ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1471–1479

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.538.141

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ ПИПЕРИДИНОВОГО ОСНОВАНИЯ И ПЕРОКСИДНОГО ИНИЦИАТОРА[1]

© 2007 г. Е. В. Колякина, В. В. Полянскова, 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 22.05.2006 г.
Принята в печать 14.03.2007 г.

Изучены особенности синтеза полистирола, а также статистических и блок-сополимеров стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом в присутствии ряда алициклических аминов. Установлено, что регуляторами роста полимерной цепи являются не только сами амины, но и нитроксильные радикалы, образующиеся in situ в результате окисления аминов пероксидом бензоила, который одновременно выполняет функцию инициатора радикальной полимеризации и окислителя. Показано, что бинарные композиции вторичный амин–пероксид способны наиболее эффективно регулировать кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образующихся макромолекул.

Контролируемая радикальная полимеризация является одним из наиболее перспективных направлений развития синтетической химии высокомолекулярных соединений последнего десятилетия. Указанный подход открыл принципиально новые возможности для управления ростом полимерной цепи и осуществления макромолекулярного дизайна в условиях радикального инициирования [1–6].

В основе ряда процессов контролируемого синтеза макромолекул лежит принцип обратимого ингибирования с участием стабильных радикалов. В качестве регуляторов роста полимерной цепи при полимеризации стирола и его замещенных аналогов наиболее широко используют такие нитроксильные радикалы, как ди-*трет*-бутилнитроксил и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (**ТЕМПО**) наряду с традиционными инициаторами [3–7].

В основе контроля роста полимерной цепи, а следовательно, и молекулярно-массовых характеристик полимеров, образующихся в присутствии стабильных нитроксильных радикалов, лежит чередование периодов "сна" и "жизни" полимерной цепи:

$$\sim P_m^{\bullet} \overset{k_p}{\circlearrowright} + \cdot X \underset{k_д}{\overset{k_c}{\rightleftharpoons}} \sim P_m\text{–}X, \qquad (1)$$

где $\sim P_m$ – макрорадикал роста, X – стабильный нитроксильный радикал, $k_д$ – константа скорости диссоциации аддукта [$\sim P_m$–X], k_c – константа скорости рекомбинации нитроксильного и растущего радикалов, k_p – константа скорости роста.

Однако широкие возможности макромолекулярного дизайна, которые открывает псевдоживая радикальная полимеризация, остаются не реализованными на практике из-за ряда недостатков и ограничений при проведении процесса с участием известных нитроксильных радикалов, прежде всего ТЕМПО и его аналогов, а также алкоксиаминов на его основе [3–7]. Среди указанных недостатков – высокая себестоимость и технологическая сложность синтеза регулирующих добавок, низкая скорость полимеризации при от-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32688) и Федеральной целевой научно-технической программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития и техники" (проект 2007-3-1.3-26-01-314).

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

носительно высокой температуре синтеза (как правило, выше 120°C) и ограниченность применения по мономерам.

В этом плане более перспективным подходом к осуществлению контроля роста цепи по механизму обратимого ингибирования является использование нитроксильных радикалов, синтезируемых in situ и имеющих большие стерические и пространственные затруднения, чем ТЕМПО. Примером таких регуляторов могут служить нитроксильные спин-аддукты, образующиеся при взаимодействии макрорадикалов с нитронами и нитрозосоединениями [8–12], а также фосфорсодержащие [13] и некоторые другие пространственно затрудненные нитроксильные радикалы [14]. Такие добавки позволяют проводить контролируемый синтез полимеров в более выгодных кинетических режимах и температурных условиях, максимально приближенных к промышленным.

В настоящей работе в плане развития теоретических основ и практических приложений контролируемого синтеза макромолекул в качестве регуляторов роста полимерной цепи в процессах гомо- и сополимеризации стирола предложено использовать бинарные системы на основе пероксида бензоила и вторичных циклических аминов: 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (**ТЕМП**) и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина (**ТЕМОП**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амины (**ТЕМП** и **ТЕМОП**) предоставлены фирмой "Bayer AG". Растворители, амины, инициатор пероксид бензоила, мономеры стирол, ММА и АН очищали по стандартным методикам [15–18]. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствуют литературным данным.

Подготовку образцов проводили следующим образом: мономер помещали в стеклянные ампулы, трижды дегазировали, перемораживая ампулы в жидком азоте, и проводили полимеризацию при остаточном давлении 1.3 Па. Контроль кинетики полимеризации осуществляли весовым, дилатометрическим [19] и термографическим методами [20].

Сополимеризацию стирола (M_1) с АН (M_2) исследовали при мольном соотношении мономеров 60 : 40, данное соотношение соответствует азеотропному составу смеси ($r_1 = 0.4 \pm 0.05$ и $r_2 = 0.04 \pm \pm 0.04$ [18]).

ММ полимеров определяли вискозиметрически [21], 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 Å ("Waters", США) с дифференциальным рефрактометрическим R-403 ("Waters") и УФ-детекторами. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты [22]. ЭПР-исследования осуществляли на приборе АЭ-4700. В качестве эталона для калибровки магнитного поля использовали ионы марганца в кристаллической решетке оксида магния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [23], в присутствии окислителей первичные и вторичные амины в отличие от третичных могут окисляться с образованием нитроксильных радикалов:

$$\begin{array}{c} RNH_2 \xrightarrow{(O)} [RNHOH] \xrightarrow{(O)} [RN{=}O] \xrightarrow{(O)} RNO_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad [R_2NO^{\bullet}] \\ R_2NH \xrightarrow{(O)} R_2N{-}O^{\bullet} \quad (X^{\bullet}) \end{array} \qquad (2)$$

Окислителями в реакциях этого типа традиционно служат оксиды некоторых переходных металлов, а также пероксид водорода и некоторые другие окислительные агенты [24–26].

В настоящей работе в качестве окислителей нами предложено использовать органические пероксиды, которые одновременно способны выполнять функцию как радикального инициатора, так и окислительного реагента.

Показано, что введение в полимеризационную систему исследуемых вторичных аминов приводит к вырождению гель-эффекта (рис. 1). При этом ТЕМП оказывает более существенное влияние на общую скорость полимеризации, чем ТЕМОП (рис. 1).

Методом ЭПР получены прямые доказательства образования нитроксильных радикалов в исследуемых полимеризационных системах (стирол–пероксид бензоила–ТЕМП или ТЕМОП). В спектрах зафиксировано образование триплетов

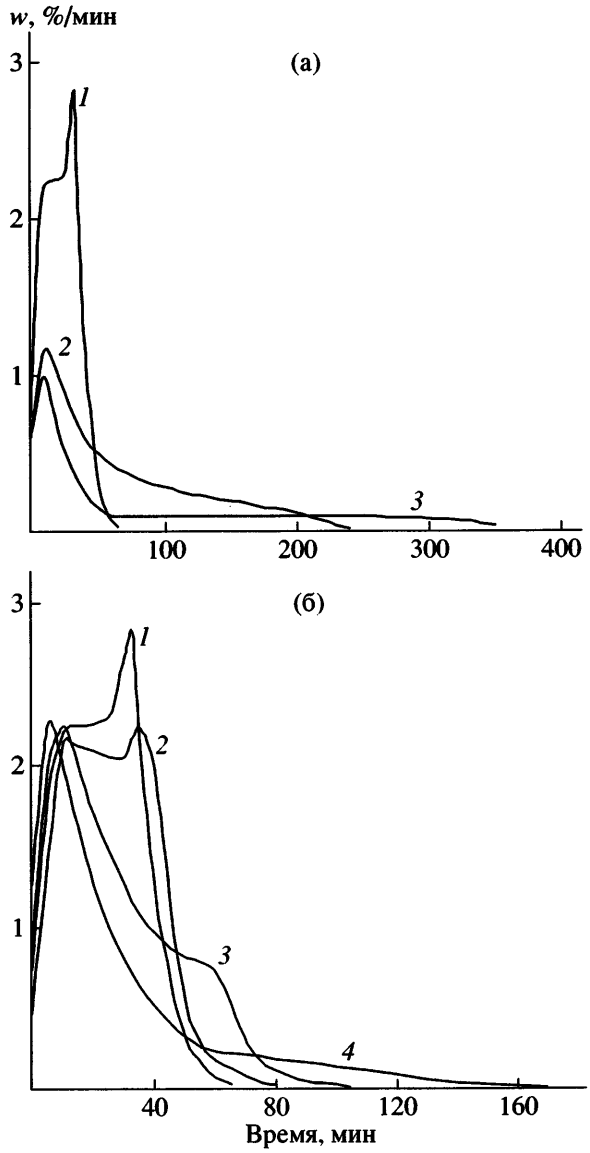


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии ТЕМП (а) и ТЕМОП (б) при 100°С. Инициатор 1 мол. % пероксида бензоила, [Амин] = 0 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*) и 4 мол. % (*4*).

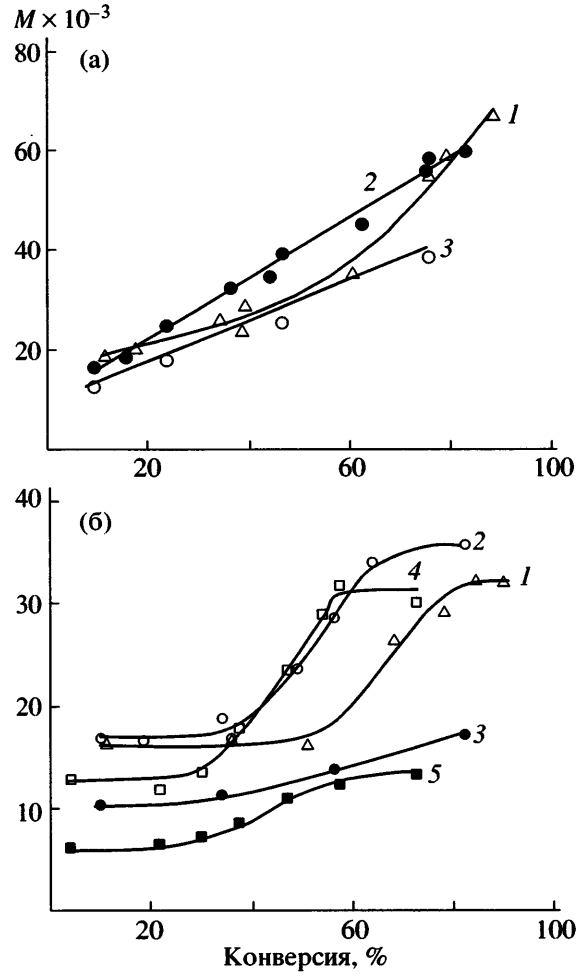


Рис. 2. Зависимость средневязкостной (*1*, *2*, *4*) и среднечисленной (*3*, *5*) молекулярной массы ПС от конверсии. Инициатор 1 мол. % пероксида бензоила. T = 100°С. а: [ТЕМП] = 1 (*1*) и 2 мол. % (*2*, *3*); б: [ТЕМОП] = 0 (*1*), 2 (*2*, *3*) и 4 мол. % (*4*, *5*).

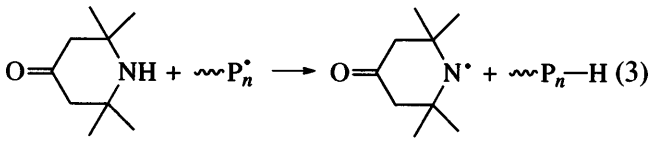
с константами расщепления на атоме азота a_N = 15.5 Гс. Полученные данные позволяют предположить, что образующиеся in situ в результате окисления вторичных аминов пероксидным инициатором стабильные нитроксильные радикалы способны принимать непосредственное участие в стадии роста цепи (схема (1)), влияя и на кинетические параметры полимеризации, и на молекулярно-массовые характеристики полимеров.

Основные молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии ТЕМП и ТЕМОП, представлены в табл. 1. На рис. 2 приведены зависимости от конверсии средневязкостной и среднечисленной молекулярной массы ПС. Как видно, при введении в полимеризационную систему ТЕМП (2 мол. %) наблюдается линейный рост ММ с конверсией, что является одним из признаков контролируемой радикальной полимеризации. Однако полидисперсность образцов ПС, полученных в присутствии ТЕМП, сравнительно высока и заметно возрастает в ходе процесса. Вероятно, такое увеличение коэффициентов полидисперсности в процессе полимеризации связано с участием амина в ряде побочных реакций (передаче цепи, индуцированном разложении пероксида и др.).

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии аминов (инициатор 1 мол. % пероксида бензоила)

T, °C	Амин (мол. %)	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
100	–	91	20	41	2.1
100	ТЕМП (2)	10	13	19	1.5
		24	18	28	1.6
		47	25	42	1.7
		76	38	65	1.7
120	ТЕМП (2)	14	11	19	1.7
		23	14	25	1.8
		54	28	56	2.0
		74	33	72	2.2
130	ТЕМП (2)	13	6	9	1.5
		24	15	24	1.6
		55	25	52	2.1
		73	28	62	2.2
100	ТЕМОП (2)	10	10	15	1.5
		34	11	17	1.5
		56	14	24	1.7
		82	17	39	2.3
100	ТЕМОП (4)	4	7	12	1.7
		37	9	15	1.7
		54	12	27	2.3
		73	12	28	2.3

При введении в систему ТЕМОП зависимость ММ и полидисперсности от конверсии носит классический характер, как и в присутствии традиционных инициаторов (табл. 1, рис. 2б). Отсутствие влияния ТЕМОП на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики макромолекул, вероятно, обусловлено его участием в ряде конкурирующих реакций. Так, известно [26], что при синтезе нитроксильных радикалов путем окисления аминов, содержащих в своем составе функциональные группы, стандартные условия и окислители неприемлемы. В данном случае окисление может сопровождаться побочными процессами по функциональной группе, приводящими к образованию радикалов иного строения и состава, либо нерадикальных продуктов. Вырождение гель-эффекта в присутствии ТЕМОП (рис. 1б), вероятно, обусловлено реакцией передачи цепи на амин благодаря наличию у последнего подвижного водорода при атоме азота.



Подавление гель-эффекта за счет введения передатчиков цепи является известным методом регулирования кинетических параметров полимеризации [21].

Молекулярно-массовое распределение ПС, синтезированного в присутствии ТЕМП и ТЕМОП, представлено на рис. 3. Как видно, при введении ТЕМП в отличие от ТЕМОП мода с увеличением степени конверсии последовательно сдвигается в область более высокомолекулярных продуктов, что свидетельствует о постоянном росте молекулярной массы ПС в процесс полимеризации.

Таким образом, образующиеся в системе вторичный амин–пероксид бензоила нитроксильные радикалы способны регулировать кинетические

параметры и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Вместе с тем следует отметить, что полидисперсность образцов, синтезированных в присутствии ТЕМП и особенно ТЕМОП, достаточно высокая, причем отношение M_w/M_n возрастает в ходе процесса полимеризации с повышением конверсии (табл. 1). Такое увеличение коэффициентов полидисперсности, вероятно, обусловлено протеканием ряда побочных процессов. Как уже отмечено выше, амины могут служить не только источниками стабильных нитроксильных радикалов (реакция (2)), но и выступать в качестве передатчика цепи (реакция (3)) благодаря наличию подвижного атома водорода при атоме азота [18].

Кроме того, известно [27], что третичные амины способны взаимодействовать с пероксидами по реакции одноэлектронного переноса, существенно ускоряя их гомолитический распад. Аналогичная реакция характерна и для вторичных аминов. В частности, как следует из данных, полученных при температуре 60°С (табл. 2), добавки вторичных аминов приводят к некоторому повышению начальной скорости полимеризации стирола в присутствии пероксидного инициатора. Дополнительное радикалообразование в системе и связанное с этим возрастание скорости полимеризации в конечном итоге также будет приводить к нежелательному увеличению полидисперсности.

Влияние температуры на полимеризацию стирола было исследовано на примере ТЕМП как более эффективного регулятора роста цепи.

Установлено, что при повышении температуры до 120 и 130°С добавки ТЕМП оказывают аналогичное влияние на кинетические параметры полимеризации стирола и молекулярно-массовые характеристики полимера, что и при 100°С (рис. 4 и 5). При этом, как и ожидалось, с увеличением температуры общая скорость полимеризации стирола в присутствии ТЕМП возрастает (рис. 4).

В меньшей степени температурный режим полимеризации сказывается на значениях средневязкостных и среднечисленных ММ полимера. В данном случае также наблюдается линейное увеличение ММ с конверсией (рис. 5, табл. 1). Однако полидисперсность образцов ПС в ходе полимеризации возрастает (табл. 1). При этом увеличение коэффициентов полидисперсности с

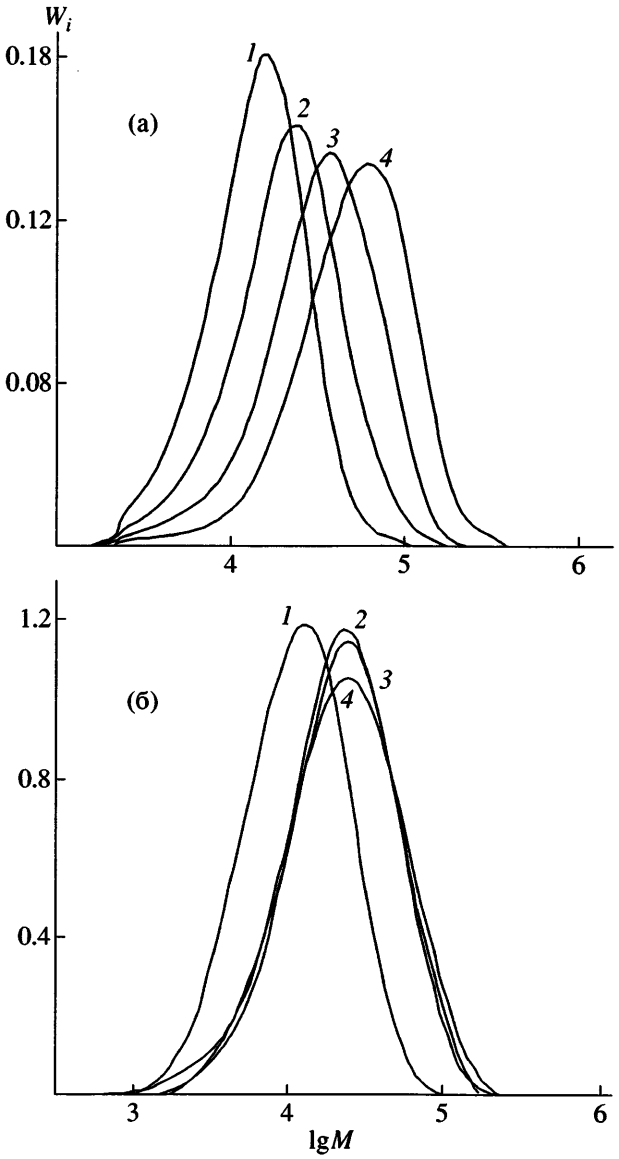


Рис. 3. ММР образцов ПС, синтезированных при 100°С в присутствии 2 мол.% ТЕМП (а) и 4 мол. % ТЕМОП (б). Инициатор 1 мол. % пероксида бензоила; конверсия, %: а – 10 (*1*), 24 (*2*), 47 (*3*) и 76 (*4*); б – 4 (*1*), 45 (*2*), 54 (*3*) и 73 (*4*).

повышением температуры полимеризации становится более ощутимым, что свидетельствует о существенном вкладе побочных реакций в высокотемпературном интервале.

С целью доказательства "псевдоживого" характера полимеризации в присутствии вторичных аминов нами был осуществлен синтез блок сополимеров ПС–ПММА на основе ПС-макроинициаторов, полученных при 100°С в присутствии 2 мол. % ТЕМП и 1.0 мол. % пероксида бензоила.

Таблица 2. Начальная скорость полимеризации стирола при 60°C в присутствии аминов (инициатор 1 мол. % пероксида бензоила)

Амин	[Амин], мол. %	$w_0 \times 10^4$, моль/л с
–	–	1.2
ТЕМП	1	2.2
	2	2.2
ТЕМОП	1	1.2
	2	1.4

Молекулярно-массовые характеристики макроинициаторов на основе ПС различной конверсии представлены в табл. 3. Синтез макроинициаторов проводили с таким расчетом, чтобы пероксид бензоила, имеющийся в системе, практически весь исчерпался ($\tau_{1/2}$ = 25 мин при 100°C), далее образовавшийся макроинициатор лиофильно высушивали от остатков стирола и прибавляли к ММА. Смесь ПС с ММА выдерживали при 100°C около 150 ч. Следует отметить, что при использовании макроинициатора ПС полимеризация ММА не протекает до глубокой конверсии, т.е. процесс блок-сополимеризации реализуется в затухающем режиме.

Из полученных таким образом образцов методом последовательной селективной экстракции отделяли блок-сополимеры от гомополимеров ПС и ПММА, образующихся в ходе синтеза наряду с блок-сополимерами. При этом использовали θ-растворители: циклогексан и ацетонитрил для ПС и ПММА соответственно. Полноту удаления гомополимеров регистрировали методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены в табл. 3. Основным продуктом является сополимер, однако велика доля неактивного ПС и ПММА, что свидетельствует о существенном вкладе реакции спонтанного инициирования как при получении макроинициатора ПС в присутствии ТЕМП, так и при блок-сополимеризации.

Основные молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров приведены в табл. 3 и на рис. 6. Как видно, ММ образцов возрастают по сравнению с ММ первоначально полученного макроинициатора. Однако следует отметить, что синтезированные блок-сополимеры характеризуются достаточно широкой полидисперсностью.

Кривые ММР (рис. 6), записанные с рефрактометрическим и УФ-детектором, для образцов, полученных в присутствии ТЕМП, имеют одинако-

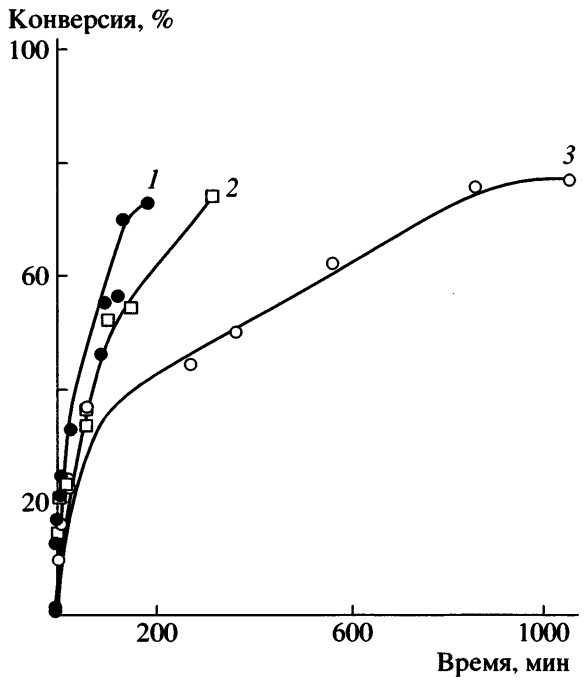


Рис. 4. Интегральные кривые полимеризации стирола по данным весового метода. Инициатор 1 мол. % пероксида бензоила, [ТЕМП] = 2 мол. %. T = 100 (*1*), 120 (*2*) и 130°C (*3*).

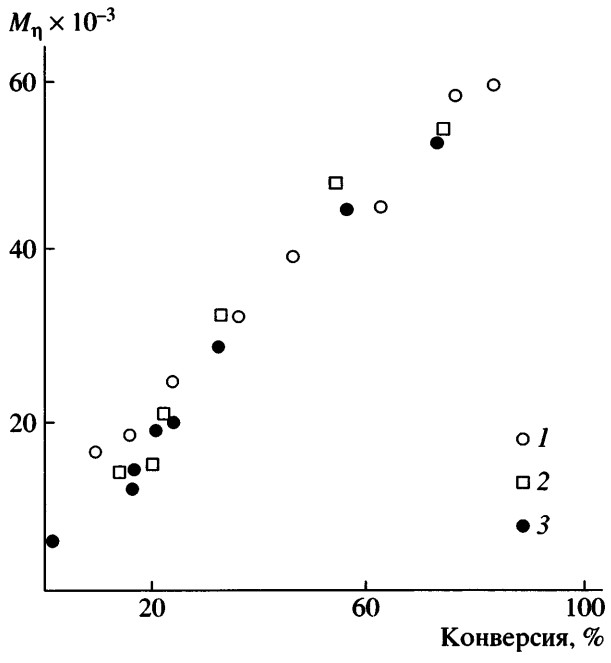


Рис. 5. Зависимость средневязкостной молекулярной массы ПС от конверсии. Инициатор 1 мол. % пероксида бензоила, [ТЕМП] = 2 мол. %. T = 100 (*1*), 120 (*2*) и 130°C (*3*).

Таблица 3. Результаты блок-сополимеризации при 100°C в системах ПС-макроинициатор–ММА

Макро-инициатор	Конверсия, %	Содержание в продукте полимеризации, мас. %			$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Доля звеньев ПС в блок-сополимере, мас. %
		гомо-ПС	гомо-ПММА	блок-сополимера			
ПС-17000	11	30	4	66	22	1.9	77
ПС-31500	10	15	12	73	39	2.2	90

вую форму. Это указывает на то, что стирол входит в состав всех молекул полимера и содержание его пропорционально степени полимеризации.

Хотя блок-сополимеризация протекает несколько сложнее, чем гомополимеризация, очевидно, что молекулы ПС, синтезированные при введении ТЕМП, остаются активными и способными к инициированию полимеризации ММА с образованием блок-сополимеров.

Представилось интересным исследовать влияние вторичных циклических аминов на примере ТЕМП на процесс статистической сополимеризации.

Установлено, что в случае сополимеризации стирола с АН в азеотропных условиях, инициируемой пероксидом бензоила, амины пиперидинового основания в качестве регуляторов роста цепи менее эффективны, чем для гомополимеризации стирола. Так, существенное влияние ТЕМП на кинетические закономерности сополимеризации наблюдается при сравнительно высоких концентрациях ТЕМП (рис. 6). В меньшей степени ТЕМП влияет на молекулярно-массовые характеристики образующихся сополимеров (рис. 7 и 8). Представленные данные свидетельствуют о том, что коэффициенты полидисперсности сополимеров значительно возрастают с увеличением конверсии от 1.6 до 3.9 (рис. 9). Это указывает на то, что сополимеризация стирола с АН в присутствии бинарной системы ТЕМП–пероксид бензоила протекает в обычном (неконтролируемом) режиме.

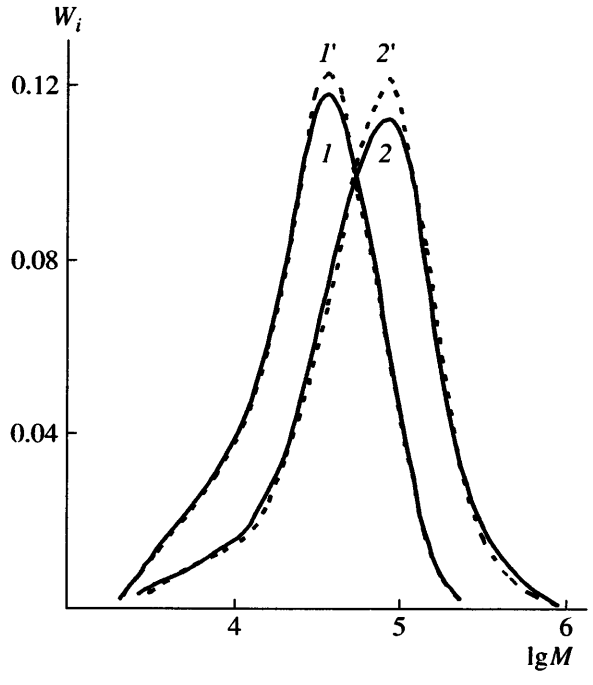


Рис. 6. ММР образцов блок-сополимеров ПС–ПММА, синтезированных при 100°C на макроинициаторах ПС-17000 (*1*, *1'*) и ПС-31500 (*2*, 2'). Кривые *1* и *2* получены с рефрактометрическим детектором, кривые *1'* и *2'* – с УФ-детектором.

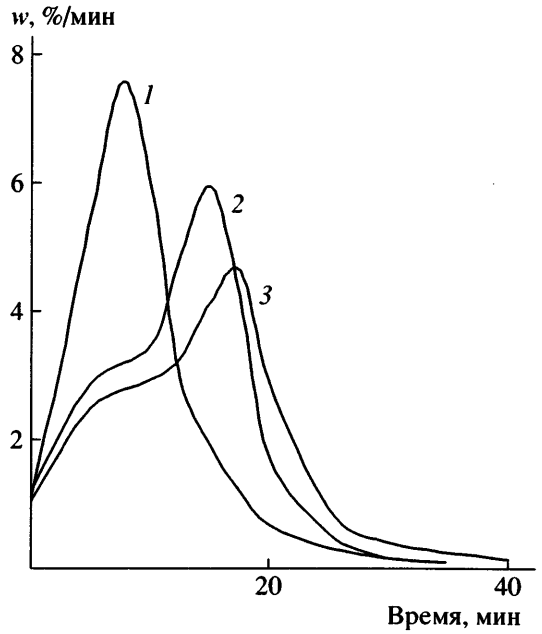


Рис. 7. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации стирола с АН при 100°C. Инициатор 0.4 мол. % пероксида бензоила. [ТЕМП] = 0 (*1*), 0.4 (*2*) и 0.8 мол. % (*3*).

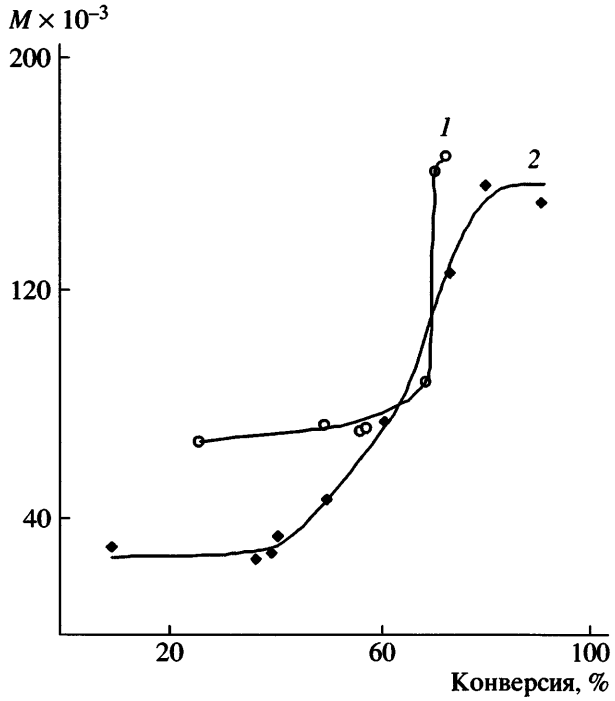


Рис. 8. Зависимость средневязкостной ММ сополимеров стирола с АН от конверсии. Инициатор 0.4 мол. % пероксида бензоила. T = 100°C, [ТЕМП] = 0 (*1*) и 0.8 мол. % (*2*).

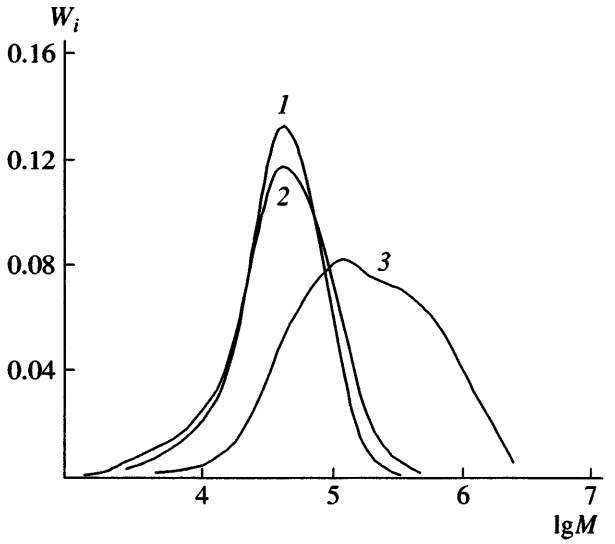


Рис. 9. ММР образцов сополимеров стирола с АН, синтезированных при 100°C в присутствии 0.8 мол. % ТЕМП. Инициатор 0.4 мол. % пероксида бензоила. Конверсия 9 (*1*), 36 (*2*) и 80% (*3*); M_w/M_n = 1.6 (*1*), 2.1 (*2*) и 3.9 (*3*).

Таким образом, нами показано, что бинарные системы на основе вторичных алициклических аминов с пероксидом бензоила могут регулировать процесс гомополимеризации стирола, но в меньшей степени влияют на стадию роста цепи при сополимеризации его с АН. При этом следует отметить, что наилучший контроль роста полимерной цепи при полимеризации стирола наблюдается в случае применения вторичного амина пиперидинового основания ТЕМП как прекурсора ТЕМПО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rizzardo E., Solomon D., Cacioli P.* Eur. pat. 135280 // Chem. Abstrs. 1985. V. 102. P. 221335.
2. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
3. *Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E.* // Chem. Rew. 2001. № 101. P. 3661.
4. *Заремский М.Ю., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
5. *Якиманский А.В.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1241.
6. *Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M.* // Chem. Revs. 2001. V. 101. № 12. P. 3689.
7. *Заремский М.Ю., Орлова А.П., Гарина Е.С., Оленин А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 871.
8. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
9. *Grishin D.F., Semyonycheva L.L., Kolyakina E.V.* // Mendeleev Commun. 1999. № 6. P. 250.
10. *Catala J.-M., Jausset S.. Lamps J.-P.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8654.
11. *Павловская М.В., Колякина Е.В., Полянскова В.В., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1905.
12. *Detrembleur C., Sciannamea V., Koulic C., Claes M., Hoebeke M., Jerome R.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7214.
13. *Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J.P., Tordo P., Gnanou Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 25. P. 5929.
14. *Miura Y., Nakamura N., Taniguchi I.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 447.
15. Свойства органических соединений / Под ред. Потехина А.А. Л.: Химия, 1984.
16. Синтезы органических препаратов / Под ред. Казанского Б.А. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 2.

17. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.

18. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

19. *Емельянов Д.Н., Панова Г.Д., Рябов А.В.* Практикум по методам исследования высокомолекулярных соединений. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1963.

20. *Арулин В.И., Ефимов Л.И.* // Тр. по химии и химической технологии. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1970. Вып. 2. С. 74.

21. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.

22. *Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.

23. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

24. *Розанцев Э.Г., Шолле В.Д.* Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979.

25. *Feldman A. M., Hoffman A.K.* Пат. 1360030 Франция. 1964.

26. *Розанцев Э.Г.* Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.

27. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И.* Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972.

Specifics of Synthesis of Styrene Homo- and Copolymers in the Presence of Piperidine-Base Amines and Peroxide Initiator

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

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

e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Abstract—The specific features of synthesis of polystyrene, as well as random and block styrene–acrylonitrile and styrene–methyl methacrylate copolymers, in the presence of some alicyclic amines were studied. It was found that chain length regulators are not only amines themselves, but also nitroxyl radicals formed in situ as a result of oxidation of amines by benzoyl peroxide, which acts simultaneously as the initiator of radical polymerization and oxidant. It was shown that secondary amine–peroxide binary compositions are able to control most effectively the kinetic parameters of polymerization and the molecular-mass characteristics of formed macromolecules.