ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2005, том 47, № 6, с. 898–908

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):547.538.141

ПСЕВДОЖИВАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА СО СТИРОЛОМ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ НИТРОКСИЛАМИ[1]

© 2005 г. М. Ю. Заремский, А. Л. Резниченко, Ю. В. Гриневич, Е. С. Гарина, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.
Принята в печать 19.01.2005 г.

Радикальная сополимеризация винилацетата со стиролом в присутствии обычных инициаторов в условиях избытка винилацетата протекает с низким выходом по механизму "dead-end". Введение нитроксилов в систему позволяет направить реакцию по псевдоживому механизму обратимого ингибирования. Это приводит не только к повышению выхода и молекулярной массы сополимера, но и открывает уникальную возможность получать на глубоких конверсиях высокомолекулярные градиентные сополимеры с низкой композиционной неоднородностью. Подробно изучена кинетика сополимеризации в зависимости от соотношения мономеров, природы и концентрации нитроксила, температуры, введения уксусного ангидрида, а также определены количественные характеристики псевдоживого механизма.

ВВЕДЕНИЕ

"Живые" ионные и псевдоживые радикальные процессы полимеризации и сополимеризации позволяют получать полимеры и сополимеры с заданной ММ, узким ММР и низкой композиционной неоднородностью. Однако возможность реализации того или иного "живого" или псевдоживого механизма полимеризации, как правило, ограничена узким кругом мономеров. Так, осуществить псевдоживую полимеризацию одного из наименее активных в радикальной полимеризации мономеров – винилацетата (**ВА**) до сих пор удавалось лишь в редких случаях – в присутствии агентов обратимой передачи цепи и Al-органических катализаторов [1–3]. В условиях обратимого ингибирования нитроксилами ВА не полимеризуется.

Ранее были описаны случаи псевдоживой сополимеризации со стиролом мономеров, не способных к "живой" полимеризации (см. ссылки в работе [4]). Нами был обоснован общий подход к вовлечению таких мономеров в псевдоживой процесс путем их сополимеризации с более активным мономером, легко полимеризующимся по псевдоживому механизму. Таким мономером-"активатором" при использовании обратимого ингибирования служит стирол, поскольку, во-первых, в большинстве мономерных пар стирол активнее, чем второй мономер, а, во-вторых, его гомополимеризация с участием обычных нитроксилов происходит по псевдоживому механизму, близкому к идеальному. В частности, с применением этого подхода была осуществлена псевдоживая сополимеризация стирола с акрилатами, акрилонитрилом и метилметакрилатом в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (**ТЕМПО**) [5–8].

Цель настоящей работы – исследование радикальной сополимеризации ВА со стиролом в условиях обратимого ингибирования нитроксилами как способа контролируемого синтеза композиционно однородных сополимеров стирола и ВА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол и ВА очищали по стандартной методике. Перекись бензоила и ДАК, используемые в качестве инициатора, перекристаллизовывали из

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32183) и программы Отделения химии и науки о материалах РАН (государственный контракт № 10002-251/ОХНМ-04/25-117).

E-mail: zaremski@mail.ru (Заремский Михаил Юрьевич).

этилового спирта и хранили в холодильнике. ТЕМПО и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил (**ТЕМПОН**) марки "Sigma", фенил-N-*трет*-бутилнитрон (**ФБН**) марки ICN использовали без дополнительной очистки. Уксусный ангидрид предварительно перегоняли.

Полимеризационную смесь (0.2–0.5 мл) готовили растворением необходимых количеств инициатора и ингибитора (и уксусного ангидрида) в мономерной смеси. Сополимеризацию осуществляли в запаянных ампулах, дегазированных путем трехкратного замораживания–размораживания до остаточного давления 0.003 мм рт. ст. Выделение продуктов сополимеризации проводили методом лиофильного высушивания из бензола в вакууме.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультрастирагелем с размерами пор 10^3 и 10^5 Å, а также линейной колонкой. Средние ММ рассчитывали на основе калибровки по ПС-стандартам.

Композиционную неоднородность сополимеров исследовали методом турбидиметрического титрования в системе ТГФ (растворитель)–гептан (осадитель); в 3 мл ТГФ растворяли 0.0045 г сополимера. Оптическую плотность измеряли с помощью спектрофотометра "Specord M-20" при длине волны $\lambda = 600$ нм.

Состав сополимеров устанавливали по ИК-спектрам пленок сополимеров на флюоритовых стеклах (прибор "Specord M-20") с использованием линейной калибровочной зависимости $D_{CO}/D_{Ph} = f(F_{BA}/F_C)$ для полос поглощения 1730 и 1600 $см^{-1}$ соответственно. Кроме того, состав некоторых сополимеров определяли также при помощи ПМР[2]. Расчет проводили по формуле $F_C = 6x/(5 + 3x)$, где $x = (I_1 + I_2)/I_3$, I_1, I_2 – интенсивность полос поглощения протонов Ph (7.0–7.1 и 6.5–6.6 м.д.), I_3 – сумма интенсивностей набора полос поглощения скелетных протонов стирола и ВА, а также протонов CH_3 (ВА) в интервале 1.2–2.7 м.д.

Кинетику сополимеризации исследовали на дифференциальном автоматическом изотермическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения (dQ/dt). Объем образца составлял 0.3 мл. Пересчет калориметрических кривых в кинетические проводили по компьютерной программе, учитывающей изменение теплового эффекта сополимеризации в соответствии с изменением текущего состава мономерной смеси согласно концевой модели, используя значения энтальпий полимеризации: $\Delta H_{11} = -69$ кДж/моль (стирол), $\Delta H_{22} = -86$ кДж/моль (ВА) [9], $\Delta H_{12} = \Delta H_{21} = -76$ кДж/моль [10].

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1307, работающем в трехсантиметровом диапазоне. Регистрацию проводили при комнатной температуре после нагревания ампулы с образцом (0.05 мл) в бане в течение определенного времени. Количество радикалов рассчитывали двойным интегрированием спектра с помощью ЭВМ с последующим отнесением полученной величины к величине сигнала эталона (ион Mn^{2+} в MgO).

Гидролиз сополимера проводили следующим образом. 0.052 г сополимера, содержащего 23 мол. % ВА, растворяли в 2.5 мл бензола. К раствору добавляли 0.53 мл 4%-ного раствора NaOH в MeOH и 0.01 мл воды. Реакционную смесь (остававшуюся гомогенной) грели в запаянной ампуле на кипящей водяной бане 7 ч. Продукт выливали в метанол (20 мл). Выпавший осадок отцентрифугировывали и трижды промывали метанолом, после чего высушивали в вакууме. Выход сополимера стирола с виниловым спиртом составил 85%, степень гидролиза звеньев ВА по ИК-спектрам – не менее 97%, что отвечает остаточному содержанию ВА в сополимере <0.7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

"Классическая" радикальная сополимеризация винилацетата со стиролом

Радикальная сополимеризация стирола (M_1) с ВА (M_2) необычна тем, что константы сополимеризации различаются на три порядка: $r_1 = 60$, $r_2 = 0.06$ [11]. Это означает, что относительная скорость расхода стирола при сополимеризации во много раз больше, чем ВА, т.е. последний в этой системе играет роль скорее растворителя для гомополимеризации стирола, чем сомономера. Реальный процесс сополимеризации (с встраиванием в цепь обоих мономеров) может происходить только в том случае, когда ВА в реакционной смеси будет существенно больше, чем стирола. Поэтому получить сополимер стирола с

[2] ПМР-анализ сополимеров в CCl_4 осуществлен на спектрометре "Brucker MLS-300" в лаборатории Спектральных исследований ИНХС РАН М.П. Филатовой, за что авторы выражают ей искреннюю благодарность.

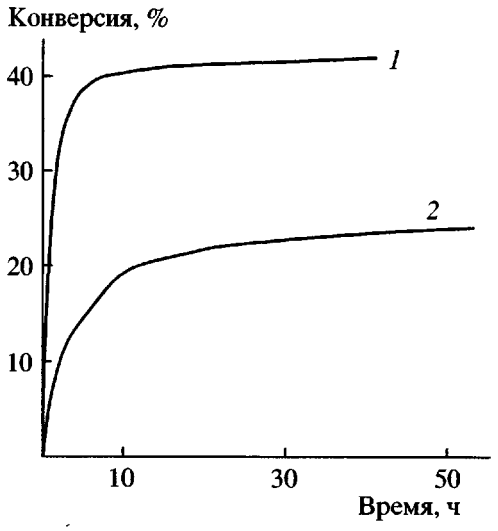


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации стирола с ВА. [ДАК] = 0.3 (*1*) и 0.03 моль/л (*2*). Мольное соотношение стирол : ВА = 30 : 70, 80°С.

ВА путем радикальной сополимеризации можно лишь в системах, заметно обогащенных ВА.

Процесс сополимеризации в таких системах осложняется тем, что реакция не доходит до высоких конверсий. На рис. 1 приведены кинетические кривые сополимеризации стирола и ВА в присутствии ДАК. Видно, что сополимеризация в системе с содержанием ВА 70 мол. % заканчивается задолго до полного превращения мономеров. В присутствии 3×10^{-2} моль/л ДАК предельная конверсия составляет всего 24%. При увеличении концентрации инициатора на порядок она повышается до 42%, но продукт сополимеризации становится олигомерным ($M_n = 800$, $M_w/M_n = 2.7$). Содержание ВА в сополимере на предельных конверсиях не превышает 30% (табл. 1).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что обычная радикальная сополимеризация стирола с избытком ВА протекает в так называемом dead-end режиме, т.е. заканчивается задолго до исчерпания мономеров. Это можно объяснить низкой скоростью сополимеризации [12], постоянно уменьшающейся по мере исчерпания стирола, поскольку условно реакцию можно представить как гомополимеризацию стирола в разбавленном растворе ВА. При этом основная часть инициатора успевает распасться еще до окончания сополимеризации, и реакция заканчивается вследствие прекращения инициирования в системе.

Повысить содержание ВА в сополимере, увеличивая долю ВА в исходной мономерной смеси выше 70%, оказывается невозможным, так как при этом неизбежно понижается скорость сополимеризации и соответственно предельная конверсия Q. Например, в системе стирол : ВА = 15 : 85 (моли) предельная конверсия уменьшается до 21%, а содержание ВА в сополимере составляет всего 31% (табл. 1). Таким образом, в обычной радикальной сополимеризации стирола и ВА не удается одновременно добиться высоких конверсий, степени полимеризации и содержания ВА в сополимере.

Таблица 1. Предельные конверсии Q, молекулярная масса и состав сополимеров ВА и стирола в зависимости от состава мономерной смеси и механизма процесса

Инициатор, ингибитор	Концентрация, моль/л	f_{BA}, %	Q, %	F^*_{BA}, %	$M_n \times 10^3$	M_w/M_n
Обычная сополимеризация, инициированная ДАК или перекисью бензоила, при 80°С						
ДАК	0.03	70	24	6/7		
	0.3	70	42	23(29.0)/29	0.8	2.7
Перекись бензоила	0.005	85	11	(10.4)/16		
	0.015	85	21	31/26	10	2.4
Псевдоживая сополимеризация, инициированная перекисью бензоила, в присутствии ТЕМПО при 120°С						
Перекись бензоила	0.005	25	86	11.5/13	63	1.3
		50	58	18.5/15	50	1.4
ТЕМПО	0.006	70	44	27(28.0)/31	34	2.3

* F_{BA} – содержание в сополимере звеньев ВА, найденное (числитель) и рассчитанное согласно концевой модели Майо–Льюиса для констант $r_C = 60$, $r_{BA} = 0.06$ [11] (знаменатель); здесь и в табл. 2 в скобках приведены значения, полученные методом ЯМР ^{1}Н.

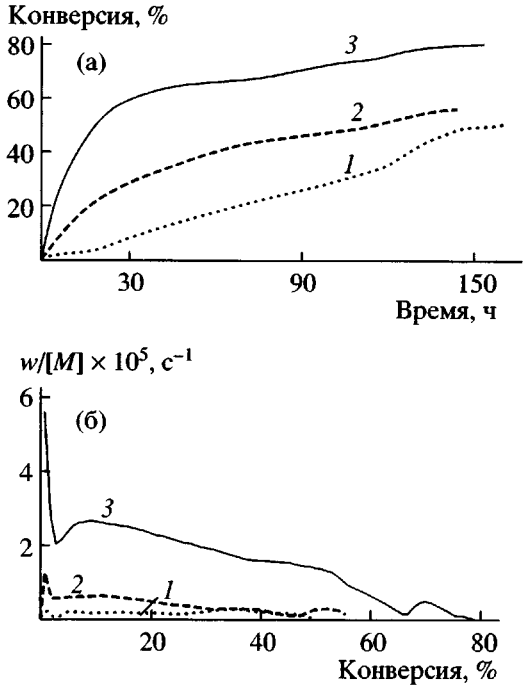


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые псевдоживой сополимеризации ВА со стиролом. [ТЕМПО] = 6, [перекись бензоила] = 5 ммоль/л, 120°С. Мольное соотношение стирол : ВА = 20 : 80 (*1*), 45 : 55 (*2*) и 71 : 29 (*3*).

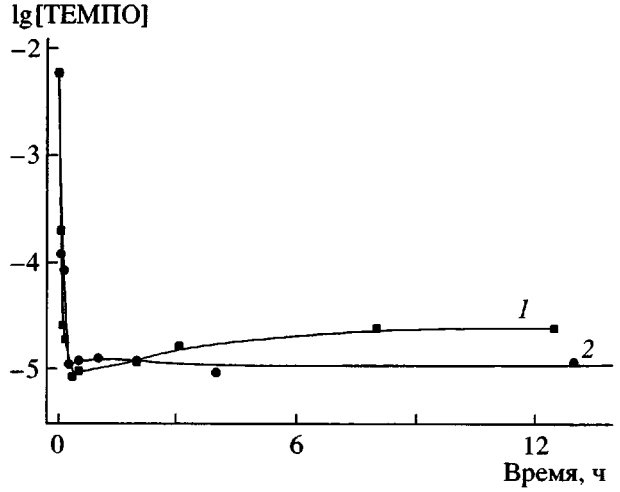


Рис. 3. Зависимость концентрации ТЕМПО от времени сополимеризации в системе стирол–ВА (30 : 70), 120°С, $[ТЕМПО]_0$ = 6, [перекись бензоила] = 5 ммоль/л. *1* – без добавки уксусного ангидрида, *2* – 6 ммоль/л уксусного ангидрида.

Псевдоживая сополимеризация ВА со стиролом в присутствии ТЕМПО

Соотношение реакционных способностей стирола и ВА в сополимеризации дает основание предположить, что введение нитроксила ТЕМПО в эту систему позволит направить реакцию по псевдоживому механизму. Известно [4], что для осуществления псевдоживой сополимеризации в присутствии нитроксилов необходимо, чтобы на конце растущих цепей находились стирольные радикалы, которые при взаимодействии с ТЕМПО дают "живые" аддукты. Превосходящая на три порядка активность стирола в реакциях роста по радикальному механизму обеспечивает полностью выполнение этого требования (см. ниже).

Для доказательства того, что реакция в исследуемой системе происходит по псевдоживому механизму, необходимо было экспериментально подтвердить следующие факты: протекание процесса на фоне относительно высокой концентрации нитроксила T$^{\cdot}$, что обеспечивает подавление квадратичного необратимого обрыва растущих цепей; стационарность процесса, свидетельствующая об установлении устойчивого равновесия между "спящими" (PT) и растущими цепями (P$^{\cdot}$):

$$PT \rightleftharpoons P^{\cdot} + T^{\cdot}; \qquad (1)$$

линейный рост M_n сополимера пропорционально конверсии (подтверждающий, что все цепи стартуют практически одновременно, и их число не меняется по ходу сополимеризации).

Исследование влияния ТЕМПО (в концентрации 6 ммоль/л при соотношении ТЕМПО : инициатор = 1.2 : 1) на сополимеризацию при различных составах мономерной смеси показало (табл. 1), что введение нитроксила позволяет значительно повысить выход и ММ и сузить ММР продукта. Скорость сополимеризации (рис. 2) и выход сополимера закономерно повышаются с уменьшением доли ВА в исходной смеси. Однако сополимеры, полученные из смесей, обогащенных стиролом, практически не содержат ВА. Поэтому все дальнейшие исследования механизма сополимеризации стирола с ВА в присутствии ТЕМПО проводили при мольном соотношении стирол : ВА = 30 : 70, т.е. при таком соотношении, когда ВА начинает заметно вступать в сополимеризацию.

Методом ЭПР было установлено, что основной процесс сополимеризации в системе идет на фоне стационарной концентрации ТЕМПО ~ 10^{-5} моль/л (рис. 3). Калориметрические измерения показали, что в этой области приведенная скорость (w/[M] ~ ~ 10^{-6} $с^{-1}$) полимеризации также почти не меняет-

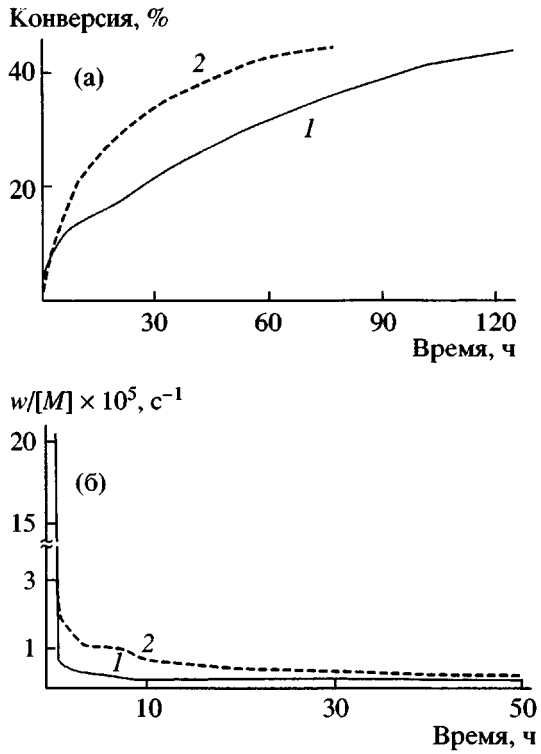


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые сополимеризации стирола и ВА (30 : 70), [ТЕМПО] = 6, [перекись бензоила] = 5 ммоль/л, 120°С. *1* – в отсутствие, *2* – в присутствии уксусного ангидрида.

ся (рис. 4). Количество радикалов роста P$^{\cdot}$ при такой скорости реакции

$$w/[M] = k_p[P^{\cdot}] \qquad (2)$$

Таблица 2. Изменение молекулярно-массовых характеристик и состава сополимеров ВА и стирола с ростом конверсии q ([перекись бензоила] = 5 ммоль/л, [ТЕМПО] = 6 ммоль/л, 120°С)

Время, ч	q, %	F_{BA}, %	$F^*_{BA\ текущ}$, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
6	7	11.5	5	11	1.6
16.5	14	13	8	20	1.4
80	24	15	16	25	1.6
150	44	27(28.0)	98	34	2.3
10**	7	11	5	10	1.2
30**	22	15	14	26	1.3
65**	28	16.5	24	34	1.5
80**	46	32	98	36	1.9

* Содержание ВА в порции мономерных звеньев, присоединяющихся к цепи при данной конверсии, рассчитанное согласно концевой модели Майо–Льюиса для констант r_C = = 60, r_{BA} = 0.06 [11].

** В присутствии 6 ммоль/л уксусного ангидрида.

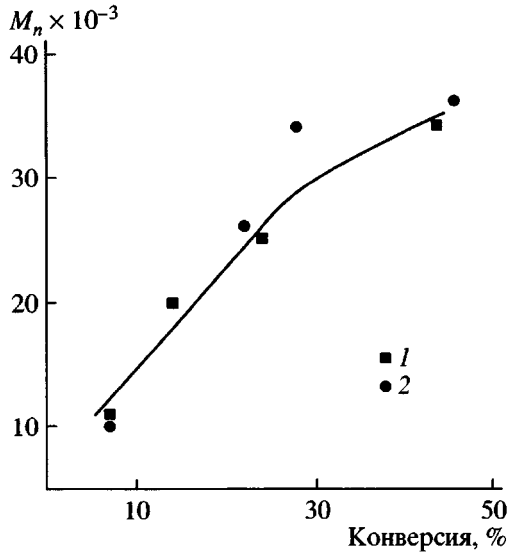


Рис. 5. Конверсионный рост M_n сополимера стирол–ВА, полученного в отсутствие (*1*) и в присутствии уксусного ангидрида (*2*). [ТЕМПО] = 6, [перекись бензоила] = 5 ммоль/л, мольное соотношение стирол : ВА = 30 : 70, 120°С.

составляет[3] ~10^{-8}–10^{-9} моль/л. Следовательно, концентрация радикалов нитроксила в тысячи раз превышает концентрацию активных радикалов роста, поэтому обрыв растущих цепей происходит главным образом на радикалах ТЕМПО, а вероятность квадратичного обрыва низка.

При изменении концентрации ТЕМПО и перекиси бензоила, но сохранении их соотношения кинетические закономерности и предельная конверсия (40–45%) практически не меняются.

M_n образующегося сополимера повышается с конверсией по линейному закону (по крайней мере в области до конверсии 30%) (рис. 5). Одновременно с удлинением цепи происходит обогащение сополимера винилацетатом (табл. 2).

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что в системе реализуется псевдоживой механизм за счет периодического реинициирования полимеризации образующимися аддуктами сополимер–ТЕМПО. Псевдоживой механизм позволяет не только получать высокомолекулярные продукты (M_n ~ 10^4), но и синтезировать при конверсиях, близких к предельным,

[3] Здесь и далее в расчетах использовали эффективное значение k_p = 1450 л/моль с, полученное в соответствии с концевой моделью роста при k_p = 2040 л/моль с для гомополимеризации стирола, и 50000 л/моль с [13] для гомополимеризации ВА при соотношении [ВА] : [стирол] = 7 : 3 при 120°С.

градиентный сополимер, состав которого меняется вдоль полимерной цепи. Превосходящая на три порядка активность стирола приводит к тому, что на начальных конверсиях образуются макромолекулы, содержащие в основном стирольные звенья; по мере удлинения цепи реакционная смесь обогащается ВА, в результате чего содержание ВА в макромолекуле плавно увеличивается, и сополимер приобретает градиентное распределение звеньев.

Градиентный сополимер характеризуется намного меньшей композиционной неоднородностью, чем полученный "классической" радикальной сополимеризацией, о чем свидетельствуют кривые турбидиметрического титрования (рис. 6)[4]. Градиентный сополимер имеет область осаждения значительно более узкую, чем "классический" того же состава при той же конверсии. Это является отражением того, что "классический" сополимер представляет собой набор молекул разного состава (от обогащенных стиролом, образовавшихся на начальных конверсиях, до обогащенных ВА, образовавшихся на предельных конверсиях), осаждающихся при различных количествах добавленного осадителя. Напротив, все молекулы градиентного сополимера "собираются" одинаково по ходу всей сополимеризации и имеют в любой момент времени близкий состав, вследствие чего и осаждаются в узкой области титрования.

На высокую композиционную однородность градиентного сополимера указывает также и то, что он полностью растворим в ацетоне, тогда как его "классический" аналог содержит нерастворимую фракцию, обогащенную стиролом.

Щелочной гидролиз градиентного сополимера приводит к практически количественному образованию амфифильного сополимера стирола с виниловым спиртом. Гидролизованный градиентный сополимер растворим (в отличие от блок-сополимера [14]) в бензоле, ацетоне, этилацетате, ТГФ, но не растворим в низших спиртах. Таким образом, псевдоживой характер сополимеризации в присутствии нитроксилов дает возможность получать амфифильные сополимеры.

[4] Нами была разработана система растворитель–осадитель ТГФ–гептан, в которой фракционирование сополимеров стирола и ВА происходит преимущественно по составу, а не по молекулярным массам.

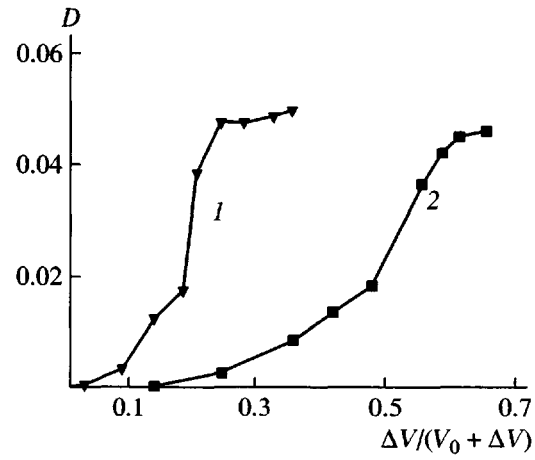


Рис. 6. Кривые турбидиметрического титрования сополимеров: *1* – градиентный с F_{BA} = 27%, *2* – классический с F_{BA} = 23%. [Сополимер] = = 0.15%, растворитель ТГФ, осадитель гептан.

Однако низкая скорость сополимеризации и невысокая предельная конверсия (<45%) ограничивают синтетические возможности псевдоживого процесса. Поэтому весьма важной задачей является повышение скорости реакции при сохранении ее псевдоживого механизма. В настоящей работе мы исследовали три основных подхода к решению этой проблемы: введение специальных добавок, повышение температуры реакции и варьирование природы нитроксила.

Влияние уксусного ангидрида на псевдоживую сополимеризацию стирола и ВА в присутствии ТЕМПО

Известен ряд соединений, которые в концентрациях, сопоставимых с исходной концентрацией нитроксила, способны ускорять ход полимеризации стирола [15]. В качестве таких добавок могут выступать уксусный ангидрид, сильные органические кислоты, меркаптаны и некоторые другие соединения. Механизм действия большинства добавок в настоящее время еще не известен, тем не менее полезный эффект их практического применения не вызывает сомнений. Одним из сильных ускоряющих агентов является уксусный ангидрид.

Применительно к сополимеризации действие уксусного ангидрида практически не было изучено, поэтому мы исследовали его влияние на псевдоживую сополимеризацию стирола и ВА. Кинетический анализ показал, что в начальный период, когда в основном происходит только

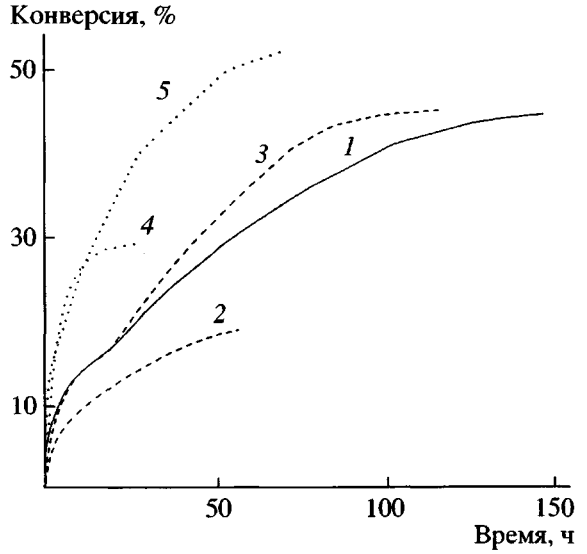


Рис. 7. Кинетические кривые сополимеризации стирола с ВА (30:70) под действием 5 ммоль/л перекиси бензоила и различных агентов обратимого ингибирования: *1* – [ТЕМПО] : [перекись бензоила] = 1.2 : 1, 120°C; *2* – [ТЕМПОН] : [перекись бензоила] = 1.2 : 1, 120°C; *3* – [ТЕМПОН] : [перекись бензоила] = 1.2 : 1, 140°C; *4* – [ФБН] : [перекись бензоила] = 3 : 1, 100°C; *5* – [ФБН] : [перекись бензоила] = 10 : 1, 100°C.

"гомополимеризация" стирола, ускоряющий эффект уксусного ангидрида довольно значителен, затем его действие малозаметно (рис. 4). При добавлении уксусного ангидрида предельная конверсия (Q = 46%) почти не изменяется, зато общее время полимеризации удается сократить со 150 до 80 ч. ЭПР-анализ показал, что и в присутствии "ускорителя" реакция происходит на фоне стационарной концентрации ТЕМПО (рис. 3). Поэтому псевдоживой механизм реакции сохраняется и в присутствии уксусного ангидрида, о чем свидетельствует конверсионный рост M_n сополимера, остающийся практически таким же, что и без его участия (рис. 5). Важно отметить, что добавление "ускорителя" приводит к заметному сужению ММР сополимера (табл. 2). Это происходит, по-видимому, благодаря увеличению скорости псевдоживого процесса, т.е. уменьшению вклада побочных реакций (например, спонтанного инициирования), скорость которых заметно не меняется.

Таким образом, использование уксусного ангидрида в качестве добавки при полимеризации стирола и ВА в присутствии ТЕМПО позволяет увеличить скорость полимеризации в 2 раза (без изменения предельной конверсии) при сохранении псевдоживого механизма реакции, а также снизить коэффициент полидисперсности образующихся сополимеров.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики и состав сополимеров стирола и ВА, полученных на предельных конверсиях Q, в присутствии ТЕМПОН в системе стирол : ВА = 30 : 70 ([перекись бензоила] = = 5 ммоль/л, [ТЕМПОН] = 6 ммоль/л)

T, °C	Q, %	F_{BA}, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
120	35.5	24.5	34.3	1.9
140	53	34.5	23.3	3.0

Влияние температуры на псевдоживую сополимеризацию стирола и ВА

Степень проявления псевдоживого механизма определяется в основном способностью связи макрорадикал–нитроксил к обратимому разрыву, которая в свою очередь зависит от температуры. Повышение температуры полимеризации приводит к смещению равновесия (1) в сторону "живых" цепей. В результате этого полимеризация идет с большей скоростью. В то же время увеличение температуры может привести и к отрицательным последствиям, таким, например, как термодеструкция нитроксила. Для ТЕМПО она становится заметной при ~140°C, но оксопроизводное ТЕМПО – ТЕМПОН характеризуется большей термостабильностью, что позволяет проводить псевдоживую полимеризацию стирола при 140°C. Можно было ожидать, что при сополимеризации стирола и ВА применение ТЕМПОН также приведет к увеличению скорости и предельной конверсии.

Кинетические кривые сополимеризации стирола и ВА в присутствии ТЕМПОН представлены на рис. 7, композиционные и молекулярно-массовые характеристики сополимеров – в табл. 3. Скорость сополимеризации при 120°C оказалась ниже, чем в присутствии ТЕМПО. Повышение температуры до 140°C способствовало тому, что предельная конверсия возросла до 53%, однако продукт обладал широким ММР. Такой результат является закономерным следствием увеличения скорости спонтанного инициирования полимеризации стирола, которое нарушает псевдоживой характер процесса. Состав сополимеров, синтезированных в присутствии как ТЕМПО, так и ТЕМПОН, с точностью до погрешности измерения одинаков.

Таким образом, проведение сополимеризации в системе стирол–ВА (30 : 70) при 140°С с использованием ТЕМПОН в качестве обратимого ингибитора позволяет лишь незначительно повысить предельную конверсию.

Псевдоживая сополимеризация стирола и ВА в присутствии полимерных нитроксилов на основе нитрона

Смещение равновесия (1) в сторону "живых" цепей возможно не только при повышении температуры, но и при замене нитроксила на более стабильный. Недавно было показано [16], что новые макронитроксилы на основе нитронов характеризуются при полимеризации стирола более лабильным равновесием (1), чем ТЕМПО. Это позволяет осуществлять псевдоживую полимеризацию с большей скоростью. Для проведения реакции под действием макронитроксилов в полимеризационную систему вводится ФБН (N); при этом макронитроксилы ($PN^{\cdot}$) образуются в системе in situ по реакции макрорадикала ($P^{\cdot}$) с нитроном

$$\begin{aligned} P^{\cdot} + N &\longrightarrow PN^{\cdot} \\ PN^{\cdot} + P'^{\cdot} &\rightleftharpoons PNP' \end{aligned} \qquad (3)$$

Можно предположить, что использование полимерных нитроксилов на основе нитронов позволит и в случае сополимеризации стирола и ВА увеличить скорость и выход. Для исследования сополимерзации стирола и ВА были выбраны системы ФБН : перекись бензоила с соотношением 10 : 1 и 3 : 1. Кинетические кривые полимеризации приведены на рис. 7, композиционные и молекулярно-массовые характеристики – в табл. 4. Видно, что в системе с десятикратным избытком ФБН выход сополимера невелик. Напротив, при трехкратном избытке ФБН реакция протекает с высокой скоростью, и предельная конверсия повышается до 53%, при этом полученный сополимер содержит ~35% ВА.

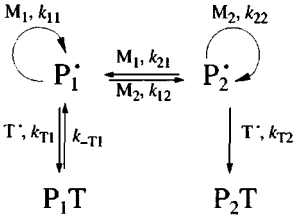
Следовательно, использование полимерных нитроксилов на основе ФБН позволяет в несколько раз поднять скорость сополимеризации в системе стирол–ВА, но данный подход приводит к образованию широкодисперсных сополимеров. Важное преимущество этого метода заключается в том, что он позволяет понизить температуру реакции до 100°С за счет увеличения константы равновесия (см. ниже). Особенностью этого подхода является также и то, что под действием макронитроксилов формируется не просто градиентный сополимер, а блок-сополимер градиентного сополимера (стирол–ВА) с ПС. Такой продукт получается по реакции макронитроксила (образующегося в самый начальный период реакции из первичного радикала роста $P^{\cdot}$ и представляющего собой практически чистый ПС) с растущей цепью градиентного сополимера P' (см. уравнение (3)).

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики и состав сополимеров стирола и ВА, полученных на предельных конверсиях Q (стирол : ВА = 30 : 70, [перекись бензоила] = 5 ммоль/л)

[ФБН] : [перекись бензоила]	T, °С	Q, %	F_{BA}, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
10 : 1	100	29.5	15	21.0	3.0
3 : 1	100	54	29.5	40.7	2.2
	120	23.5	14	–	–

Механизм псевдоживой сополимеризации ВА и стирола и его количественные характеристики

Полученные результаты показывают, что использованные приемы (введение добавок, повышение температуры, замена нитроксила) приводят лишь к заметному увеличению скорости сополимеризации, но не изменяют ее "затухающего" характера. Все процессы псевдоживой сополимеризации заканчиваются в области средних степеней превращения. Предельные конверсии при сополимеризации с участием различных нитроксилов находятся в интервале 45–55%. Содержание ВА во всех сополимерах составляет ≈30%. Понять причину затухания псевдоживого процесса можно из анализа кинетической схемы сополимеризации



(M_1 = стирол, M_2 = ВА).

В сополимеризационной системе устанавливаются два типа равновесий – для концевых радикалов стирола (P_1) и ВА (P_2). Как уже отмечено, радикал стирола $P_1^{\cdot}$ образует "живые" аддукты P_1T, легко диссоциирующие (с константой равновесия $K_1 = (1.5–2) \times 10^{-11}$ моль/л, 120°С [15]). Напротив,

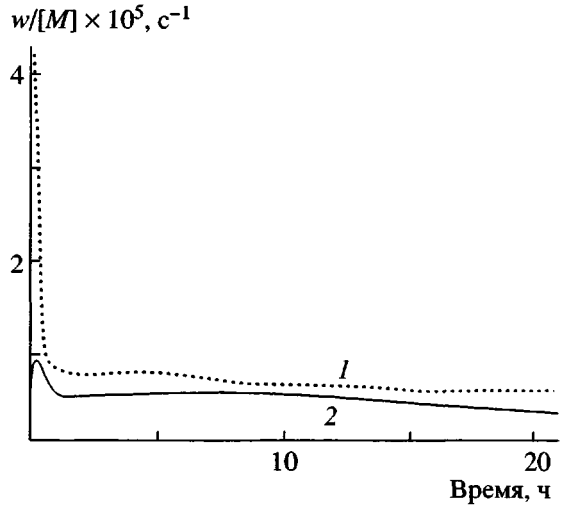


Рис. 8. Кинетические кривые сополимеризации стирола с ВА (30 : 70) (*1*) и гомополимеризации стирола в этилацетате (*2*) в присутствии ТЕМПО. [ТЕМПО] = 6, [перекись бензоила] = 5 ммоль/л, [стирол] = 4.4 моль/л (50 об. %).

связь в ВА-аддукте P_2T настолько прочная, что практически не способна распадаться в этих условиях ($K_2 \approx 0$). Относительная вероятность образования аддуктов P_1T и P_2T в предположении выполнимости принципа стационарности по радикалам роста в рамках концевой модели

$$k_{12}[P_1^{\cdot}][M_2] = k_{21}[P_2^{\cdot}][M_1], \qquad (4)$$

равенства констант захвата радикалов $P_1^{\cdot}$ и $P_2^{\cdot}$ нитроксилом

$$k_{T1} = k_{T2}$$

выражается как

$$\frac{(P_1T)}{(P_2T)} = \frac{k_{22}}{k_{11}}\frac{r_1[M_1]}{r_2[M_2]} \qquad (5)$$

Для исследуемой системы ($f_2 = 0.7$) отношение (5) составляет в начале сополимеризации $\approx 10^5$, и пока в системе существует хотя бы несколько процентов стирола, вероятность образования "живых" аддуктов P_1T будет намного выше, чем "неживых" P_2T. И лишь после полного исчерпания стирола, когда основным продуктом реакции будут аддукты P_2T, сополимеризация полностью прекратится. Расчет в соответствии с концевой моделью предсказывает исчерпание стирола, и следовательно, прекращение псевдоживой сополимеризации при конверсии ≈50% независимо от того, какой нитроксил ее "ведет"[5].

В области ниже предельных конверсий основным продуктом реакции являются "живые" аддукты P_1T с концевыми стирольными звеньями. Значит, скорость реинициирования в этой области должна совпадать со скоростью реинициирования псевдоживой гомополимеризации стирола. Эффективное значение k_p в сополимеризационной системе согласно концевой модели равно 1450 л/моль с, что близко к величине для гомополимеризации стирола 2040 л/моль с (120°C). Поэтому не только скорость реинициирования, но и общая скорость сополимеризации стирола с ВА вначале будут такими же, как и в псевдоживой гомополимеризации стирола в присутствии нитроксила. Интересной иллюстрацией этого факта служит кинетическая кривая сополимеризации в присутствии ТЕМПО, которая в области конверсии 5–40% практически полностью совпадает с кривой гомополимеризации стирола в гидрированном аналоге ВА – этилацетате при том же объемном соотношении (рис. 8).

Основной количественной характеристикой процесса псевдоживой сополимеризации является эффективная константа $K_{эф}$ равновесной диссоциации

$$K_{эф} = K_1(P_1T) + K_2(P_2T) = \\ = \frac{([P_1^{\cdot}] + [P_2^{\cdot}])[T^{\cdot}]}{[P_1T] + [P_2T]} \approx \frac{[P^{\cdot}][T^{\cdot}]}{[T]_0} \qquad (6)$$

Как показал эксперимент (табл. 5), в системе ВА–стирол–ТЕМПО до конверсии 15% значение $K_{эф}$ совпадает с K_1 ($(1.5–2) \times 10^{-11}$ моль/л); это еще раз подтверждает, что сополимеризацию ведут "живые" аддукты ТЕМПО с радикалами стирола P_1T, а вероятность образования неактивных аддуктов ТЕМПО с радикалами ВА P_2T в указанной области пренебрежительно мала.

Обработка результатов ГПХ-анализа сополимеров позволяет оценить константу скорости k_T обратимой рекомбинации ТЕМПО с радикалами роста. В предположении, что все цепи обрываются на нитроксилах по псевдомономолекулярному

[5] Естественно, если аддукты P_2T будут способны к диссоциации, затухание сополимеризации не произойдет. Однако, насколько нам известно, таких аддуктов на сегодняшний момент еще не найдено.

Таблица 5. Константы равновесия диссоциации аддуктов сополимер–нитроксил и равновесные концентрации радикалов; $T = 120°C$

Система	Концентрация компонентов, ммоль/л	Время сополимеризации, ч	$[P^{\cdot}] \times 10^8$, моль/л	[Нитроксил$^{\cdot}$] $\times 10^5$, моль/л	$K_{эф} \times 10^{11}$, моль/л
ТЕМПО	6	0.5	1.4	1.0	2.3
Перекись бензоила	5	1	1.1	1.2	2.2
		2	0.9	1.7	2.6
		3	0.74	2.5	3.1
		8	0.30	3.8	1.9
ТЕМПО	6	0.5	3.9	1.2	8.1
Перекись бензоила	5	1	3.9	1.3	8.6
Уксусный ангидрид	6	2	3.2	1.2	6.7
		4	2.3	0.96	3.6
		13	1.3	1.2	2.7
ФБН	15	1.0	0.84	54	90
Перекись бензоила	5	1.5	0.72	42	60
		2.5	0.54	34	36
		3.5	0.41	26	21
		4.5	0.32	18	11
		5.5	0.25	10	5.0

закону, функция распределения макромолекул по длине цепи ($P(M)$) представляется в виде [16]

$$P(M) = A\exp\left(\frac{k_T[T^{\cdot}]}{k_p[M]}\frac{M}{m}\right), \qquad (7)$$

где m – средняя молекулярная масса звена.

Линеаризованная форма этой функции для сополимеров, полученных в присутствии ТЕМПО на начальных конверсиях, приведена на рис. 9. Константа скорости обрыва радикалов роста на нитроксиле ТЕМПО, рассчитанная из угла наклона прямой, составляет $(1.3 \pm 0.2) \times 10^7$ л/моль с. Такое значение константы обрыва, как и следовало ожидать из описанного выше механизма псевдоживой сополимеризации, близко к величине константы взаимодействия ПС-радикала с ТЕМПО, равной $(2.4 \pm 1) \times 10^7$ л/моль с [15].

Добавление уксусного ангидрида приводит к увеличению $K_{эф}$ в несколько раз (табл. 5) и некоторому понижению k_T $(5 \pm 2) \times 10^6$ л/моль с (рис. 9)[6]. Иными словами, уксусный ангидрид способствует сдвигу равновесия (1) в сторону диссоциации за счет уменьшения скорости обрыва. Это вызывает двукратное увеличение скорости сополимеризации в начале процесса.

К еще большему увеличению $K_{эф}$ приводит замена ТЕМПО на макронитроксил, формирующийся из ФБН (табл. 5). Такой результат следовало ожидать, поскольку основной вклад в псевдо-

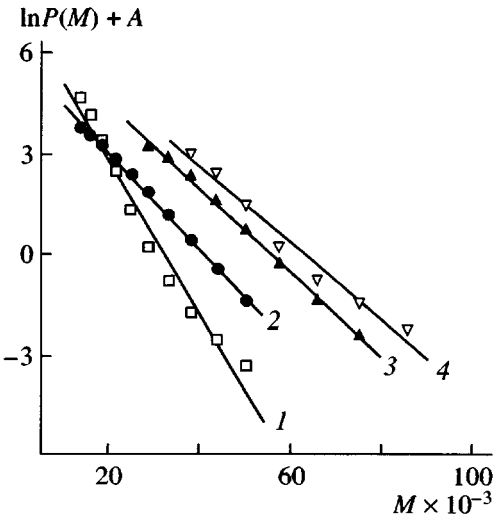


Рис. 9. Функции распределения макромолекул по длине цепи для сополимеров, полученных в системах стирол–ВА (30–70), [перекись бензоила] = 5, [ТЕМПО] = 6 ммоль/л, 120°C. *1*, *4* – в присутствии уксусного ангидрида, *2*, *3* – в его отсутствие. Конверсия $q = 7$ (*1*, *2*), 14 (*3*) и 22% (*4*). Прямые – линеаризация в координатах уравнения (7), точки – экспериментальные кривые распределения.

[6] Из рис. 9 видно, что функция молекулярно-массового распределения сополимера, полученного с уксусным ангидридом, спрямляется в координатах уравнения (7) значительно хуже, что свидетельствует об изменении механизма реакции обрыва.

живой механизм при сополимеризации вносит равновесная диссоциация аддуктов стирольных радикалов роста и макронитроксилов с ПС-заместителем. Напомним, что константа равновесия в случае гомополимеризации стирола при замене ТЕМПО на макронитроксил на основе ФБН повышается на 1.5 порядка [16]. Это объясняет, почему ФБН позволяет эффективно проводить псевдоживую сополимеризацию при меньшей температуре (100°C).

Таким образом, стирол "навязывает" сополимеризации все количественные характеристики, свойственные его гомополимеризации по псевдоживому механизму. Это и обеспечивает псевдоживой характер сополимеризации до тех пор, пока в системе присутствует стирол. В результате стирол позволяет вовлечь в псевдоживой процесс ВА, который как известно, в силу своей химической природы практически не полимеризуется по "живому" или псевдоживому механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granel C., Jerome R., Teyssie Ph., Jacieczek C.B., Shooter A.J., Haddleton D.M., Hastings J.J., Gigmes D., Grimaldi S., Tordo P., Greszta D., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7133.
2. *Iovu M.C., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 25. P. 9346.
3. *Stenzel M.H., Cummins L., Roberts G.E., Davis T.P., Vana P., Barner-Kowollik C.* // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 9. P. 1160.
4. *Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachniov M.B., Golubev V.B.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4365.
5. *Плуталова А.В., Заремский М.Ю., Павлов М.Г., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 3. С. 552.
6. *Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6359.
7. *Заремский М.Ю., Морозов А.В., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В. Б.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 8. С. 1441.
8. *Заремский М.Ю., Жаксылыков А.Б., Орлова А.П., Гарина Е.С., Бадун Г.А., Лачинов М.Б., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 886.
9. Polymer Handbook / Ed. by Brandup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1975.
10. *Suzuki M., Miyama H., Fujimoto S.* // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. P. 212.
11. *Aydin O., Kaczmar U., Shulz R.C.* // Angew. Makromol. Chem. 1973. B. 32. S. 137.
12. *Хэм Д.* Сополимеризация. М.: Химия, 1971. С. 34. (Ham G.E. Copolymerization; Interscience: New York, 1964)
13. *Hutchinson R.A., Richards J.R., Aronson A.* // Macromolecules. 1997. V. 27. № 12. P. 4530.
14. *Imoto M., Otsu T., Yonezawa J.* // Makromol. Chem. 1960. B. 36. S. 93.
15. *Заремский М.Ю., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
16. *Голубев В.Б., Заремский М.Ю., Орлова А.П., Оленин А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 491.

Pseudoliving Free-Radical Copolymerization of Vinyl Acetate with Styrene under Conditions of Nitroxide-Mediated Reversible Inhibition

M. Yu. Zaremski, A. L. Reznichenko, Yu. V. Grinevich, E. S. Garina, M. B. Lachinov, and V. B. Golubev

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

Abstract—It was shown that the free-radical copolymerization of vinyl acetate with styrene when carried out in the presence of common initiators and excess vinyl acetate proceeds with a low yield according to the dead-end mechanism. Upon addition of nitroxides, the reaction mechanism changes to the pseudoliving reversible inhibition mechanism. This results not only in increase the yield and molecular mass of copolymers but also opens the unique possibility of obtaining high-molecular-mass gradient copolymers with a low compositional heterogeneity at high conversions. The kinetics of copolymerization was studied in relation to the ratio of monomers, the nature and concentration of nitroxides, temperature, and addition of acetic anhydride, and the quantitative characteristics of the pseudoliving mechanism were calculated.