

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 4, с. 720–725

УДК 541.64.542.952:547.257.3

ВЛИЯНИЕ 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛАТКОБАЛЬТА (III) НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ¹

© 2008 г. С. И. Гусев, С. Д. Зайцев, Ю. Д. Семчиков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 12.03.2007 г.

Принята в печать 31.08.2007 г.

1-Нитрозо-2-нафтолаткобальт(III) при 70°C ингибитирует радиカルную полимеризацию стирола, метилметакрилата, бутилметакрилата и бутилакрилата. Индукционный период возрастает линейно с концентрацией комплекса. При полимеризации стирола (120°C) в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта(III) наблюдаются типичные признаки псевдоживой полимеризации: линейные зависимости $\ln[M]_0/[M]$ от времени и ММ от конверсии. Выдерживание мономеров с концентрацией комплекса 7×10^{-3} моль/л и концентрацией инициатора 5×10^{-3} моль/л в течение 1 суток при 20°C приводит к возникновению сигнала ЭПР, соответствующего нитроксильному радикалу. В ходе полимеризации сигнал исчезает, что свидетельствует о последовательном превращении радикала 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта(III) в аддукт макронитроксила. Выделенный на разных конверсиях ПС вызывает вторичную полимеризацию стирола и блок-сополимеризацию с метилметакрилатом.

До настоящего времени в качестве агентов обратимого ингибирования преимущественно используют нитроксильные радикалы (производные 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, ди-*трет*-бутилнитроксила и т.д.) [1, 2]. Существенным недостатком применения нитроксильных радикалов является то, что псевдоживая полимеризация реализуется лишь для стирола и его производных. Использование нитроксильных радикалов, образующихся непосредственно в процессе синтеза макромолекул (*in situ*), позволяет значительно расширить круг виниловых мономеров, полимеризующихся по псевдоживому механизму. К таким соединениям относятся нитро-

ны и нитрозосоединения, которые являются эффективными акцепторами свободных радикалов (спиновые ловушки) и взаимодействуют с последними с образованием стабильных спин-аддуктов [3–5]. Цель данной работы – изучение возможности реализации псевдоживой радиカルной полимеризации стирола и (мет)акрилатов в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта(III) (ННК), способного генерировать стабильные нитроксильные радикалы *in situ*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры промышленного производства подвергали дополнительной очистке. Стирол, бутилметакрилат (БМА), метилметакрилат (ММА) и бутилакрилат (БА) сушили гидридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. Используемые растворители и инициаторы (ДАК, *трет*-бутилпероксид (ТБП) и пероксид бензоила) очищали в соответствии с общепринятыми методи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00500) и Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы” (проект 2007-3-1.3-26-01-314).

E-mail: semchikov@ichem.unn.ru (Семчиков Юрий Денисович).

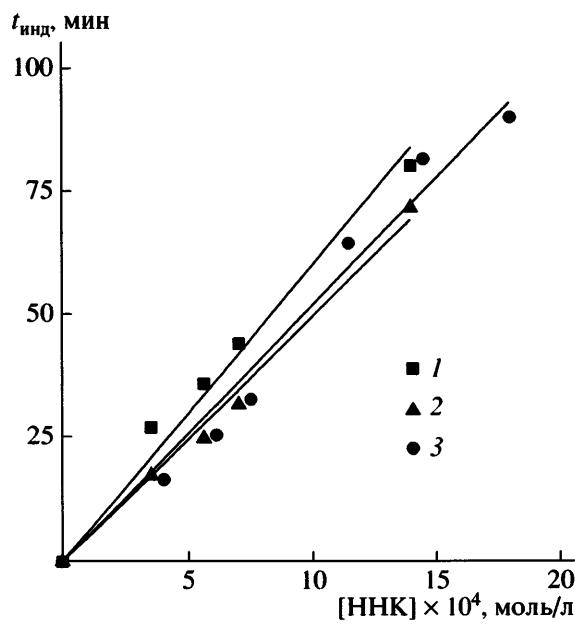


Рис. 1. Зависимость индукционного периода от концентрации ННК при полимеризации стирола (1), БМА (2) и MMA (3). $T = 80$ (1) и 70°C (2, 3); [пероксид бензоила] = 2×10^{-3} моль/л (1), [ДАК] = 1×10^{-3} моль/л (2, 3).

ками [6]. ННК синтезировали по методике [7] и охарактеризовали методом ИК-спектроскопии.

Полимеризацию мономерных систем (мономер–инициатор–ННК) проводили в запаянных ампулах, предварительно дегазированных путем трехкратного замораживания в вакууме. Полученные полимеры очищали трехкратным пересаждением и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим и гравиметрическим методами.

Спектры ЭПР реакционной смеси мономеров записывали на радиоспектрометре “Bruker” ER 200D-SRC. ЯМР ^1H -спектры ПММА снимали на спектрометре “Bruker” DPX-200 с рабочей частотой 200 МГц. Образцы полимеров растворяли в дейтерохлороформе, внутренний эталон – тетраметилсилан.

Анализ молекулярно-massовых характеристик полученных (ко)полимеров проводили методом ГПХ на хроматографе “Waters” с рефрактометрическим и УФ-детекторами. В качестве макроинициатора постполимеризации использовали ПС, синтезированный при 120°C в присутствии ННК с концентрацией 7×10^{-3} моль/л, инициированной ДАК (5×10^{-3} моль/л).

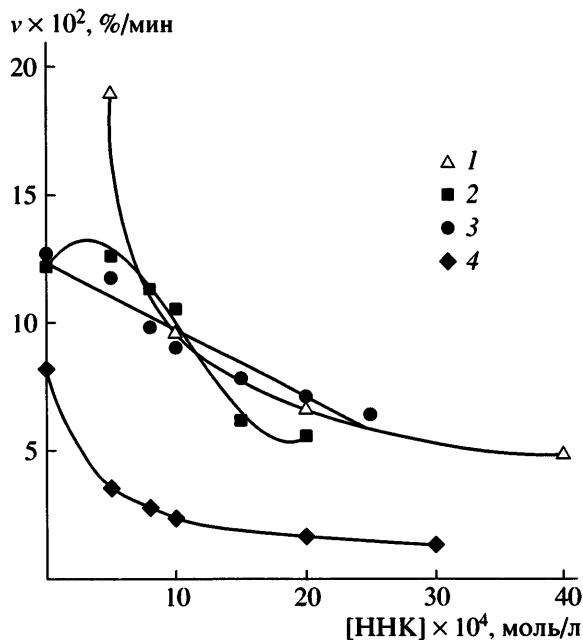


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации БА (1), MMA (2), БМА (3) и стирола (4) от концентрации ННК. $T = 70$ (1–3) и 80°C (4); [ДАК] = 1×10^{-3} моль/л (1–3), [пероксид бензоила] = 2×10^{-3} моль/л (4); конверсия 7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния ННК на радикальную полимеризацию стирола, MMA, БМА и БА проведена серия экспериментов в широком интервале температур и концентраций комплекса. В радикальной полимеризации ННК выступает как эффективный ингибитор. При этом следует иметь в виду, что, согласно данным работ [8, 9], в результате синтеза ННК, наряду с основным веществом образуется некоторое количество стабильного интермедиата-радикала семинафтохинонамина, координационно связанного с атомом металлокомплекса, что может также оказывать ингибирующее действие. Характерная особенность ингибирующего действия нитрозонафтолата заключается в следующем: независимо от природы мономера зависимость индукционного периода от концентрации при 80°C описывается близким или одинаковым наклоном прямой для всех используемых мономеров, что указывает на одинаковые скорости ингибирования (рис. 1). По окончании индукционного периода скорость ингибированной полимеризации меньше по сравнению с неингибированной (рис. 2), причем данный эффект увеличивается с повышением концентрации ингибитора. При 120°C зависимость конверсии ПС в логарифмических координатах $\ln[M]_0/[M]$ ($[M]_0$ – начальная и

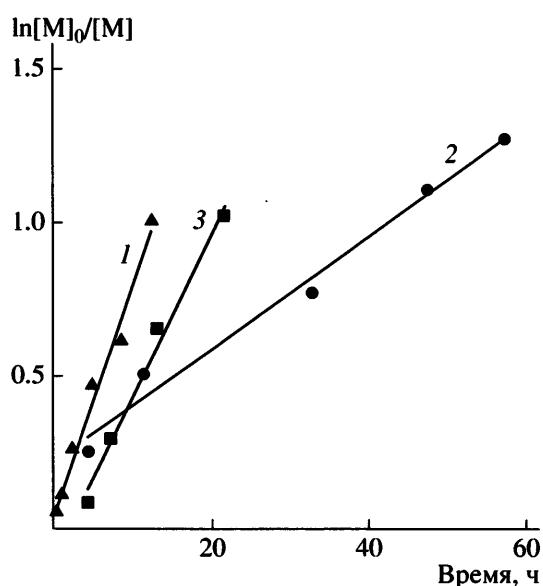
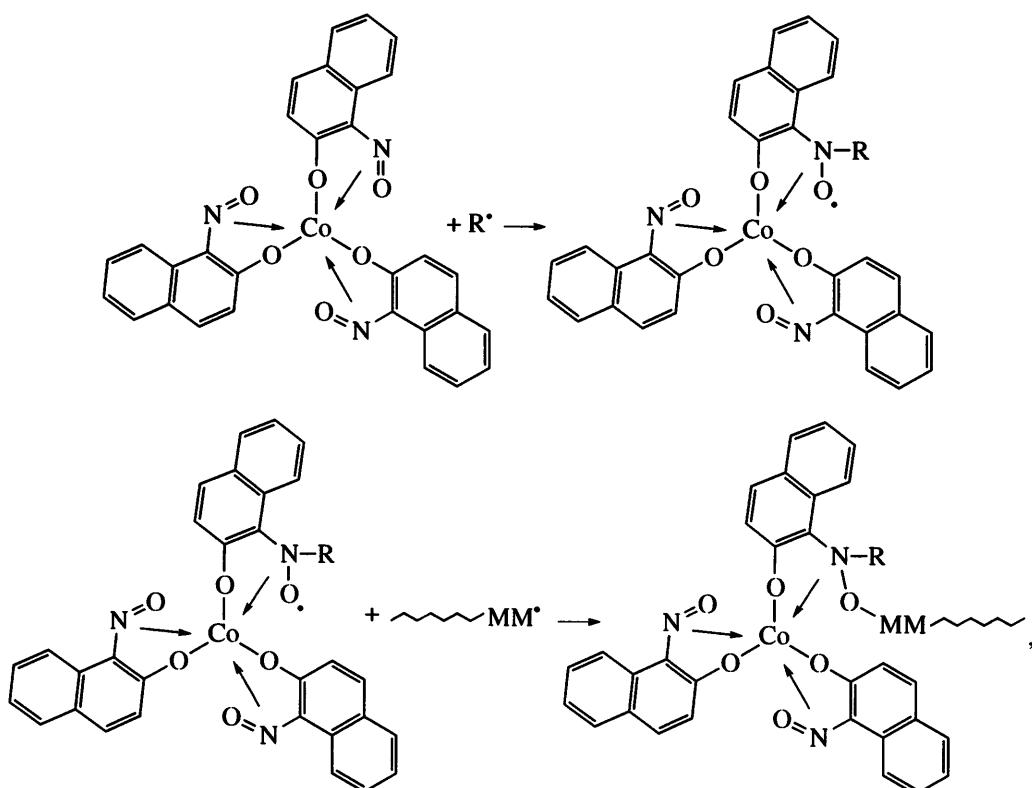


Рис. 3. Зависимость $\ln[M]_0/[M]$ от времени при полимеризации БА (1) и стирола (2, 3). $T = 80$ (1), 120°C (2, 3); [пероксид бензоила] = 2×10^{-3} моль/л (1), [ДАК] = 5×10^{-3} моль/л (2), [ТБП] = 5×10^{-3} моль/л (3); [ННК] = 1.4×10^{-3} (1) и 7×10^{-3} моль/л (2, 3).

текущая концентрации мономеров) от времени (рис. 3) носит линейный характер; при этом гель-эффект, характерный для обычной радикальной

полимеризации, отсутствует. Основным признаком псевдоживой радикальной полимеризации является наличие прямолинейных зависимостей M_n от глубины превращения. В качестве примера на рис. 4 представлена зависимость M_n от конверсии для ПС, полученного при 120°C в присутствии ННК. Приведенные выше факты свидетельствуют о том, что использование нитрозонафтолата позволяет проводить полимеризацию ПС в псевдоживом режиме. Кинетические особенности полимеризации стирола, а также анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров в совокупности с имеющимися литературными данными дают основание предположить схему полимеризации с участием ННК в элементарных стадиях процесса. В реакционных смесях мономеров, выдержаных при 20°C в течение 1 суток с максимальным содержанием комплекса (1.4×10^{-3} моль/л для БА, 7×10^{-3} моль/л для стирола; концентрация инициатора 5×10^{-3} моль/л), методом ЭПР обнаружены сигналы, соответствующие нитроксильному радикалу. Очевидно, их появление вызвано взаимодействием радикалов частично разложившегося инициатора с нитрозогруппой ННК. После прогревания сигнал постепенно исчезал, что свидетельствует о последовательном превращении ННК в полимерный аддукт:



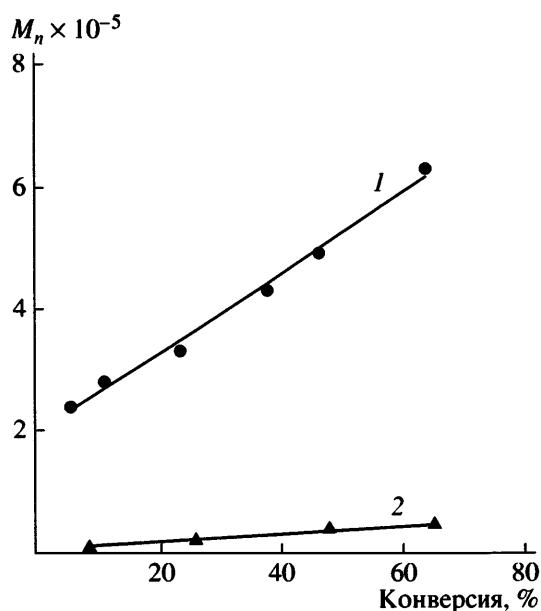


Рис. 4. Зависимость M_n ПБА (1) и ПС (2) от конверсии. $T = 80$ (1) и 120°C (2); [пероксид бензоила] = 2×10^{-3} моль/л (1), [ТБП] = 5×10^{-3} моль/л (2); [ННК] = 1.4×10^{-3} (1) и 7×10^{-3} моль/л (2).

где R^\bullet – радикал, образующийся при распаде инициатора.

Как правило, полимеризация (мет)акрилатов в присутствии алcoxсиаминов протекает в неконтролируемом режиме [10], что обусловлено в первую очередь высокой вероятностью протекания реакции необратимого диспропорционирования между радикалом роста и нитроксильным радикалом, приводящей к образованию гидроксиламина и “мертвого” полимера. Нами обнаружены характерные признаки протекания полимеризации бутилакрилата в режиме “живых” цепей при 80°C : отсутствие гель-эффекта, линейные зависимости ММ от конверсии и $\ln[M]_0/[M]$ от времени проведения процесса (рис. 3, 4).

Характерная особенность полимеризации в режиме “живых” цепей связана с тем, что выделенный на любой конверсии полимер может инициировать полимеризацию новой порции мономера, т.е. являться макроинициатором. Использование на второй стадии другого мономера обеспечивает возможность синтеза блок-сополимеров. С целью проверки применимости ПС, полученного в присутствии ННК как макроинициатора, была проведена постполимеризация. К ПС, синтезированному при 120°C ([ННК] = 7×10^{-3} ,

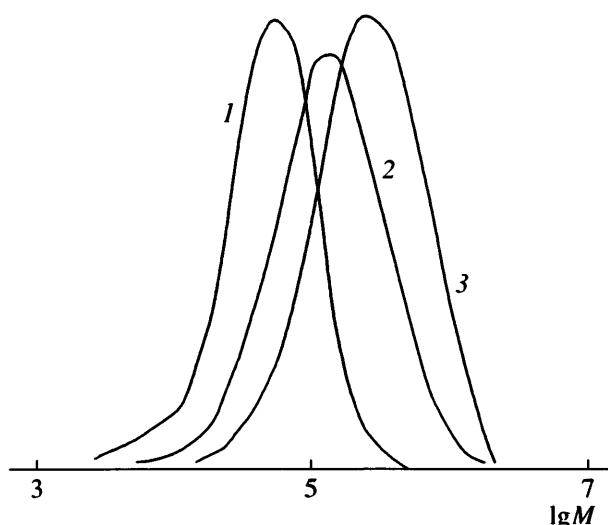


Рис. 5. Гель-хроматограммы исходного ПС (1) ([ДАК] = 5×10^{-3} моль/л, [ННК] = 7×10^{-3} моль/л, конверсия 22.3 мас. %) и ПС, полученного вторичной полимеризацией (2, 3). $T = 120^\circ\text{C}$, концентрация “активного” ПС в стироле $\omega_{\text{ПС}} = 4.12\%$, конверсия 17.5 (2) и 85.9 мас. % (3).

[ДАК] = 5×10^{-3} моль/л) и выделенному при конверсии 22.3 и 55.3 мас. % с $M = 34.8 \times 10^3$ и 45.4×10^3 соответственно, добавляли новую порцию мономера и проводили полимеризацию при той же температуре. Концентрация “активного” ПС в стироле составляла 4.12 мас. %. На кривых молекулярно-массового распределения полученных образцов, представленных на рис. 5, наблюдается смещение моды ПС в сторону увеличения ММ. На рис. 6 приведена зависимость M_n ПС от конверсии для первичной полимеризации стирола и полимеризации стирола, инициируемой макроинициатором, из которой следует, что число макромолекул, участвующих в обоих процессах, остается постоянным.

Наибольший интерес представляет получение дилок-сополимеров с различными по своей при-

Триадный состав ПММА, полученного радикальной полимеризацией в различных условиях

[ННК], моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	Доля триад, %		
		изо-	синдио-	гетеро-
0	70	4.3	61.6	33.8
	120	7.1	53.7	39.2
2×10^{-3}	70	4.5	62.0	33.5
	120	6.5	55.5	38.0

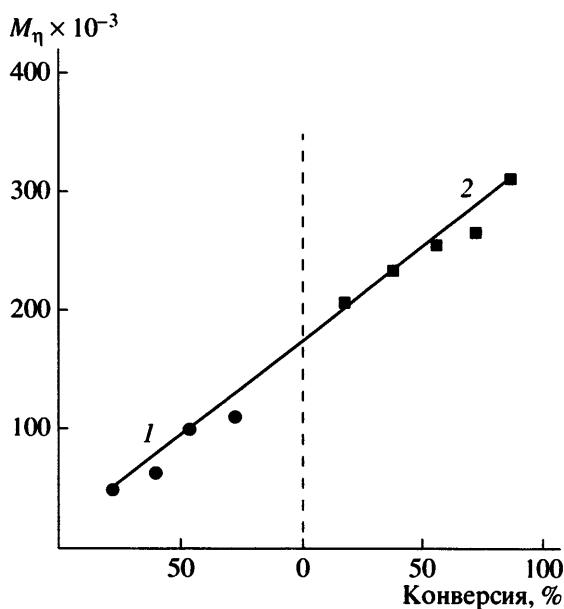


Рис. 6. Зависимость средневязкостной молекулярной массы ПС от конверсии при первичной (1) и вторичной (2) полимеризации. $T = 120^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{ННК}] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас. %.

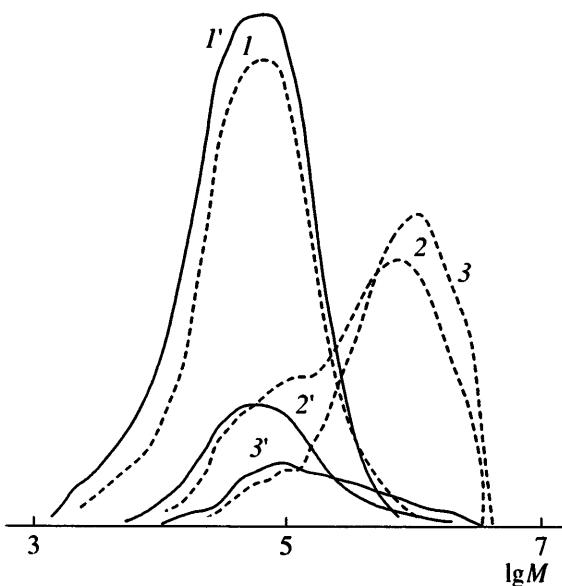


Рис. 7. Гель-хроматограммы исходного макроинициатора ПС (1) ($[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ННК}] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, конверсия 40 мас. %) и блок-сополимера ПС-ПММА (2, 3). $T = 120^\circ\text{C}$, $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас. %, конверсия 23.0 (2) и 46.0 мас. % (3). 1–3 – рефрактометрический детектор, 1'–3' – УФ-детектор.

роде блоками. Для получения блок-сополимера ПС-ПММА использовали 4.12%-ный раствор макроинициатора ПС, выделенного при конверсии 40% с $M = 3.1 \times 10^4$. На рис. 7 представлены молекулярно-массовые характеристики полученных образцов ПС-ПММА. Кривые гель-хроматограмм имеют бимодальное распределение. Видно, что с ростом конверсии второго мономера (ММА) интенсивность первой моды, соответствующая исходному полимеру, закономерно убывает, тогда как интенсивность второй высокомолекулярной моды повышается. Эти изменения согласуются с предположением о том, что вторичная полимеризация в данном случае обусловлена главным образом блок-сополимеризацией, а наличие звеньев стирола в высокомолекулярной фракции, зафиксированное УФ-детектором, достоверно указывает на образование блок-сополимера. О протекании блок-сополимеризации по механизму обратимого ингибиования свидетельствует также линейный рост ММ синтезированного блок-сополимера с конверсией (рис. 8).

ПС глубоких конверсий 80–90% характеризовался полидисперсностью $M_w/M_n = 2.0$ – 2.5 , что указывает на недостаточный контроль за реакцией обрыва. Согласно данным ЯМР-спектроско-

пии, введение ННК незначительно влияет на стереорегулярность полиметилметакрилата (таблица). Таким образом, изученный процесс следует

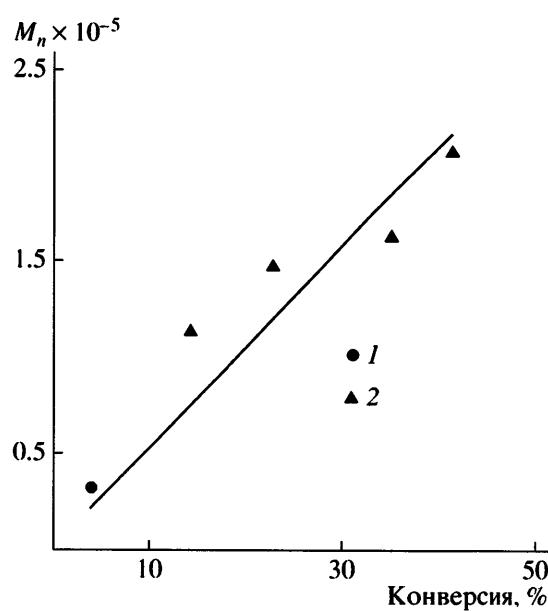


Рис. 8. Зависимость M_n исходного макроинициатора ПС (1) ($[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ННК}] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, конверсия 40 мас. %) и блок-сополимера ПС-ПММА (2) от конверсии. $T = 120^\circ\text{C}$, $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас. %.

отнести к псевдоживой неконтролируемой полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 5. С. 1689.
2. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
3. 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.
4. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
5. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Соколов К.В., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 7. С. 1263.
6. Вайсберг А., Проскуэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
7. Nishino H., Satoh H., Yamashita M., Kurosawa K. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1999. № 12. С. 1919.
8. Kolthoff I.M., Jacobsen E. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 14. P. 3677.
9. Charalambous J., Soobramanien G., Betts A., Bailey J. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 60. P. 151.
10. 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.

Effect of Cobalt(III) 1-Nitroso-2-Naphtholate on Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers

S. I. Gusev, S. D. Zaitsev, and Yu. D. Semchikov

Lobachevskii State University, pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

e-mail: semchikov@ichem.unn.ru

Abstract—It has been shown that, at 70°C, cobalt(III) 1-nitroso-2-naphtholate inhibits the free-radical polymerization of styrene, methyl methacrylate, butyl methacrylate, and butyl acrylate. The induction period linearly increases with complex concentration. The polymerization of styrene (120°C) carried out in the presence of cobalt(III) 1-nitroso-2-naphtholate shows typical features of pseudoliving polymerization, namely, linear $\ln [M]_0/[M]$ —time and molecular mass—conversion plots. When the monomers are allowed to stand with a complex (7×10^{-3} mol/l) and an initiator (5×10^{-3} mol/l) for 1 day at 20°C, the ESR signal corresponding to the nitroxide radical appears. In the course of polymerization, the signal disappears, indicating the consecutive transformation of the cobalt(III) 1-nitroso-2-naphtholate radical into the macronitroxide adduct. Polystyrene samples isolated at various conversions initiate the secondary polymerization of styrene and its block copolymerization with methyl methacrylate.