э (рис. 2). Его появление обусловлено взаимодействием растущего макрорадикала с нитрозосоединением по схеме



(1)

где R – радикал роста.

Образовавшиеся в системе стабильные нитроксильные спин-аддукты (T$^\bullet$) в дальнейшем способны принимать непосредственное участие в стадии роста полимерной цепи по схеме обратимого ингибирования [7, 22]



(2)

Здесь M_1, M_2 – сополимеризующиеся мономеры; P_1, P_2 – растущие радикалы сополимеризующихся мономеров; T – нитроксильный спин-аддукт.

Анализ молекулярно-массовых характеристик синтезированных сополимеров подтверждает контроль роста цепи при сополимеризации в присутствии МНП. Из таблицы и рис. 3 видно, что в присутствии нитрозосоединения средневязкостная ММ сополимера равномерно нарастает с увеличением конверсии.

Кривые ММР образцов сополимеров, полученные методом ГПХ, также свидетельствуют о протекании сополимеризации в контролируемом режиме. Как следует из анализа кривых ММР, приведенных на рис. 4, при малых конверсиях (кривая *1*, конверсия 3%) основу полимеризата составляет олигомер. Степень его полимеризации при этой конверсии изменяется в интервале 2–7, причем в составе олигомерной фракции преобладают димеры и тримеры. С увеличением конверсии доля олигомерной фракции убывает, и в системе благодаря реализации механизма обратимого ингибирования возрастает доля высокомолекулярного полимера. На конверсии 30% олигомерная фракция слабо проявляется в виде размытого низкомолекулярного плеча унимодальной кривой ММР полимерного образца (рис. 4, кривые *2* и *3*). При дальнейшем росте конверсии (50% и выше) в системе остаются только высокомолекулярные продукты (рис. 4, кривые *4* и *5*). При этом кривые ММР наглядно свидетельствуют о том, что высокомолекулярная мода с увеличением степени превращения смещается в область высоких ММ, что характерно для полимеризации в режиме "живых" цепей [3–5].

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров стирола с акрилонитрилом, синтезированных в присутствии пероксида бензоила (0.4 мол. %) и МНП

МНП, мол. %	Конверсия мономера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0	49	100.0	313.0	3.1
	66	248.0	1023.0	4.1
0.35	3	0.6	0.9	1.5
	27	5.5	40.9	7.4(1.4*)
	33	10.2	42.0	4.1(1.4*)
	52	39.7	96.8	2.4
	78	56.4	127.1	2.3

* Данные расчета полидисперсности сополимеров без учета олигомерной фракции.

Полученные результаты позволяют обоснованно предположить, что в начале процесса взаимодействие МНП с радикалами роста (схемы (1) и (2)) ограничивается образованием низкомолекулярных алкоксиаминов, что хорошо соответствует литературным данным, согласно которым константа скорости реакций акцептирования МНП и взаимодействия растущего и нитроксильного радикалов на несколько порядков выше константы скорости роста [3, 23]. Аналогичные кривые

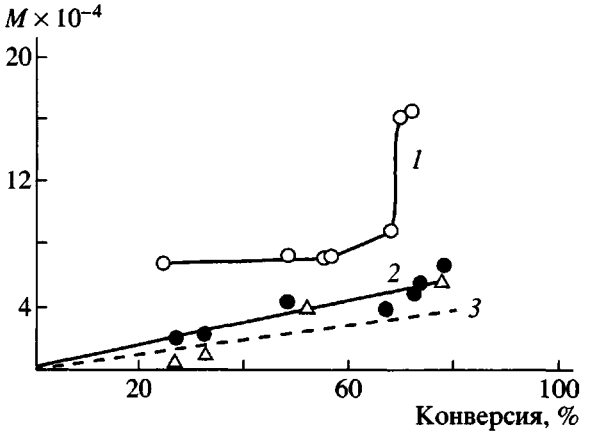


Рис. 3. Зависимость средневязкостной (*1*, *2*) и среднечисленной (*3*) ММ сополимера от степени конверсии. Инициатор пероксид бензоила (0.4 мол. %). Температура синтеза 100°C. [МНП] = 0 (*1*) и 0.35 (мол. %) (*2*, *3*).

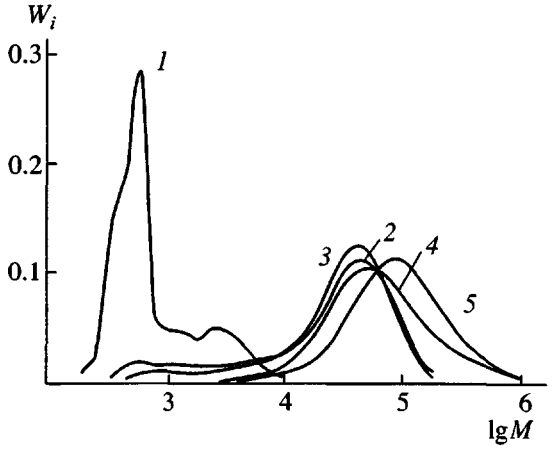


Рис. 4. Кривые молекулярно-массового распределения сополимеров, синтезированных при 100°C в присутствии пероксида бензоила (0.4 мол. %) и МНП (0.35 мол. %). Конверсия 3 (*1*), 27 (*2*), 33 (*3*), 52 (*4*) и 78 % (*5*).

ММР характерны для контролируемого синтеза сополимеров в условиях радикального инициирования и, в частности, описаны в работе [24].

В таблице приведены коэффициенты полидисперсности M_w/M_n образцов сополимеров, рассчитанные на основе анализа кривых ММР с учетом и без учета олигомерной фракции. Из полученных данных следует, что для образцов, синтезированных с добавками МНП, в целом коэффициенты полидисперсности с конверсией уменьшаются. Причем, если рассматривать только высокомолекулярный полимер, то при средних значениях конверсии (27–42%) он имеет относительно низкую полидисперсность (M_w/M_n = 1.4–1.5), несколько возрастающую к концу процесса (M_w/M_n = 2.3). Особенно важно, что в целом коэффициенты полидисперсности сополимеров, синтезированных в присутствии нитрозосоединения, значительно ниже, чем для образцов, полученных без добавки МНП, которые имеют значения M_w/M_n более 3.1 на конверсии 49% и превышают 4.1 на конверсии 66% (таблица).

Таким образом, добавки МНП позволяют управлять не только кинетическими параметрами сополимеризации стирола с акрилонитрилом, но также дают возможность эффективно регулировать молекулярно-массовые характеристики сополимеров при незначительном снижении скорости процесса. При этом коэффициенты полидисперсности образующихся полимеров несколько ниже, чем для образцов, полученных без добавок МНП, хотя и существенно превышают аналогичные параметры при протекании полимеризации в режиме "живых" цепей. Очевидно, что в данном случае синтез макромолекул протекает как по схеме обычной радикальной полимеризации, так и по механизму обратимого ингибирования. Однако вклад последнего несколько ниже, чем при использовании МНП как регулятора роста цепи при радикальной гомополимеризации стирола [12, 13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moad G., Solomon D.H.* The Chemistry of Free Radical Polymerization. London: Pergamon Press, 1995.
2. *Matyjaszewski K.* Controlled / Living Radical Polymerization. Oxford: Univ. Press, 2000.
3. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
4. *Гришин Д.Ф., Семенычева 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. *Смирнов Б.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
7. *Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4365.
8. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Булгакова С.А., Мазанова Л.М., Колякина Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 533.
9. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В., Полянскова В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 205.
10. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
11. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
12. *Grishin D.F., Semyonycheva L.L., Kolyakina E.V.* // Mendeleev Communications. 1999. № 6. P. 250.
13. *Павловская М.В., Колякина Е.В., Полянскова В.В., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1909.
14. *Terabe S., Konaka S.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. № 14. P. 2163.
15. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Клайна Т. М.: Мир, 1966.
16. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1976. Т. 1.
17. Сборник: Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. Сб. 4.
18. *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.
19. *Shimura J.* // J. Polym. Sci. A. 1966. V. 2. № 4. P. 427.
20. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
21. *Разуваев Г.А., Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Черкасов В.К.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 113.

22. *Mercier C.Le., Lutz J.F., Margue S., Moigne F.Le., Tordo P., Lacroix-Desmazes P., Boulevin B., Couturier J.-L., Guerret O., Martsche R., Sobek J., Fisher H.* // Controlled / Living Radical Polymerization. Washington: Am. Chem. Soc., 2000. P. 109.

323. *Зубарев В.Е.* Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984.

24. *Черникова Е.В., Покатаева З.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 221.

Copolymerization of Styrene with Acrylonitrile in the Presence of 2-Methyl-2-Nitrosopropane

L. L. Semenycheva, M. A. Lazarev, and D. F. Grishin

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

Abstract—The free-radical copolymerization of styrene with acrylonitrile at 100°C in the presence of benzoyl peroxide and 2-methyl-2-nitrosopropane is characterized by the absence of the gel effect and the relatively low polydispersity of the samples synthesized. A shift in molecular mass distribution curves to high molecular masses is observed. The time of copolymerization increases by no more than a factor of two compared to the reaction proceeding without additives.