

На правах рукописи

ПОЛЯНСКОВА ВЕРА ВЛАДИМИРОВНА

**ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ИСТОЧНИКОВ
НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2006

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского”

Научный руководитель: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук,
профессор **Гришин Дмитрий Федорович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор **Емельянов Даниил Николаевич**

доктор химических наук
Троицкий Борис Борисович

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Иркутский государственный университет”

Защита состоится 14 ноября 2006 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан 29 сентября 2006 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Л.П.Степовик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Поиск новых методов регулирования кинетических параметров радикальной полимеризации виниловых мономеров, а также строения и свойств образующихся макромолекул, в том числе их молекулярно-массовых характеристик, является **актуальной задачей** современной синтетической химии полимеров. Один из путей решения этой проблемы связан с активно развиваемой в последние годы концепцией радикальной полимеризации в режиме “живых” цепей и, в частности, обратимого ингибирования в присутствии стабильных нитроксильных радикалов.

В настоящее время для управления ростом полимерной цепи в условиях радикального иницирования предложено использовать широкий спектр стабильных радикалов, в том числе нитроксильных. Разработаны рецептуры синтеза конкретных полимеров с относительно низкой полидисперсностью, блок-сополимеров заданного состава и т.д. Выявлены определенные достоинства и недостатки тех или иных регуляторов роста полимерной цепи.

Одним существенным недостатком указанного подхода к управлению ростом цепи является тот факт, что псевдоживая радикальная полимеризация в присутствии нитроксидов, как правило, реализуется лишь для ограниченного круга мономеров, в частности, стирола и его замещенных аналогов и исключительно в интервале высоких температур 120-140⁰С, значительно превосходящих температурный режим промышленного синтеза полимеров. Кроме того, “высокой” платой за контроль над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров служит снижение скорости полимеризации более чем на порядок, что резко уменьшает практическую значимость этого метода.

В свете вышеизложенного поиск новых путей решения проблемы управления (со)полимеризацией широкого круга мономеров в условиях радикального иницирования, максимально приближенных к

промышленным, а также получение полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, представляются весьма актуальными и относятся к числу приоритетных направлений развития полимерной химии.

Основная цель данной работы состояла в разработке эффективных регуляторов роста цепи на основе нитроксильных радикалов, образующихся непосредственно в процессе синтеза макромолекул (*in situ*), для радикальной гомо- и сополимеризации широкого круга виниловых мономеров.

В соответствии с указанной целью представилось целесообразным решить следующие **задачи**:

- изучить кинетику полимеризации стирола (СТ) и N-винилпирролидона (ВП), особенности сополимеризации СТ с (мет)акриловыми мономерами (метилметакрилатом - ММА, бутилакрилатом - БА и акрилонитрилом - АН), а также сополимеризацию ВП с ММА и СТ в присутствии нитронов и нитрозосоединений, способных генерировать стабильные нитроксильные радикалы *in situ*;
- исследовать влияние аминов и нитросоединений различного строения на радикальную полимеризацию виниловых мономеров;
- оценить влияние перечисленных выше соединений на молекулярно-массовые характеристики гомо- и сополимеров;
- провести постполимеризацию и блок-сополимеризацию некоторых виниловых мономеров по механизму обратимого ингибирования с участием стабильных нитроксильных радикалов, образующихся непосредственно в полимеризационной системе.

Объектами исследования были выбраны виниловые мономеры различного строения: СТ, ММА, БА, АН и ВП. Как регуляторы роста полимерной цепи в работе были использованы С-фенил-N-трет.бутилнитрон (ФБН), нитрозодурол (НД), 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, трет.бутиламин

(ТБА), 2-метил-2-нитропропан (Bu^tNO_2) и *p*-нитроанилин. Инициаторы: динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и пероксид бензоила (ПБ).

Методы исследования

Радикальную полимеризацию виниловых мономеров проводили в массе в температурном интервале 60-100⁰С, варьируя концентрацию инициатора и регулирующей добавки. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим, гравиметрическим и термографическим методами. Используя вискозиметрический метод и гель-проникающую хроматографию, исследовали молекулярно-массовые характеристики полимеров. При выполнении работы применялся комплексный подход к решению поставленных задач. В частности, в сочетании с классическими методами синтетической химии полимеров, а также органическим анализом активно применялись физико-химические методы, в том числе ЭПР-, ИК- и УФ-спектроскопия.

Научная новизна и практическая значимость

- разработан способ получения поли-N-винилпирролидона в условиях обратимого ингибирования, позволяющий при равномерном течении полимеризации (без гель-эффекта) последовательно наращивать молекулярную массу (ММ) макромолекул;
- для регулирования кинетических параметров гомо- и сополимеризации стирола и молекулярно-массовых характеристик полимеров впервые предложено использовать амины в сочетании с пероксидами как окислителями;
- установлено, что нитрозосоединения и нитроны как источники стабильных нитроксильных радикалов способны контролировать рост цепи при сополимеризации широкого круга виниловых мономеров в условиях радикального инициирования в температурных режимах, максимально приближенных к промышленным условиям синтеза (60-80⁰С);

- показано, что использование стабильных нитроксильных радикалов, образующихся *in situ*, позволяет осуществлять синтез пост- и блок-полимеров на основе мономеров винилового ряда.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей и более 10 тезисов докладов.

Результаты работы обсуждались на ряде Международных и Всероссийских полимерных форумах, в том числе *лично* докладывались автором на 40th International Symposium on Macromolecules (Париж, Франция, 2004), Третьей Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры - 2004” (Москва, 2004) и др.

Исследования, выполненные в рамках диссертации, были отмечены медалью Российской Академии наук (1 место в конкурсе работ молодых ученых 2003 года в области химии). По результатам исследований, выполненных в рамках диссертации, автору дважды была присуждена стипендия имени академика Г.А. Разуваева (2004 и 2005 г.г.), специальная государственная стипендия Правительства РФ (2004 г.), стипендия Президента РФ (2005 г.), а также получены персональные гранты ФЦП “Интеграция” и Конкурсного Центра Фундаментального Естествознания.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, списка цитируемой литературы (170 наименований). Работа изложена на 142 страницах, включая 21 таблицу и 31 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ¹

В литературном обзоре обобщены и критически проанализированы основные методы проведения радикальной гомо- и сополимеризации в режиме “живых” цепей. Особое внимание уделяется механизму контроля роста полимерной цепи при радикальной гомо- и сополимеризации в условиях обратимого ингибирования и влиянию строения алкоксиаминов/нитроксидов на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Кроме того, приводятся

¹ Автор выражает признательность к.х.н., доценту Колякиной Е.В. за непосредственное участие в проведении ряда экспериментов и обсуждении полученных результатов

данные о специфических особенностях полимеризации N-винилпирролидона и способах регулирования молекулярно-массовых характеристик (со)полимеров на его основе.

Отмечено, что в плане дальнейшего развития теоретических основ и практических приложений контролируемого синтеза высокомолекулярных соединений представляется актуальным поиск новых регуляторов роста полимерной цепи, образующих нитроксильные радикалы непосредственно в процессе синтеза полимеров (*in situ*) в условиях радикального инициирования, обеспечивающих протекание процесса полимеризации в мягких температурных условиях с высокой скоростью, причем эффективных не только при полимеризации классических виниловых мономеров, но и азотсодержащих гетероциклических водорастворимых мономеров.

I. Проведение (со)полимеризации виниловых мономеров в присутствии алкоксиаминов, образующихся *in situ* из нитрозосоединений и нитронов

Нитроны и нитрозосоединения, широко известные как спиновые ловушки, являются эффективными акцепторами свободных радикалов и могут взаимодействовать с ними с образованием стабильных нитроксильных радикалов. Логично предположить, что строение спиновой ловушки как источника нитроксильных радикалов будет оказывать существенное влияние на строение нитроксильных радикалов и алкоксиаминов, образующихся *in situ*, а следовательно на элементарные стадии синтеза макромолекул, в том числе на кинетические параметры (со)полимеризации виниловых мономеров и молекулярно-массовые характеристики соответствующих гомо- и сополимеров.

I.1. Нитрозодурол в контролируемом синтезе макромолекул

В качестве регулятора роста цепи при радикальной гомо- и сополимеризации виниловых мономеров, иницированной ДАК, был использован НД, содержащий в своем составе пространственно затрудненный 2,3,5,6-тетраметилфенильный радикал.

I.1.1. Радикальная полимеризация стирола в присутствии нитрозодурола

При полимеризации в присутствии НД наблюдается индукционный период. После окончания индукционного периода скорость полимеризации СТ при различных концентрациях НД практически не изменяется в сравнении со скоростью полимеризации без добавок нитрозосоединения. Кроме того, при полимеризации СТ в присутствии НД наблюдается: уменьшение гелевого эффекта (рис.1), линейный рост среднечисленной ММ с ростом конверсии (рис.2), кривые молекулярно-массового распределения (ММР) образцов полистирола (ПСТ) (рис.3), синтезированных в присутствии НД, являются унимодальными и смещаются в область более высоких ММ с увеличением конверсии.

Коэффициенты полидисперсности ПСТ, полученного в присутствии нитрозосоединения, несколько увеличиваются с возрастанием степени конверсии (от 1.5 до 1.8), но при этом остаются значительно меньше коэффициентов полидисперсности образцов, синтезируемых без добавок (М_w/М_n=3.2). Некоторое увеличение коэффициентов полидисперсности полимеров, синтезируемых в присутствии НД, по сравнению с классической “живой” полимеризацией может быть связано с тем, что в системе наряду с контролируемым механизмом имеет место бимолекулярный обрыв цепей, приводящий к образованию некоторого количества “мертвого” полимера.

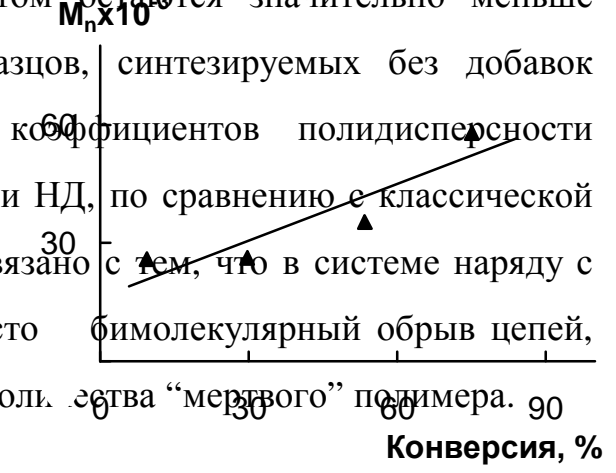
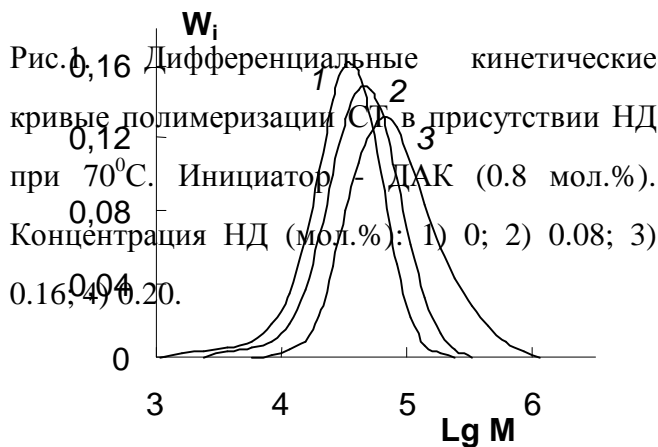
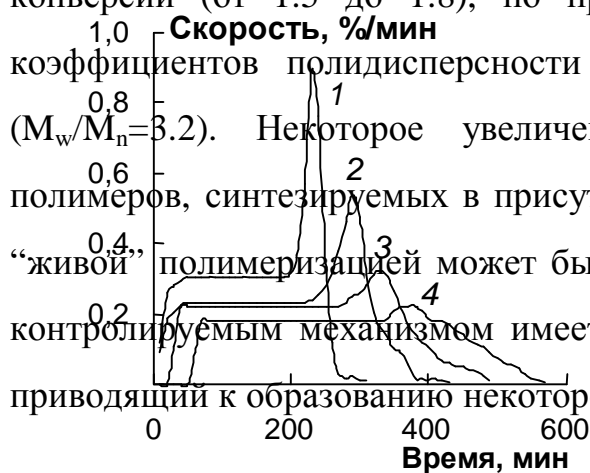
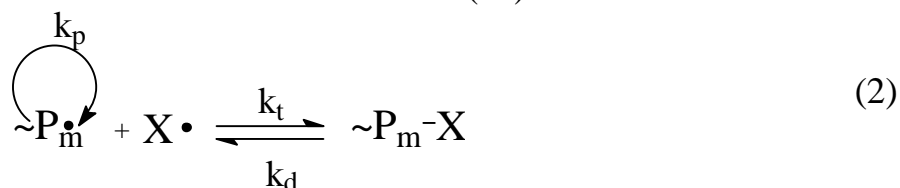
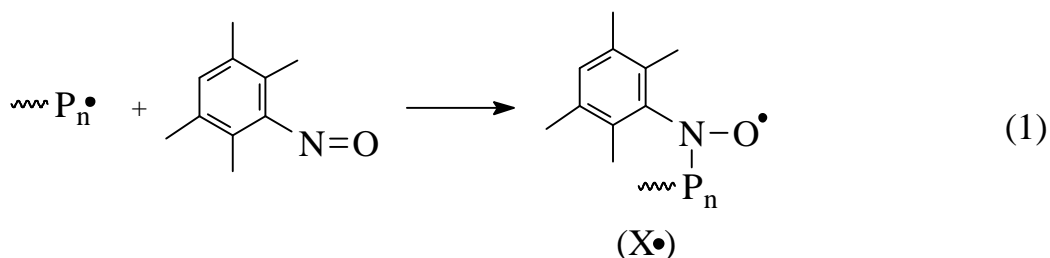


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации СТ в присутствии НД при 70°C. Инициатор - ДАК (0.8 мол.%). Концентрация НД (мол.%): 1) 0; 2) 0.08; 3) 0.2; 4) 0.4.

Рис. 2. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПСТ, синтезированного в присутствии НД при 70°C, от конверсии. Инициатор - ДАК (0.8 мол.%). Концентрация НД - 0.2 мол.%.

Рис. 3. Кривые ММР образцов ПСТ, полученных при 70°C в присутствии НД (0.2 мол.%). Инициатор - ДАК (0.8 мол.%). Конверсия (%): 1) 9; 2) 53; 3) 75.

Кинетические особенности полимеризации СТ в присутствии НД и анализ молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров свидетельствуют о непосредственном участии НД в элементарных стадиях процесса, и в совокупности с имеющимися литературными данными позволяют предположить следующую схему процесса полимеризации. Нитрозодурол, введенный в полимеризат, активно реагирует с растущими радикалами, образуя стабильные нитроксильные радикалы ($X\bullet$), которые далее взаимодействуют с макрорадикалами с образованием аддукта $[\sim P_m-X]$ с лабильной связью:



где k_t – константа скорости реакции рекомбинации нитроксильного радикала $X\bullet$ и макрорадикала $\sim P_m$, k_d – константа скорости реакции диссоциации аддукта $\sim P_mX$, k_p – константа скорости реакции роста цепи (присоединения мономера к макрорадикалу).

Образование нитроксильных радикалов ($X\bullet$) в полимеризационной системе зафиксировано методом ЭПР.

I.1.2. Синтез сополимеров стирола с (мет)акриловыми мономерами в присутствии нитрозодурола

С практической точки зрения наиболее интересным представилось исследовать влияние НД на сополимеризацию СТ с (мет)акриловыми мономерами различного строения, в частности ММА, БА и АН. Указанные мономерные смеси с одной стороны характеризуются наличием азеотропной точки, с другой стороны реакционная способность СТ, БА, ММА и АН, а также соответствующих им радикалов роста, существенно отличается между собой.

При исследовании гомополимеризации ММА и БА установлено, что в отличие от других спиновых ловушек, например, 2-метил-2-нитропропана и ФБН, в случае которых условия контроля роста цепи для стирола и (мет)акрилатов заметно различаются (температура синтеза, концентрация добавки и т.п.), НД в одних и тех же условиях позволяет реализовать механизм обратимого ингибирования как для СТ, так и для ММА, и БА.

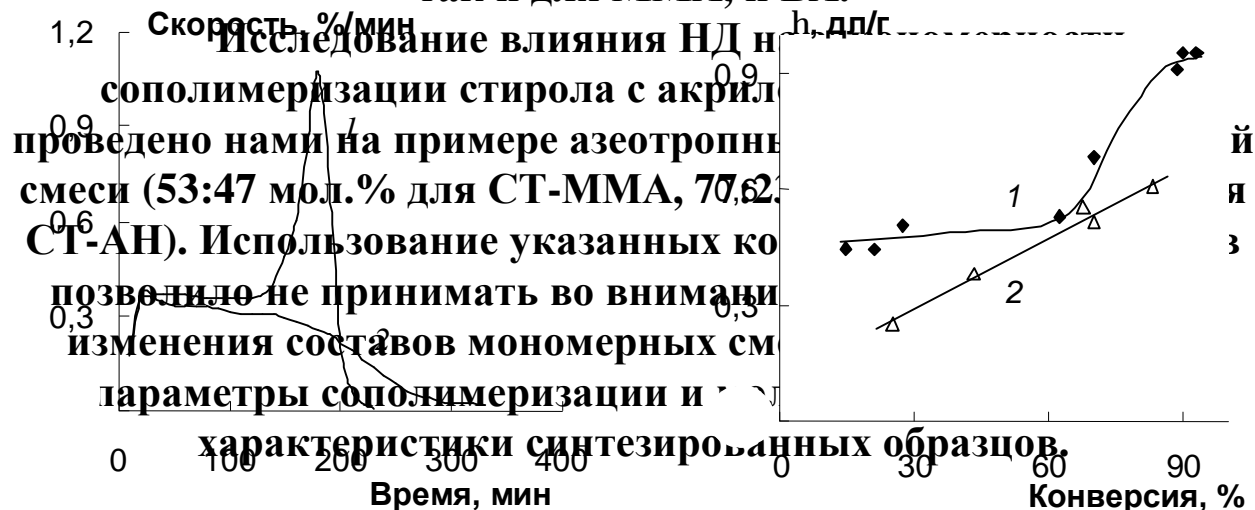


Рис. 4. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации СТ с ММА в присутствии НД при 70°C. Инициатор – ДАК (0.8 мол.%). Концентрация НД (мол.%): 1) 0; 2) 0.2.

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости сополимеров СТ с АН, синтезированных при 70°C от конверсии. Инициатор - ДАК (0.8 мол.%). Концентрация НД (мол.%): 1) 0; 2) 0.25.

Из экспериментальных данных следует, что сополимеризация СТ с ММА, БА и АН в присутствии НД протекает в контролируемом режиме. При этом наблюдается:

- полное вырождение гель-эффекта (рис. 4). Причем в отличие от сополимеризации в присутствии ТЕМПО как регулятора роста цепи происходит лишь незначительное увеличение общей продолжительности процесса;
- линейный рост характеристической вязкости образцов (а, следовательно, и ММ) с увеличением степени конверсии (рис. 5). В то же время для сополимеров, полученных без добавки НД, характерен спонтанный

неконтролируемый рост молекулярной массы с конверсией. Среднечисленные значения ММ сополимеров также линейно возрастают с увеличением степени превращения мономеров во всем интервале конверсий в случае использования НД как регулятора роста цепи;

- кривые ММР образцов сополимеров имеют характерное для контролируемой полимеризации смещение в область более высоких молекулярных масс. Однако, полидисперсность с возрастанием степени конверсии несколько увеличивается, хотя и остается значительно меньше полидисперсности сополимеров, синтезируемых на ДАК без НД (табл. 1).

Таблица 1.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров*, синтезированных в присутствии НД при 70⁰С. Инициатор – ДАК (0.8 мол.%).

№	Сополимер	[НД], мол. %	Р, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	СТ - ММА	0	78	75	150	2.0
2		0.20	10	27	39	1.4
3			26	28	43	1.5
4			39	29	47	1.6
6			65	32	55	1.7
7	СТ - БА	0	81	68	176	2.6
8		0.20	8	35	53	1.5
9			39	34	55	1.6
10			61	44	70	1.6
11			83	51	94	1.8
12	СТ - АН	0	85	91	357	3.9
13		0.25	6	52	82	1.6
14			19	53	85	1.6
15			43	57	92	1.6
16			70	69	127	1.8

* ММ сополимеров рассчитаны по ПСТ.

Несмотря на общее сходство протекания контролируемой радикальной сополимеризации СТ с (мет)акриловыми мономерами в присутствии НД, нами установлено, что строение мономера и растущего макрорадикала

оказывает существенное влияние на закономерности роста полимерной цепи. Так в случае сополимеризации стирола с ММА добавки НД не оказывают существенного влияния на начальную скорость процесса, и она остается соизмеримой со скоростью сополимеризации, инициированной ДАК (табл. 2). При сополимеризации СТ с БА и АН введение в систему НД в тех же концентрациях приводит к возникновению значительно большего периода индукции, при этом начальная скорость снижается более существенно по сравнению с сополимеризацией без добавок нитрозосоединения (табл. 2).

Таблица 2.

Кинетические закономерности сополимеризации СТ с ММА, БА и АН в присутствии НД. Инициатор – ДАК (0.8 мол.%).

№	T, °C	МОНОМЕ РНАЯ ПАРА	[НД], МОЛ.%	Период индукции, мин	$V \times 10^4$, моль/(л×с)
1	60	СТ-ММА	0	-	1.7
2			0.20	~40	1.6
3	60	СТ-БА	0	-	2.0
4			0.20	~230	1.2
5	70	СТ-АН	0	-	17.0
6			0.25	~75	8.0

Необходимо отметить, одной из важных характеристик, оказывающих влияние на физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства сополимера, является его состав. Показано, что введение нитрозодурола как источника стабильных нитроксильных радикалов – регуляторов роста цепи не оказывает влияния на зависимость состава сополимера СТ с ММА от состава мономерной смеси и конверсии.



где M_1, M_2 - молекулы мономеров; X^\bullet - нитроксильный радикал (см. реакцию 1); P^\bullet - радикал роста; k_{d1} и k_{d2} – константы скоростей реакций диссоциации аддуктов P_1X и P_2X соответственно; k_{t1} и k_{t2} – константы скоростей реакций рекомбинации нитроксильного радикала X^\bullet и макрорадикалов P_1^\bullet и P_2^\bullet соответственно; k_{11}, k_{22}, k_{12} и k_{21} – константы скоростей реакций роста цепи (присоединения мономеров к соответствующим макрорадикалам).

I.2. Контролируемый синтез поли-N-винилпирролидона и сополимеров N-винилпирролидона с метилметакрилатом и стиролом в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона

Интерес к синтезу ПВП и сополимеров ВП с MMA и СТ обусловлен тем, что полимерные продукты на основе ВП обладают исключительно важными физиологическими свойствами и занимают особенное место среди других высокомолекулярных соединений. В медицинских целях используют ПВП и сополимеры на его основе со строго определенной относительно низкой ММ. Особенностью радикальной полимеризации ВП является высокая активность мономера в реакции передачи цепи. Следствием этого является слабая зависимость ММ полимера от конверсии вплоть до глубоких степеней превращения. В этой связи целенаправленное регулирование молекулярно-массовых характеристик ПВП и его сополимеров является важной практически значимой задачей.

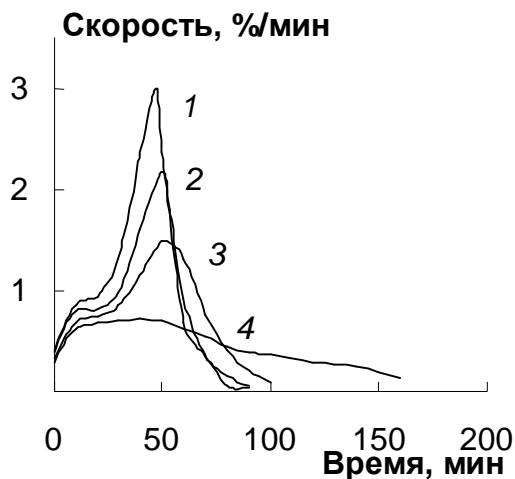


Рис. 6. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации ВП с ММА в присутствии ФБН при 60°C. Инициатор - ДАК (0.8 мол.%). Концентрация ФБН (мол.%): 1) 0; 2) 0.01; 3) 0.05; 4) 0.10.

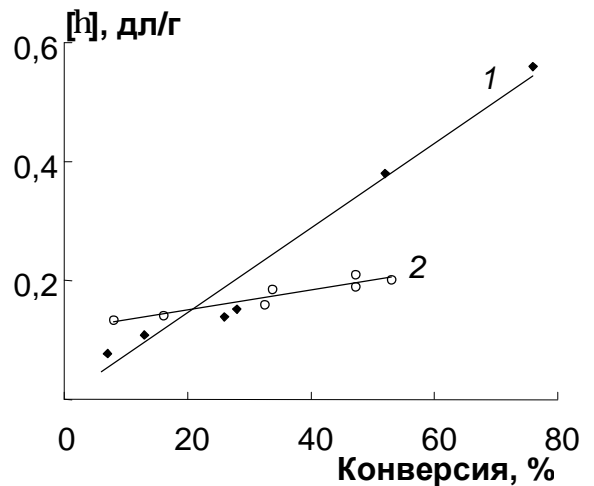


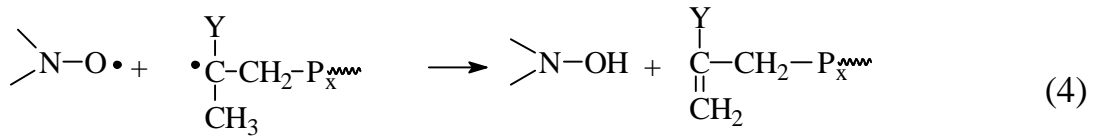
Рис. 7. Зависимость характеристической вязкости сополимеров ВП с СТ, синтезированных при 80°C, от степени конверсии. Инициатор - ДАК (0.8 мол.%). Концентрация ФБН (мол.%): 1) 0.05; 2) 0.1.

Установлено, что ФБН способен эффективно регулировать рост полимерной цепи при полимеризации ВП и его сополимеризации с ММА и СТ. Так в присутствии нитрона наблюдаются основные признаки контролируемой (со)полимеризации: снижение гель-эффекта с увеличением концентрации вводимых добавок (рис. 6), непрерывный рост ММ и характеристической вязкости (со)полимеров с возрастанием степени превращения мономера (рис. 7).

Для ПВП, синтезированного с добавкой ФБН, происходит рост ММ с увеличением конверсии. Кроме того, в данном случае образуются более низкомолекулярные полимеры: ММ $\sim (1-6) \times 10^4$, чем в случае обычной радикальной полимеризации: ММ $\sim (15-20) \times 10^4$. Следует отметить, что полимерные образцы именно такой ММ востребованы медицинской промышленностью. Кривые ММР образцов сополимеров ВП с ММА и СТ, синтезируемых в присутствии ФБН, являются унимодальными, и с увеличением конверсии максимумы кривых последовательно сдвигаются в область более высоких ММ.

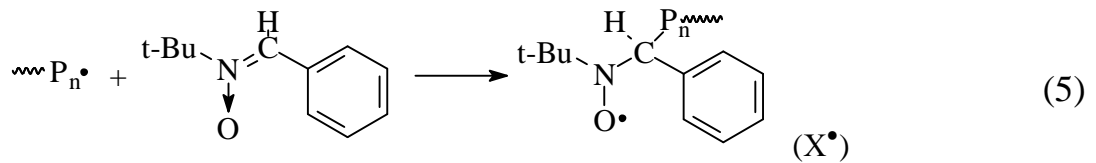
Тот факт, что при сополимеризации ВП с ММА и СТ линейные зависимости характеристической вязкости от конверсии исходят не из нуля, свидетельствует об отклонениях исследуемого процесса от условий классической полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Это может быть обусловлено рядом причин и в первую очередь образованием "мертвого" полимера в результате параллельно протекающего в системе процесса роста цепи по обычному радикальному механизму.

Еще одним объяснением наблюдаемых особенностей сополимеризации ВП с ММА и СТ является протекание реакции диспропорционирования:



(Y - функциональная группа)

Указанная реакция (4) может протекать параллельно с взаимодействием растущих макрорадикалов ($\sim \text{P}_n\cdot$) с ФБН:



В результате этих двух реакций происходит регулирование кинетических параметров сополимеризации. Однако, в данном случае в системе образуется “мертвый” полимер, в результате чего наблюдаются соответствующие отклонения от идеального псевдоживого механизма полимеризации и, как следствие, рост коэффициентов полидисперсности (табл. 3).

Таблица 3.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров ВП с ММА и СТ*, синтезируемых при 60° и 80°С соответственно. Инициатор - ДАК (0.8 мол.%).

№	Сополимер	[ФБН], мол. %	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	ВП - ММА	0	95	66	237	3.6
2		0.10	3	134	236	1.8
3			80	193	353	1.8
4		0.20	3	92	168	1.8
5			74	149	301	2.0
6		1.0	7	70	119	1.7
7			75	72	145	2.0
8	ВП - СТ	0	91	10	29	2.9
9		0.05	7	7	11	1.6
10			52	9	16	1.8
11			76	10	21	2.1
12		0.10	8	5	8	1.6
13	47		7	12	1.7	

* ММ сополимеров ВП с ММА и СТ рассчитаны с использованием констант K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для ПММА и ПСТ соответственно.

Таблица 4.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров ВП с ММА и СТ, синтезируемых при 60°С и 80°С соответственно, до и после отмывания ПВП.

№	Сополимер	[ФБН], мол. %	Конверсия, %	Доля отмытого ПВП, масс. %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	ВП - ММА	-	80	36	138	4.3
2					184*	3.1*
3		0.2	69	5	151	2.0
4					102*	1.8*
5	ВП - СТ	-	91	50	10	2.9
6					7*	2.2*
7		0.1	47	отсутствует	7	1.7
8					7*	1.7*

*молекулярно-массовые характеристики “отмытых” сополимеров.

Поскольку выбранные пары мономеров существенно отличаются по активностям, можно предположить, что на

глубоких степенях превращения, когда практически полностью исчерпаются активные мономеры (ММА и СТ), возможно накопление в системе гомополимера ВП, приводящее к уширению ММР и росту коэффициента полидисперсности. Гомополимер ВП был количественно выделен из продуктов сополимеризации и оценены молекулярно-массовые параметры отмытых сополимеров (табл. 4). Установлено, что сополимеры, синтезируемые в присутствии ФБН, практически не содержат гомо-ПВП. Это свидетельствует о том, что введение в систему ФБН позволяет получать более однородные сополимеры, не содержащие примеси гомополимера ВП.

Таким образом, установлено, что ФБН принимает непосредственное участие в стадии роста при гомо- и сополимеризации N-винилпирролидона, оказывая активное влияние как на начальную скорость, так и на общий характер кинетики процессов, уменьшая скорость на стадии автоускорения. При этом добавки ФБН регулируют молекулярно-массовые характеристики макромолекул и дают возможность синтезировать в мягком температурном режиме (60-80⁰С) низкомолекулярные полимеры, наиболее широко используемые в медицинской промышленности. Кроме того, показано, что ФБН не оказывает влияние на состав сополимеров ВП с ММА и СТ.

II. Полимеризация стирола в присутствии трет.бутиламина

С целью развития теоретических основ контролируемого синтеза полимеров и разработки новых инициаторов-регуляторов процессов полимеризации нами исследованы закономерности полимеризации СТ в присутствии бинарной системы: пространственно затрудненный амин + пероксид, в качестве которых использовали трет.бутиламин (ТБА) и ПБ, являющиеся коммерческими продуктами.

Скорость синтеза макромолекул в присутствии ТБА незначительно уменьшается и остается соизмеримой со скоростью полимеризации, инициированной ПБ в отсутствие амина.

Кроме того, при введении амина наблюдается линейный рост средневязкостной ММ с конверсией, что косвенно свидетельствует в пользу контролируемого механизма полимеризации (рис. 8). Однако с уменьшением концентрации добавки (до 2-4 мол.%) возрастает вклад неконтролируемого процесса и, как следствие, кривая зависимости ММ от конверсии имеет вид,

характерный для полимеризационных процессов, протекающих с гелевым эффектом.

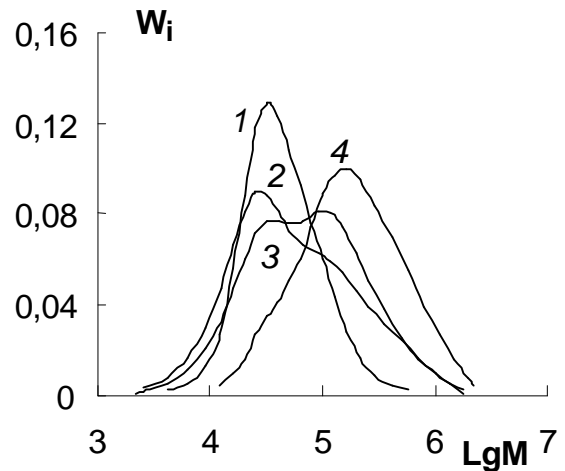
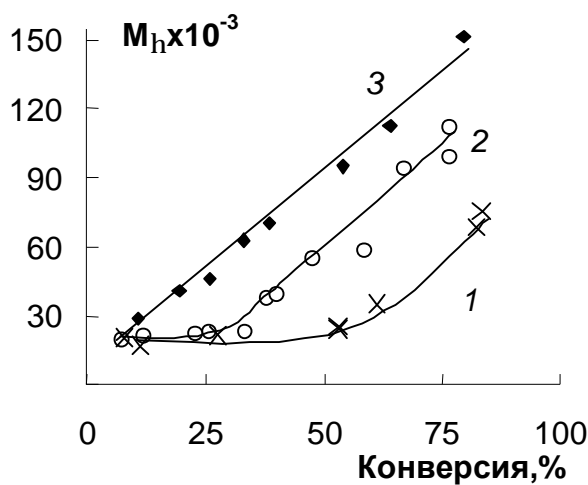


Рис. 8. Зависимость ММ ПСТ от конверсии (%) . Инициатор – ПБ (1 мол.%). Температура синтеза: $T = 100^{\circ}\text{C}$, инициатор - 1 мол.% ПБ. Рис.9. Кривые ММР образцов ПСТ. Условия синтеза образцов - 100°C . Концентрация ТБА (мол.%): 1) 2; 2) 4, 3) 8. Концентрация ТБА, мол.%: 1) 1; 2) 2; 3) 4; 4) 8. Конверсия, %: 1) 86; 2) 83; 3) 66; 4) 70.

Характер влияния ТБА на молекулярно-массовые характеристики полимера определяется концентрацией добавки. Так при введении амина в низких концентрациях (до 1 мол.%) коэффициенты полидисперсности синтезированного ПСТ относительно невысоки (табл. 5), и ММР является унимодальным (рис. 9). С увеличением концентрации амина (2-8 мол.%)

кривые ММР

значительно уширяются

Молекулярно-массовые характеристики полистирола, синтезированного в присутствии ТБА – 1 мол.% при 100°C , концентрация ПБ – 1 мол.%.

(рис. 9), а

коэффициенты

№	[ТБА], мол. %	P, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	-	91	20	2.1
2	1	17	28	1.3
3		43	31	1.5
4		61	38	1.6
5		86	56	1.7

полидисперсности

образцов, полученных в

присутствии высоких

концентраций ТБА, на

глубоких степенях

превращения

превышают аналогичные параметры образцов, синтезированных без добавки.

Вероятно, это связано с заметным вкладом ряда побочных процессов (передача цепи, окисление амина с образованием нерадикальных продуктов), что приводит к росту полидисперсности образцов. С одной стороны, не исключено, что имеет место накопление и последующее участие в процессе полимеризации 2-метил-2-нитропропана, образующегося при окислении амина ПБ:



С другой стороны, в результате протекания подобных процессов, при высоких концентрациях амина возможно полное исчерпание пероксида и протекание в дальнейшем обычной термической полимеризации, которая может приводить к росту полидисперсности ПСТ. Данный факт подтверждается тем, что с увеличением концентрации ТБА существенно возрастает ММ ПСТ (рис. 8).

При использовании в качестве инициатора ДАК, не способного окислять ТБА, процесс полимеризации протекает несколько иначе. Молекулярная масса ПСТ остается практически неизменной до глубоких степеней превращения. Вероятно, это обусловлено реакцией передачи цепи на ТБА, благодаря наличию у последнего подвижных атомов водорода при атоме азота:



Рассчитанная на основании экспериментальных данных относительная константа передачи полимерной цепи на ТБА составила величину 5×10^{-4} при 70°C .

Совершенно очевидно, что аналогичная реакция имеет место и при полимеризации СТ в присутствии ТБА и ПБ как инициатора. Однако, вследствие протекания в системе других побочных реакций, в частности окисления (схема 6), вклад реакции передачи цепи (уравнение 7) становится менее существенным.

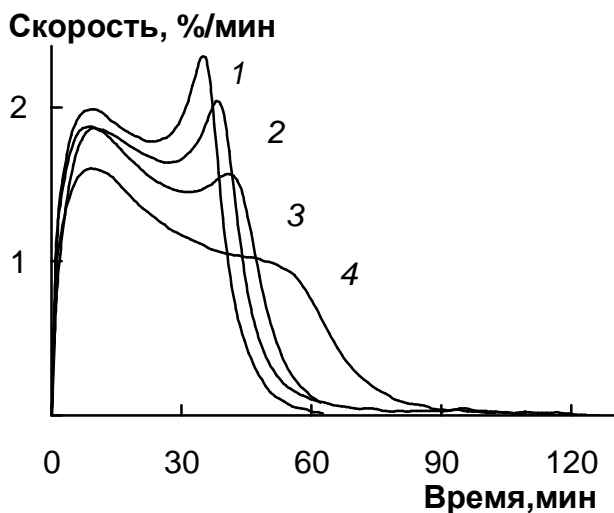
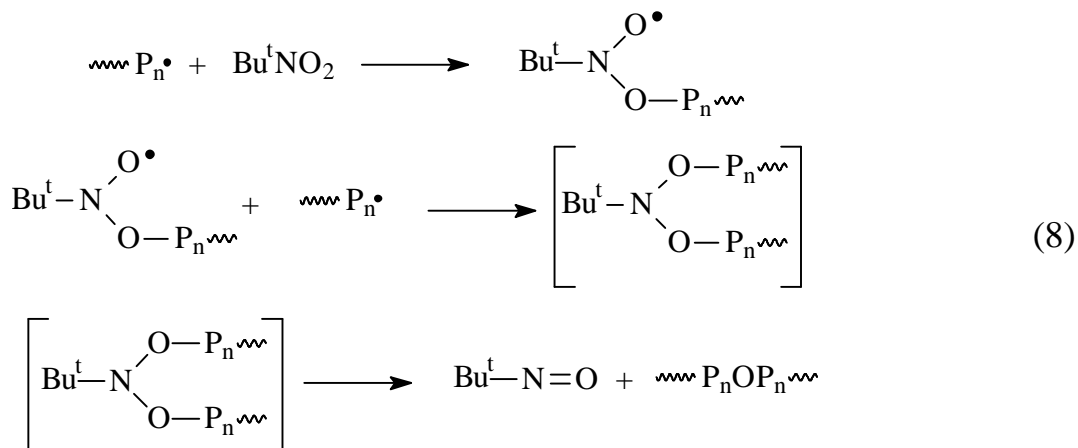


Рис. 10. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации СТ в присутствии Bu^tNO_2 при 100°C . Инициатор – ПБ (1 мол.%). Концентрация Bu^tNO_2 (мол.%): 1) 0; 2) 1; 3) 2; 4) 3.

синтезированные без добавок (табл. 6).

Представленные экспериментальные данные и имеющийся литературный материал по реакционной способности нитросоединений позволяют предположить следующую схему роста полимерной цепи в присутствии Bu^tNO_2 :



Исходное нитросоединение восстанавливается в реакционной среде до нитрозосоединения - 2-метил-2-нитрозопропана (схема 8), которое в дальнейшем и осуществляет контроль роста полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования. Подобная схема восстановления известна из литературы для ароматических нитросоединений.

Следует отметить, что некоторые из описанных выше закономерностей полимеризации характерны для процессов, протекающих в присутствии слабых ингибиторов.

III. Использование 2-метил-2-нитропропана и *p*-нитроанилина в контролируемом синтезе полистирола

С целью более детального исследования полимеризации стирола в присутствии пространственно затрудненных аминов представилось интересным изучить влияние на полимеризацию СТ 2-метил-2-нитропропана как возможного продукта окисления ТБА в процессе синтеза макромолекул (схема 6).

Введение в систему Bu^tNO_2 приводит к подавлению гель-эффекта (рис. 10). Вместе с тем, добавки Bu^tNO_2 не оказывают существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики полимера. Так, зависимости ММ образцов ПСТ, синтезируемых в присутствии различных концентраций нитросоединения, имеют тот же характер, что и в случае обычного иницирования. Тем не менее, коэффициенты полидисперсности полимеров, полученных на системе Bu^tNO_2 + ПБ имеют меньшее значение, чем образцы,

Таблица 6

Молекулярно-массовые характеристики полистирола, синтезированного в присутствии Bu^tNO_2 при 100°C , концентрация ПБ – 1 мол. %

№	$[\text{Bu}^t\text{NO}_2]$, мол. %	P, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	-	91	20	2.1
2	4	13	12	1.5
3		46	11	1.5
4		75	16	1.7
5	8	13	12	1.5
6		26	11	1.6
7		74	16	1.8

Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что ТБА и Bu^tNO_2 в сочетании с промышленными инициаторами (ПБ и ДАК) принимают непосредственное участие в стадии роста при полимеризации виниловых мономеров. Введение этих соединений оказывает

активное влияние на общий характер кинетики процессов, уменьшая скорость на стадии автоускорения, что имеет важное практическое значение.

На примере полимеризации СТ нами показано, что *p*-нитроанилин, содержащий в своем составе одновременно амино- и нитрогруппу, менее эффективен как регулятор роста цепи, чем пространственно затрудненные алифатические амины и нитросоединения. Его введение в полимеризационную систему приводит лишь к некоторому снижению гелевого эффекта и практически не оказывает влияния на молекулярно-массовые характеристики полимеров.

IV. Проведение постполимеризации и синтез блок-сополимеров в присутствии нитронов и нитрозосоединений

Механизм роста цепи по схеме обратимого ингибирования, в частности, с участием пространственно-затрудненных нитроксильных радикалов предполагает, что выделенный на любой стадии полимер может быть инициатором полимеризации новой порции данного или другого мономера.

С целью проведения постполимеризации СТ к дважды пересажженным образцам ПСТ с конверсией 8 и 39 %, полученным в

присутствии 4 мол.% ФБН и 1 мол.% ПБ при 100⁰С, добавляли новую порцию СТ и проводили процесс постполимеризации при 100⁰С.

Кривые ММР образцов полимеров, полученных в результате постполимеризации, унимодальны, при этом величины как средневязкостной, так и среднечисленной ММ синтезированных постполимеров укладываются в продолжение линейной зависимости ММ от конверсии для ПСТ, синтезированного в присутствии ФБН (рис. 11). Коэффициенты полидисперсности макромолекул, полученных постполимеризацией, сравнимы с M_w/M_n исходных образцов ПСТ (табл. 7). Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что полимеризация, инициированная макроинициатором на основе ФБН, происходит по механизму обратимого ингибирования.

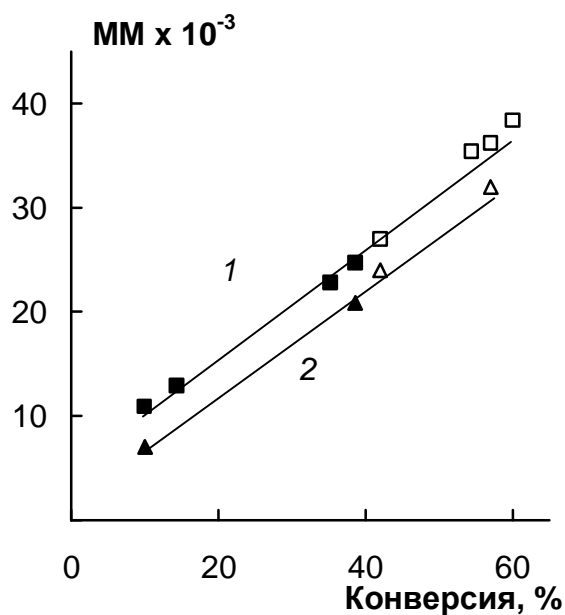


Рис. 11. Зависимость средневязкостной (1) и среднечисленной (2) ММ ПСТ от конверсии. Инициатор – ПБ (1 мол.%). Температура синтеза – 100⁰С. Концентрация ФБН – 4 мол.%. Δ , \square – образцы, полученные в результате постполимеризации.

Таблица 7

Молекулярно-массовые характеристики ПСТ, синтезированного в присутствии 4 мол.% ФБН и 1 мол.% ПБ при 100⁰С.

№	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1	10	7	9	1.4
2	39	20	27	1.4
3*	42	25	35	1.4

4*	57	32	45	1.4
----	----	----	----	-----

* - образцы получены постполимеризацией

С целью проверки иницирующей активности ПСТ, синтезируемого в присутствии 0.2 мол.% НД и 0.08 мол.% ФБН, нами был осуществлен синтез блок-сополимеров ПСТ-б-ПММА и ПСТ-б-ПБА на основе ПСТ-макроинициаторов при температуре 70⁰С. Блок-сополимеризация изучалась нами по методике, аналогичной описанной выше для пост-полимеризации.

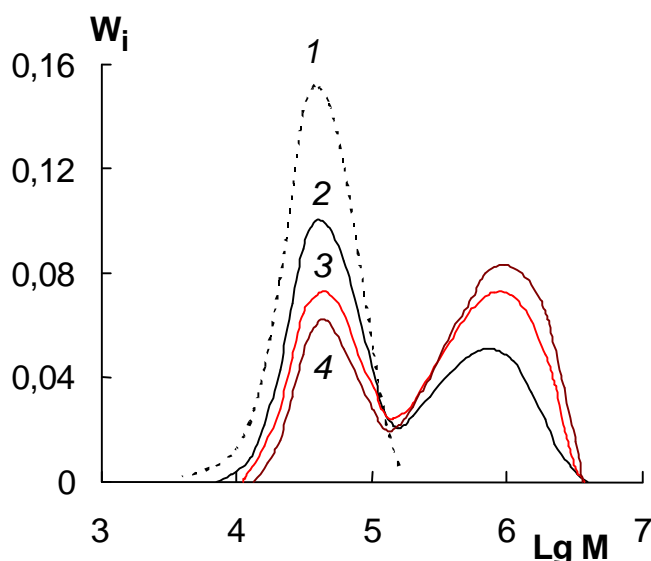


Рис. 12. Кривые ММР исходного ПСТ (1), блок-сополимеров с ММА на конверсии мономера (%): 5 (2), 15 (3), 23 (4). Условия синтеза макроинициатора - 70⁰С, 0.2 мол.% НД, 0.8 мол.% ДАК.

На кривых ММР полученных образцов (рис. 12) имеется вторая высокомолекулярная мода, обусловленная протеканием в системе наряду с полимеризацией по механизму обратимого ингибирования, термически инициированной полимеризации ММА и БА.

Низкомолекулярная мода, содержащая в своем составе ПСТ (рис. 12), смещается с увеличением конверсии в область больших молекулярных масс, что свидетельствует о синтезе в системе блок-сополимера и последовательном увеличении его молекулярной массы с конверсией. Кроме того, из данных ГПХ-анализа образцов, записанных с УФ-детектором, следует что поглощение, характерное для фенильных групп стирольных звеньев, наблюдается у существенно более “длинных” макромолекул, чем те, которые содержались в исходном ПСТ. Эти результаты являются однозначным

доказательством того, что значительная часть молекул исходного ПСТ превратилась в блок-сополимер.

Чтобы количественно определить долю молекул ПСТ (условия синтеза – 70°C, 0.8 мол.% ФБН, 0.8 мол.% ДАК), способных к образованию блок-сополимеров, мы провели фракционирование продуктов полимеризации методом последовательной селективной экстракции. Из полученных образцов отделяли блок-сополимеры от гомополимеров, образующихся в процессе синтеза наряду с блок-сополимерами. При этом использовали θ -растворители циклогексан и ацетонитрил для ПСТ и ПММА соответственно. Полноту удаления гомополимеров регистрировали методом ИК-спектроскопии.

Показано, что основным компонентом продукта сополимеризации является блок-сополимер (~75% мас.). Причем практически весь исходный ПСТ способен к реиницированию полимеризации. Увеличение доли ПММА свидетельствует о существенном вкладе реакции спонтанного иницирования. Содержание звеньев ММА в блок-сополимере закономерно повышается с

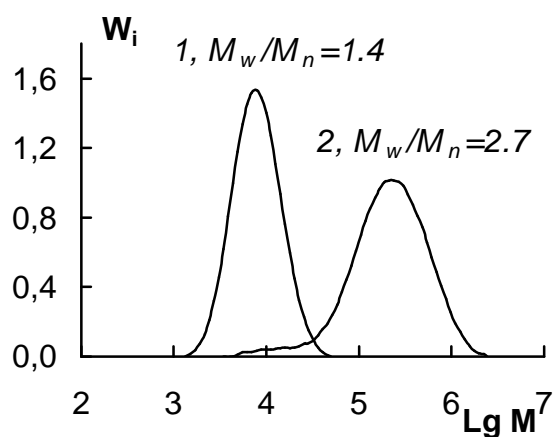


Рис. 13. Кривые MMR исходного ПСТ (1) и блок-сополимера с ММА на конверсии мономера 34 %.

ростом конверсии, т.е. по мере нарастания длины цепи блока ПММА.

Молекулярные массы образцов отмытых блок-сополимеров возрастают по сравнению с ММ первоначально полученного макроинициатора (рис. 13). Однако следует отметить, что синтезированные блок-сополимеры

характеризуются достаточно широким MMR.

Хотя процесс блок-сополимеризации протекает несколько сложнее, чем процесс гомополимеризации, очевидно, что молекулы ПСТ, синтезированные

при введении ФБН, остаются активными и способны инициировать полимеризацию ММА с образованием блок-сополимеров.

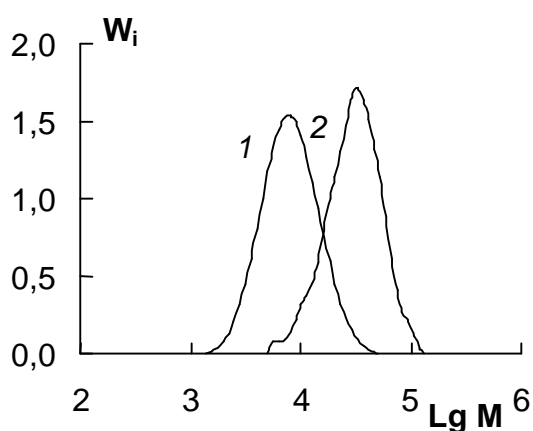


Рис. 14. Кривые ММР исходного ПСТ (1) и блок-сополимера с ВП на конверсии мономера 15 %.

С целью доказательства реализации механизма обратимого ингибирования при сополимеризации ВП с ММА и СТ в присутствии ФБН был осуществлен синтез блок-сополимеров ПВП-б-ПСТ и ПСТ-б-ПВП. В качестве макроинициаторов блок-сополимеризации мы использовали ПВП,

полученный путем контролируемой полимеризации в присутствии 0.2 мол.% ФБН и 0.8 мол.% ДАК при 60⁰С, и ПСТ, синтезированный при 70⁰С в присутствии ФБН и ДАК по 0.8 мол.%. Продукт полимеризации разделяли на три фракции: гомо-ПСТ, гомо-ПВП и блок-сополимер путем последовательной селективной экстракции полимера в циклогексане и воде соответственно. Основные результаты представлены в табл. 8. Блок-сополимеры ПВП-б-ПСТ и ПСТ-б-ПВП характеризуются унимодальными кривыми ММР, кроме того, заметен сдвиг кривых в более высокомолекулярную область по сравнению с исходным макроинициатором (рис. 14).

Таблица 8.

Результаты исследования блок-полимеризации в системах СТ +ПВП (80⁰С) и ВП +ПСТ (70⁰С).

Макро-инициатор	Время, ч	Р, %	Содержание в продукте полимеризации, %			Характеристики блок -сополимера	
			ПСТ	ПВП	Блок-сополимера	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ПВП	25	22	26	45	29	221	2.1
ПСТ	68	15	32	следы	68	48	1.4

Таким образом, полученные данные доказывают возможность синтеза блок-сополимеров на основе макроинициаторов, полученных на основе нитроксильных радикалов, генерируемых *in situ*, с участием нитрозодурола и С-фенил-N-трет.бутилнитрона.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние нитрозодурола на кинетику радикальной гомо- и сополимеризации стирола и установлено, что его введение в полимеризационную систему в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, приводит к подавлению гель-эффекта, при этом начальная скорость процесса практически не изменяется.
2. Показано, что зависимость среднечисленной молекулярной массы полистирола, а также сополимеров стирола с метилметакрилатом, бутилметакрилатом и акрилонитрилом, синтезированных в присутствии нитрозодурола, от степени конверсии носит линейный характер. При этом указанные (со)полимеры характеризуются более низкой полидисперсностью по сравнению с образцами, полученными на обычных радикальных инициаторах без введения регулирующей добавки.
3. Разработан способ получения поли-N-винилпирролидона в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона в условиях обратимого ингибирования, позволяющий при равномерном (без гель-эффекта) течении процесса последовательно наращивать молекулярную массу полимера с конверсией.
4. Для регулирования кинетических параметров полимеризации стирола и молекулярно-массовых характеристик полимеров впервые предложено использовать амины в сочетании с пероксидами как окислителями.
5. В результате проведения блок- и постполимеризации виниловых мономеров в присутствии спиновых ловушек как источников стабильных нитроксильных радикалов – регуляторов роста цепи получены дополнительные прямые доказательства реализации псевдоживого

механизма при полимеризации широкого круга мономеров с участием нитрозосоединений и нитронов.

6. Отличительной особенностью предложенных подходов к синтезу (со)полимеров является использование условий и режимов, максимально приближенных к промышленным: температура синтеза 50-80⁰С, обычные радикальные инициаторы, относительно низкие концентрации азотсодержащих соединений как регуляторов роста цепи.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Павловская М.В., Колякина Е.В., Полянскова В.В., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. Полимеризация стирола в присутствии нитроксильных радикалов, генерируемых непосредственно в процессе синтеза полимера (in situ) // **Журнал прикладной химии.** - 2002. - Т. 75. - Вып. 11.- С. 1905-1909.
2. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В., Полянскова В.В. Радикальная гомо- и сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии нитрозодурола // **Высокомолекулярные соединения.** – Серия А. - 2003.- Т. 45.- № 2.- С. 205-210.
3. Колякина Е.В., Полянскова В.В., Лопатин М.А., Лиогонья Т.И., Щепалов А.А., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. Влияние нитрозодурола на радикальную сополимеризацию стирола с акриловыми мономерами // **Журнал прикладной химии.** - 2004. - Т. 77. - № 1. - С. 140-144.
4. Полянскова В.В., Колякина Е.В., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. С-фенил-N-трет.бутилнитрон в синтезе поли-N-винилпирролидона // **Вестник Нижегородского университета. Серия “Химия”.** – 2004. - Вып. 4. - С. 128-133.
5. Полянскова В.В., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Пространственно-затрудненные азотсодержащие соединения в радикальной полимеризации стирола // **Журнал прикладной химии.** - 2006. - Т. 79. - № 2. - С. 288-293.
6. Гришин Д.Ф., Колякина Е.В., Полянскова В.В. Синтез поли- N-винилпирролидона и сополимеров N-винилпирролидона с метилметакрилатом в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона // **Высокомолекулярные соединения.** – Серия А. - 2006. - Т. 48 .- № 5. - С. 764-770.
7. Колякина Е.В., Полянскова В.В., Лазарев М.А., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. Контролируемая радикальная сополимеризация в присутствии источников стабильных нитроксильных радикалов // Тез.

- докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Казань, 2003. - С. 208.
8. Полянскова В.В., Колякина Е.В., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. Контролируемый синтез гомо- и сополимеров на основе N-винилпирролидона в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона // **Третья Всероссийская Каргинская конференция “ПОЛИМЕРЫ – 2004”**. Тезисы докладов. - Москва, 2004. - С. 124.
 9. Колякина Е.В., Полянскова В.В., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. Амины в контролируемом синтезе полимеров // **Третья Всероссийская Каргинская конференция “ПОЛИМЕРЫ – 2004”**. Тезисы докладов. - Москва, 2004. - С. 88.
 10. Polyanskova V.V., Kolyakina E. V., Grishin D.F. The control of polymer chain propagation of styrene and (meth)acrylic monomers copolymerization // Abstracts of **World Polymer Congress MACRO 2004. 40th International Symposium on Macromolecules**. - Paris, France. - 2004. - P2.1-121.
 11. Kolyakina E. V., Polyanskova V.V., Pavlovskaya M. V., Semionicheva L.L., Grishin D.F. New approaches to the radical polymerization control by using of amines and hydroxylamine // Abstracts of **World Polymer Congress MACRO 2004. 40th International Symposium on Macromolecules**. - Paris, France. - 2004. - P2.1-78.
 12. Колякина Е.В., Полянскова В.В., Гришин И.Д. Особенности гомо- и сополимеризации N-винилпирролидона с метилметакрилатом и стиролом в присутствии стабильных нитроксильных радикалов и их источников // **Конференция молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”**. Тезисы докладов. - Санкт-Петербург, 2005. - С. 25.
 13. Полянскова В.В., Борисов А.Ю., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Амины и нитросоединения как регуляторы радикальной полимеризации стирола // **VII Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов “Нефтехимия-2005”**. Тезисы докладов. – Нижнекамск, 2005. - С. 52-54.