

На правах рукописи

ЛАЗАРЕВ МИХАИЛ АЛЕКСЕЕВИЧ

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭМУЛЬСИОННОЙ И БЛОЧНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ  
РАДИКАЛОВ И ИХ ИСТОЧНИКОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:  
член-корреспондент РАН, профессор

Гришин Дмитрий Федорович

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук, профессор

Емельянов Даниил Николаевич

кандидат химических наук

Чесноков Сергей Артурович

Ведущая организация: ФГУП “Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом” (г. Дзержинск)

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2008 г. в \_\_\_\_\_ час.

на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (г. Н.Новгород, 603950, пр.Гагарина, 23)

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

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

**к.х.н.**

**Захарова О.Г.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время в химии высокомолекулярных соединений активно развивается научное направление, связанное с контролируемым синтезом макромолекул в условиях радикального инициирования.

В результате проведенных исследований в данной области был предложен ряд оригинальных подходов осуществления радикальной полимеризации в контролируемом режиме, в частности были изучены процессы получения высокомолекулярных соединений с использованием обратимого ингибирования стабильными радикалами, а также металлсодержащими соединениями. Однако подавляющее большинство работ по контролируемому синтезу макромолекул посвящено вопросам полимеризации виниловых мономеров в блоке.

Особенности контролируемой водно-дисперсионной полимеризации изучены значительно меньше, чем блочной. В ряде работ для реализации механизма контролируемой полимеризации в водных средах были использованы подходы, апробированные для полимеризации в массе. В результате исследований установлено, что в большинстве изученных систем закономерности контролируемой блочной полимеризации можно перенести с некоторыми ограничениями на дисперсионные процессы. Однако перспективы промышленного внедрения указанных подходов ограничены главным недостатком подобных процессов – высокими температурами проведения синтеза полимеров (120-140°C), в то время как в промышленности, как правило, используют температуры 50-70°C. Увеличение температуры до 100°C и выше в условиях эмульсионной полимеризации неизбежно вызывает кипение дисперсионной среды – воды и недопустимо с технологической точки зрения. Для предотвращения этого нежелательного явления полимеризацию необходимо проводить при повышенном давлении, что усложняет аппаратное

оформление процесса. Другим аспектом необходимости снижения температуры промышленного получения полимеров является энергосбережение.

В свете вышеизложенного **целью данной работы** явилась разработка методов проведения контролируемой полимеризации в блоке и эмульсии при температурах ниже 100°C с использованием нитроксильных радикалов и их источников.

Для достижения поставленной цели представлялось необходимым решить следующие **задачи**:

1. Провести целенаправленный поиск соединений, способных выступать в роли регуляторов роста цепи, удовлетворяющих поставленным условиям, в частности устойчивых к гидролизу и эффективных при относительно невысоких температурах, соответствующих режимам промышленного синтеза макромолекул;
2. Изучить закономерности эмульсионной полимеризации в присутствии выбранных соединений, оценить влияние их строения, концентрации и температуры проведения процесса, а также концентрации и природы эмульгатора на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых макромолекул;
3. Провести пост- и блок-сополимеризацию в присутствии высокомолекулярных прекурсоров, синтезированных с использованием предложенных регуляторов роста цепи.

В качестве основного **объекта исследований** был выбран стирол, являющийся одним из важнейших промышленно значимых мономеров. Как регуляторы роста цепи использовали нитроксильные радикалы и их источники (нитроны и нитрозосоединения) различного строения. В работе были применены эмульгаторы различной природы – ионогенные и неионогенные.

При проведении исследований нами использовались как традиционные для полимерной химии **методы исследования**: гравиметрическое и

термографическое измерение кинетики полимеризации, вискозиметрическое определение средней молекулярной массы и метод гель-проникающей хроматографии, так и физико-химические методы исследования (ЭПР, ИК- и УФ-спектроскопия).

#### **Научная новизна и практическая значимость работы:**

- Разработан метод проведения контролируемой эмульсионной полимеризации при атмосферном давлении и относительно низких температурах ( $<100^{\circ}\text{C}$ ), основанный на использовании высокомолекулярных нитроксильных радикалов, генерируемых *in situ*;
- Изучено влияние строения регулирующих добавок и их концентрации, температуры и природы эмульгаторов на процесс контролируемой эмульсионной полимеризации, проводимой в присутствии нитроксильных радикалов;
- Предложены новые регуляторы роста цепи на основе нитроксильных радикалов и нитронов имидазольного ряда;
- Проведены систематические исследования активности полимеров, полученных контролируемой полимеризацией в присутствии нитроксильных радикалов, генерируемых *in situ*, в реакциях пост- и блок-сополимеризации.

#### **Апробация работы и публикации**

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 11 тезисов докладов.

Результаты работы обсуждались на 6-ти Международных и ряде Всероссийских конференциях, в том числе лично докладывались автором на Европейском полимерном конгрессе (ЕРС-2005), 41-ом Всемирном химическом конгрессе ИЮПАК, Третьей и Четвертой Всероссийских Каргинских конференциях «Полимеры-2004» и «Наука о полимерах 21-му веку», а также других научных форумах.

Исследования были выполнены в рамках грантов РФФИ (№ 02-03-32427 и № 05-03-32688), гранта НТП Федерального агентства по образованию «Университеты России» (УР 05.01.018), гранта ФЦП «Исследование и разработка по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 г.г.» (2006-РИ-19.0/001/186). По результатам исследований, выполненных в рамках диссертации, автору дважды была присуждена стипендия им. Г.А. Разуваева (2005 и 2006 г.г.), специальные государственные стипендии Правительства РФ (2005 г.) и Президента РФ (2006 г.). В 2004 г. был получен персональный грант ФЦП «Интеграция» (№ 34063) и Конкурсного центра фундаментального естествознания (№ А04-2.11-596).

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, списка цитируемой литературы, содержащего 215 наименований. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста и включает 9 таблиц и 29 рисунков.

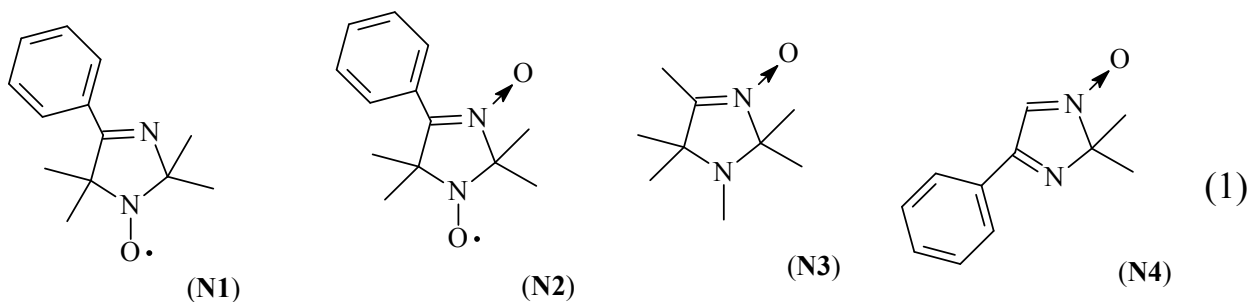
## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В литературном обзоре рассмотрены известные методы проведения контролируемой радикальной полимеризации. Особое внимание уделено анализу особенностей полимеризации в присутствии стерически затрудненных стабильных радикалов и контролируемой водно-дисперсионной полимеризации, так как разработка новой методики, совмещающей эти два подхода, является ключевым моментом настоящей диссертации.

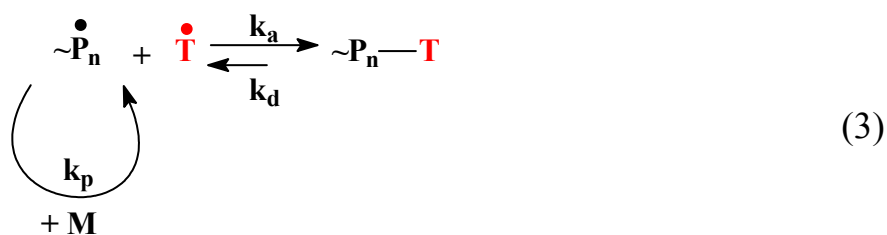
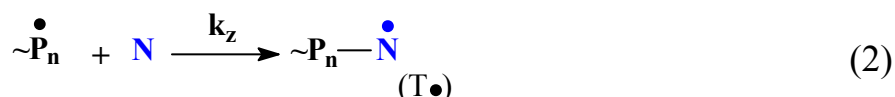
### **1. Новые агенты для контролируемой полимеризации стирола в блоке на основе нитроксильных радикалов и их источников**

В плане поиска новых регуляторов роста цепи на основе нитроксильных радикалов нами были изучены особенности радикальной полимеризации стирола в блоке в присутствии ряда пространственно затрудненных

азотсодержащих пятичленных гетероциклических соединений, производных имидазола<sup>1</sup>:



Соединения (N1 и N2) содержат в своем составе пространственно затрудненный пятичленный гетероцикл и нитроксильную группу. Кроме того, в структуре реагентов N2-N4 присутствует нитронная группа, которая потенциально способна захватывать радикалы, образующиеся при распаде инициатора, а также растущие макрорадикалы. Такое взаимодействие (схема 2) может приводить к генерированию в системе стабильных нитроксильных радикалов (T•), способных в дальнейшем регулировать рост полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования (схема 3):



где  $\sim P_n \cdot$  – полимерный радикал, N – спиновая ловушка, T• – стабильный нитроксильный радикал,  $\sim P - T$  – аддукт взаимодействия макрорадикала,  $k_z$ ,  $k_a$ ,  $k_d$ ,  $k_p$  – константы скоростей спинового захвата, акцептирования, диссоциации и роста соответственно, M – мономер

<sup>1</sup> Соединения были предоставлены д.х.н. Кирилюком И. А. /Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук/.

Полимеризацию стирола в присутствии нитроксильных радикалов N1 и N2 изучали в широком температурном диапазоне (50-130°C, табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры на полимеризацию стирола в присутствии нитроксильных радикалов N1 и N2

№ пп	Т °С	Соотношение компонентов			Время, ч	Р, %	Mn ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
		[стирол] <sub>0</sub> : [инициатор] <sub>0</sub> : [добавка] <sub>0</sub>	инициатор	добавка				
1	50	1000 : 1 : 1	ЦПК*	-	10.0	19	-	-
2				N1		0 <sup>#</sup>	-	-
3				N2		0 <sup>#</sup>	-	-
4	65	1000 : 1 : 1	ЦПК*	-	8.0	31	-	-
5				N1		0 <sup>#</sup>	-	-
6				N2		0 <sup>#</sup>	-	-
7	80	1000 : 1 : 1	ДАК**	-	3.5	33	61	1.9
8				N1		9	48	1.8
9				N2		4	73	1.8
10	100	1000 : 1 : 1.5	ДАК**	-	4.0	61	61	3.2
11				N1		13	10	2.0
12				N2		18	37	2.2
13	120	1000 : 1 : 1.5	ДАК**	-	3.0	75	69	3.7
14				N1		35	21	1.9
15				N2		28	41	2.0
16	130	1000 : 1 : 1.5	ПБ***	-	1.0	46	56	3.1
17				N1		14	24	1.9
18				N2		8	54	2.0

[стирол]<sub>0</sub> = 8.71 моль×л<sup>-1</sup>; \* – дициклогексилпероксидикарбонат; \*\* – динитрил азоизомасляной кислоты, \*\*\* – пероксид бензоила, # – полимеризации не наблюдается.

Из приведенных данных следует, что нитроксильные радикалы ингибируют полимеризацию при температурах ниже 80°C, и реакция (3) протекает необратимо в сторону образования аддуктов ~R-T. При температурах выше 80°C эта реакция становится обратимой, что обуславливает возможность осуществления полимеризации.



Применяемые нитроксилы не оказывают значительного влияния на коэффициенты полидисперсности полимеров, синтезируемых при 80°C. При более высоких температурах (100°C и выше) происходит уменьшение полидисперсности по сравнению с образцами, синтезированными без добавок, за счет увеличения доли контролируемого процесса по сравнению с неконтролируемым, однако коэффициенты полидисперсности остаются относительно высокими (~2.0).

По результатам дальнейших исследований было установлено, что соотношение мономер/добавка оказывает значительное влияние на коэффициенты полидисперсности. Увеличение концентрации нитроксидов по отношению к мономеру приводит к уменьшению этой величины. Наименьшие значения полидисперсности наблюдались при соотношении мономер/инициатор/добавка = 100/1/1.5, поэтому дальнейшие эксперименты были проведены в таких же условиях.

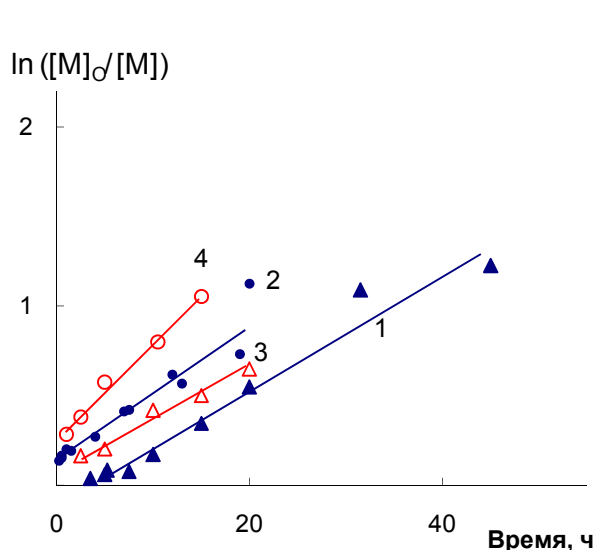
Анализ кинетики процесса синтеза полимеров и их молекулярно-массовых характеристик показал, что полимеризация протекает в контролируемом режиме. Концентрация активных радикалов сохраняется постоянной в течение всего процесса полимеризации, что выражается в линейной зависимости концентрации мономера от времени в полулогарифмических координатах (рис. 1). Молекулярные массы синтезированных образцов возрастают линейно с конверсией (рис. 2), а коэффициенты полидисперсности образцов находятся в интервале 1.3-1.4 для N1 и 1.4-1.5 для N2 и уменьшаются с конверсией мономера. Уменьшение концентрации добавки по отношению к инициатору с 1.5 до 1.2 приводит к ускорению реакции на начальном участке.

Полимеризация стирола в присутствии нитронов N3 и N4<sup>2</sup> протекает в более широком интервале температур (70-120°C). При высоких температурах

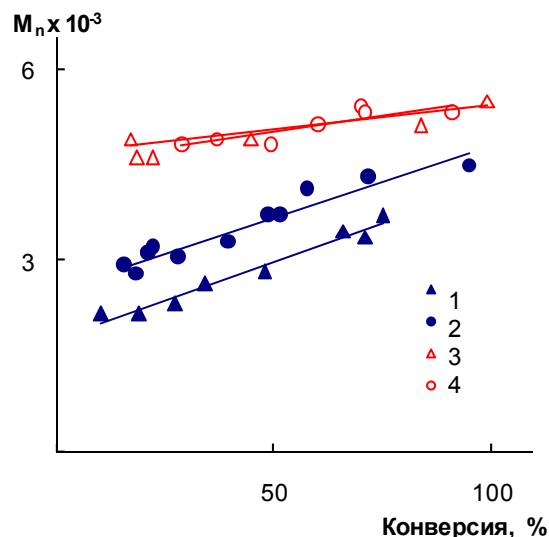
---

<sup>2</sup> Результаты получены совместно с к.х.н. Полянковой В. В.

(100 и 120°C) закономерности полимеризации в присутствии нитронов и ранее изученных нитроксилов того же ряда (N1 и N2) близки друг другу, что выражается в линейной зависимости  $\ln([M]_0/[M])$  от времени в начальный

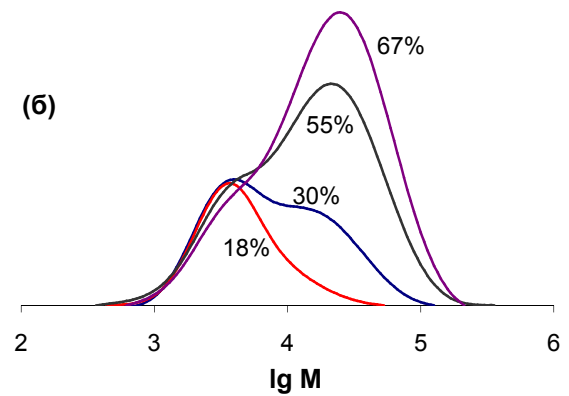
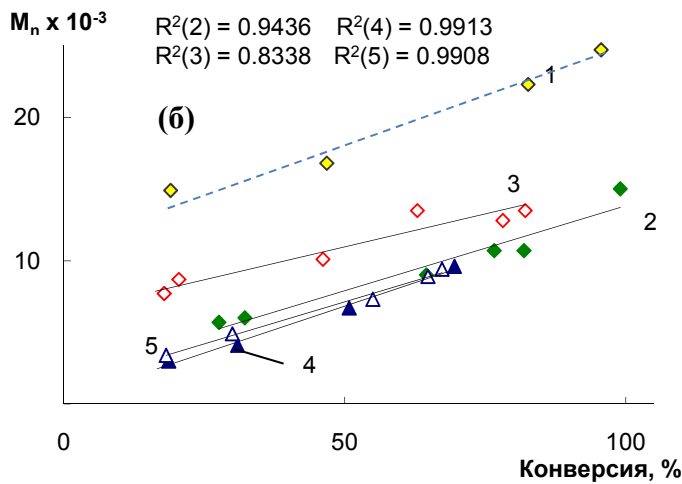
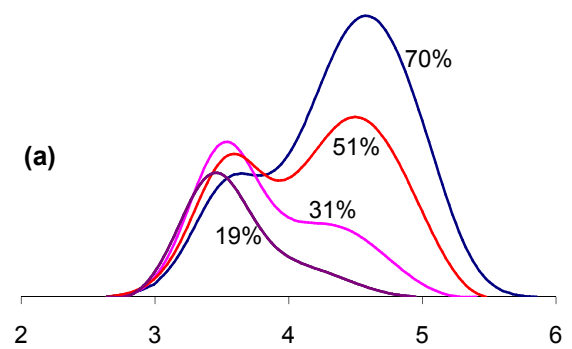
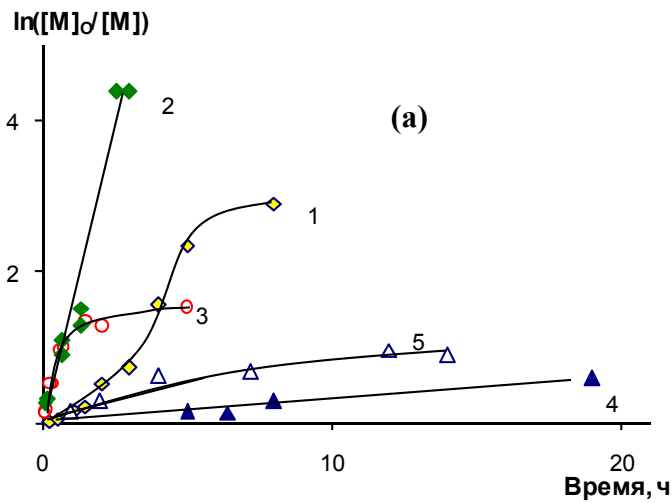


**Рис. 1.** Полимеризация стирола в массе в присутствии нитроксилов N1 (1, 2) и N2 (3, 4) при 120°C.  $[\text{стирол}]_0 : [\text{ДАК}]_0 : [\text{нитроксил}]_0 = 100:1:1.5$  (1, 3) и  $100:1:1.2$  (2, 4), соответственно.



**Рис. 2.** Зависимость среднечисленной молекулярной массы ( $M_n$ ) полистирола, синтезированного в массе в присутствии N1 (1, 2) и N2 (3, 4) при 120°C от конверсии.  $[\text{стирол}]_0 : [\text{ДАК}]_0 : [\text{нитроксил}]_0 = 100:1:1.5$  (1, 3) и  $100:1:1.2$  (2, 4).

период времени (рис. 3а) и молекулярной массы от конверсии (рис. 3б). Однако при 70°C зависимость концентрации мономера от времени в полулогарифмических координатах становится не линейной, то есть полимеризация выходит из контролируемого режима. Кривые молекулярно-массового распределения (ММР) образцов, синтезированных с использованием нитрона N4, бимодальны (рис. 4) в отличие от кривых, полученных в присутствии имидазольных нитроксилов и N3. Вторая мода появляется на конверсии мономера более 20-30% и возрастает по ходу процесса. Образование двух мод может быть связано с разными механизмами обрыва цепи на начальных и глубоких конверсиях. В начале процесса обрыв растущих цепей происходит за счет акцептирования нитроном. Затем в системе начинает преобладать бимолекулярный обрыв цепей, что выражается в появлении второй моды на кривых ММР. На средних конверсиях он является основным



**Рис. 3.** Зависимости  $\ln([M]_0/[M])$  от времени (а) и молекулярной массы от конверсии (б), характеризующие полимеризацию стирола в массе в присутствии нитронов N3 (1-3) и N4 (4, 5).  $[\text{стирол}]_0 : [\text{ДАК}]_0 : [\text{нитроксил}]_0 = 100:1:1.5$ . Температура полимеризации: 70 (1), 100 (2, 4), 120°C (3, 5).

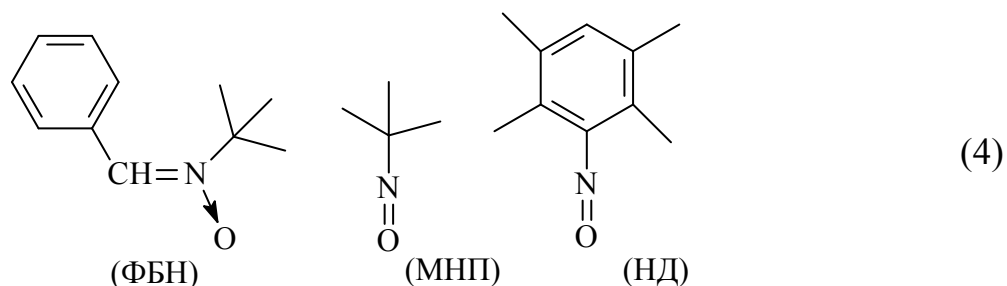
**Рис. 4.** Кривые ММР образцов полистирола, синтезированного в массе в присутствии нитрона N4.  $[\text{стирол}]_0 : [\text{ДАК}]_0 : [\text{N4}]_0 = 100:1:1.5$ . Температура: 100 (а) и 120°C (б). Конверсия мономера подписана у кривой. Кривые нормированы на конверсию.

механизмом гибели радикалов. При этом молекулярная масса образующихся полимеров на средних конверсиях значительно больше, чем молекулярная масса полистирола, получающегося в начале процесса. Все это приводит к увеличению коэффициентов полидисперсности полимеров с 1.5 на начальных конверсиях до 2.6-3.0 к концу полимеризации.

Таким образом, закономерности полимеризации в присутствии циклических нитронов и нитроксидов указывают на их непосредственное участие в реакциях с активными полимерными радикалами, что в конечном итоге оказывает влияние на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Однако температурный интервал контролируемого синтеза с использованием данных регуляторов составляет 100-120°C. В этой связи изучение особенностей эмульсионной полимеризации с участием указанных регуляторов не отвечало сформулированной в работе цели исследований.

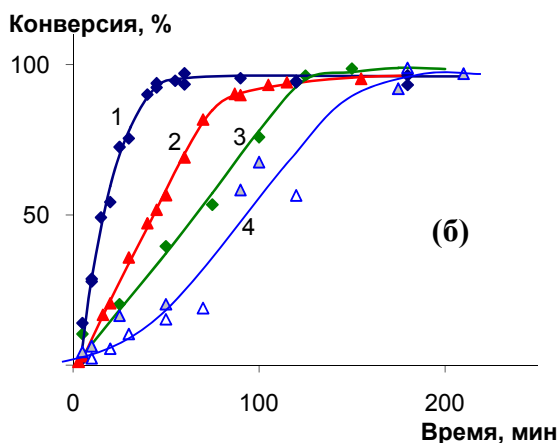
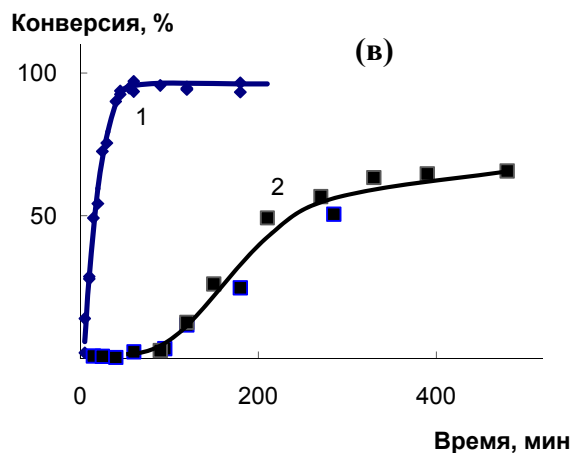
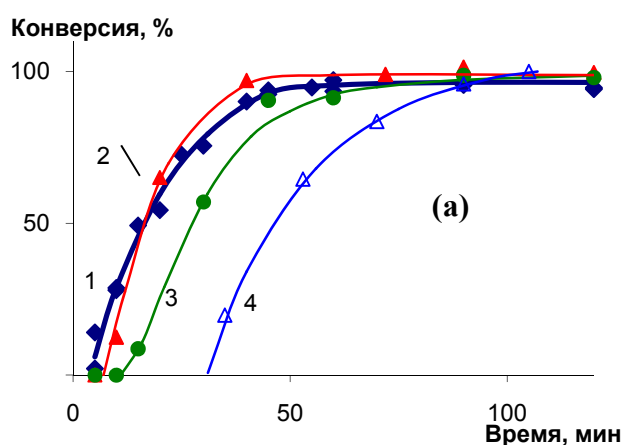
## 2. Эмульсионная полимеризация стирола в присутствии нитрозосоединений и нитронов как источников нитроксильных радикалов

Для проведения контролируемой эмульсионной полимеризации нами были использованы спиновые ловушки (схема 4), показавшие ранее наибольшую эффективность в качестве регуляторов полимеризации в блоке по механизму обратимого ингибирования. Критериями эффективности были выбраны наименьшая температура контролируемой полимеризации и минимальные коэффициенты полидисперсности образующихся полимеров в процессах подобного рода.



Введение малых количеств указанных соединений при неизменной концентрации инициатора – персульфата аммония (ПА) оказывает заметное влияние на кинетику эмульсионной полимеризации. Однако воздействие этих добавок на исследованные процессы различно. МНП выступает как сильный ингибитор (рис. 5а). Увеличение его концентрации приводит к

возрастанию периода индукции. Затем процесс протекает аналогично процессу без добавки.

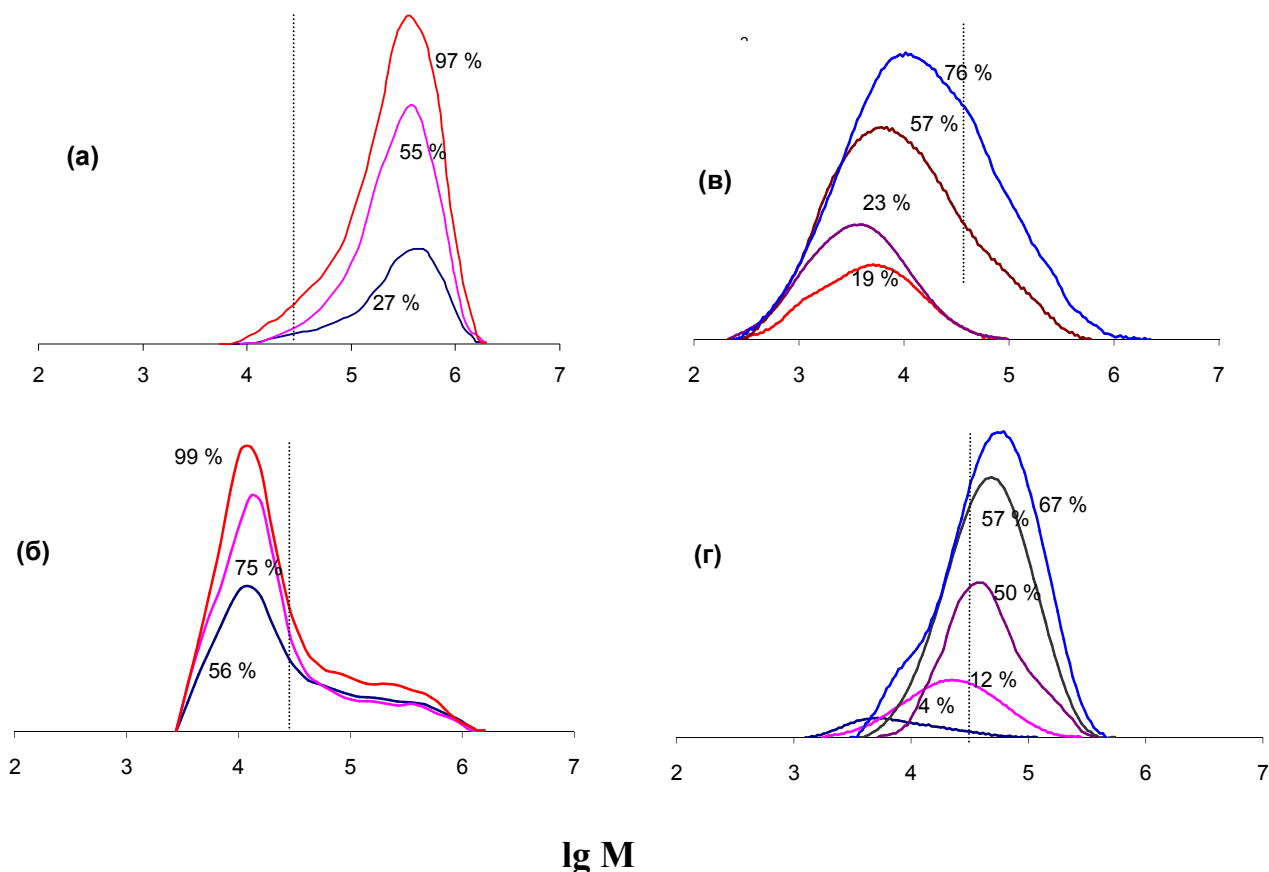


**Рис. 5.** Эмульсионная полимеризация стирола при 70°C в присутствии 0.5 мас. % ПА и 1.5 мас. % эмульгатора С-10 и регуляторов роста цепи. Концентрация регуляторов (мол. %): (а) МНП – 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 1.0 (4); (б) ФБН – 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4); (в) НД – 0 (1), 0.3 (2).

ФБН несколько замедляет полимеризацию (рис. 5б). Для полимеризации в присутствии НД характерен как период индукции, так и значительное уменьшение скорости полимеризации (рис. 5в).

Полученные данные указывают на активное участие добавок в процессе полимеризации. На первом этапе происходит захват растущих радикалов спиновой ловушкой (схема 2), затем наблюдается рекомбинация образовавшихся нитроксильных радикалов с радикалами роста (схема 3). Это приводит к образованию в системе алкоксиаминов, дальнейший обратимый распад которых может вызывать в системе контролируемую полимеризацию.

Для более детального изучения особенностей процесса полимеризации нами были исследованы молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Установлено (рис. 6*a*), что введение регуляторов уменьшает среднюю молекулярную массу полистирола по сравнению с образцами, полученными без добавок.



**Рис. 6.** Кривые ММР образцов полистирола, синтезированных в эмульсии без добавок (*a*), в присутствии МНП (*б*), ФБН (*в*) и НД (*г*) при 70°C. Концентрация регуляторов 0.3 мол. %, ПА 0.5 мас. % и 1.5 мас. % С-10. Конверсия мономера подписана у кривой. Кривые нормированы на конверсию.

Для образцов, полученных в присутствии МНП (рис. 6*б*), кривые ММР носят бимодальный характер вне зависимости от концентрации добавки в исходной смеси (в качестве примера, приведены кривые лишь для одной концентрации добавки). Из приведенных зависимостей видно, что высокомолекулярное плечо полимера имеет такую же молекулярную массу, что и полимер, полученный без добавки, т.е. соответствует полимеру, образовавшемуся за счет обычного

бимолекулярного обрыва цепи. Низкомолекулярное плечо, вероятно, возникает за счет участия МНП в реакции обрыва цепи.

Кривые ММР образцов, полученных с использованием ФБН и НД, унимодальны (рис. 6*в* и 2 соответственно), однако для полимеров, синтезированных в присутствии НД, увеличение молекулярной массы с конверсией происходит лишь до ~30%, в то время как при полимеризации с участием нитрона рост молекулярной массы наблюдается вплоть до предельных конверсий. Несмотря на это, коэффициенты полидисперсности образцов, полученных с использованием ФБН, остаются высокими и возрастают с увеличением конверсии мономера. Это происходит за счет накопления в системе «мертвого» полимера. Вклад контролируемого процесса недостаточен для полного подавления бимолекулярного обрыва цепи, поскольку равновесие реакции (схема 3) смещено в сторону нерадикальных продуктов.

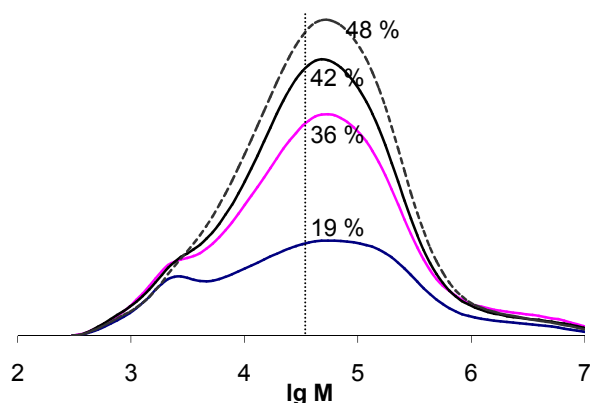
Для смещения равновесия в противоположную сторону мы провели процесс синтеза макромолекул при более высоких температурах. Из приведенных данных видно (табл. 2), что увеличение температуры приводит к уменьшению коэффициентов полидисперсности образцов. Эта разница особенно существенна на предельных конверсиях. С увеличением температуры с 70 до 90°C коэффициенты полидисперсности образцов уменьшаются более чем в три раза (строки 3, 10 и 4, 12 табл. 2), и при 90°C в системе становится преобладающим лишь один механизм обрыва цепи. Увеличение температуры не сказывается на характере протекания процесса с участием МНП. На кривых ММР (рис. 7) также присутствует несколько мод. При 90°C наблюдается возрастание средней моды с ростом конверсии, а высокомолекулярная мода не изменяется. Однако заметного смещения моды в область больших молекулярных масс не происходит. Увеличение средней молекулярной массы всего полимера происходит за счет изменения соотношения между фракциями с различной молекулярной массой, т.о. явно выраженных признаков контролируемой полимеризации стирола в присутствии МНП при увеличении температуры синтеза до 90°C не наблюдается.

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики полистирола, полученного в присутствии 0.3 мол. % ФБН, 0.5 мас. % ПА и 1.5 мас. % С-10 при различных температурах

№ пп	Температура, °С	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	70	15	2.6	2.9
2		23	3.1	3.0
3		57	3.9	6.4
4		99	6.1	12.6
5	80	8	6.7	2.2
6		22	7.0	3.2
7		52	8.8	2.5
8		92	12.1	4.1
9	90	22	3.3	1.9
10		56	4.7	2.3
11		94	6.8	2.7
12		98	7.0	2.8

Известно, что природа эмульгатора оказывает существенное влияние на процесс эмульсионной полимеризации. Поэтому представлялось интересным



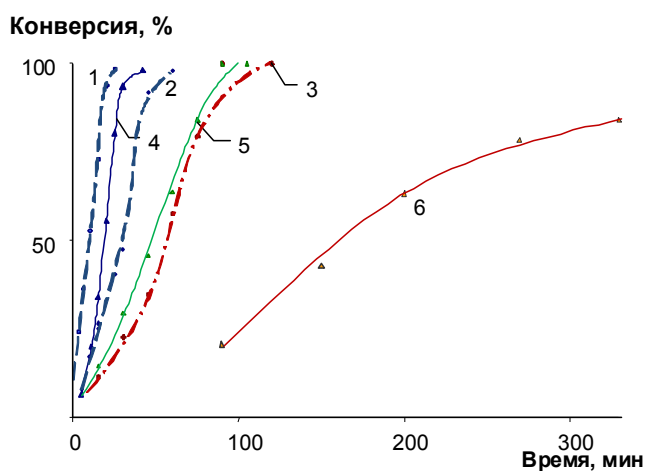
**Рис. 7.** Кривые MMR образцов полистирола, синтезированных в эмульсии в присутствии 0.3 мол. % МНП, 0.5 мас. % ПА и 1.5 мас. % С-10 при 90°С. Конверсия мономера подписана у кривой. Кривые нормированы на конверсию.

изучить особенности полимеризации в присутствии разных классов поверхностно-активных веществ (ионогенных и неионогенных) и нитроксильных радикалов, а также их источников. В качестве эмульгаторов нами были выбраны оксиэтилированные алкилфенолы. Ионогенный эмульгатор (С-10), содержащий в своем составе сульфоаминную группу, диссоциирует на ионы, неионогенный (ОП-10) – не

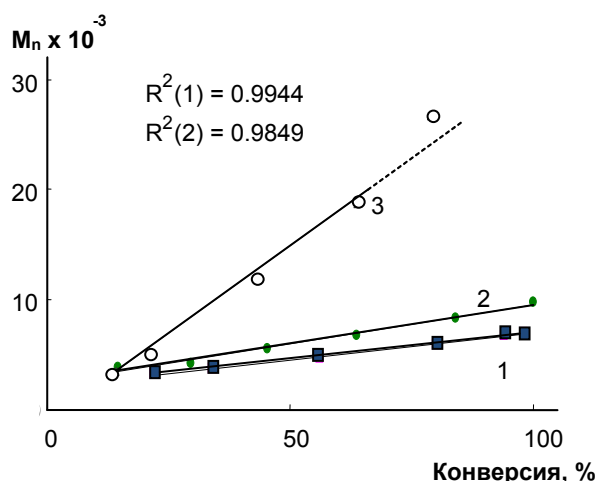


диссоциирует. При проведении экспериментов использовали концентрацию эмульгатора 1.5 мас. % по отношению к общей загрузке смеси.

Из рис. 8 видно, что кинетические зависимости полимеризации стирола в присутствии различных эмульгаторов отличаются. Введение ФБН замедляет скорость полимеризации пропорционально концентрации добавки в присутствии всех эмульгаторов. Зависимости молекулярной массы от конверсии мономера для образцов, синтезированных в присутствии ФБН и различных эмульгаторов при 90°C, линейны (рис. 9), что подтверждает контролируемый характер полимеризации.



**Рис. 8.** Эмульсионная полимеризация стирола при 90°C в присутствии 0.5 мас. % ПА и ФБН (мол. %): 0 (1, 2, 3); 0.3 (4, 5, 6) и эмульгаторов (1.5 мас. %): С-10 (1, 4); смеси С-10/ОП-10 (2, 5); ОП-10 (3, 6).



**Рис. 9.** Зависимость молекулярной массы полистирола, синтезированного в присутствии 0.5 мас. % ПА и 0.3 мол. % ФБН и различных эмульгаторов (1.5 мас. %): С-10 (1), смеси С-10/ОП-10=1/1 (2) и ОП-10 (3).

Величина отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат (рис. 9), пропорциональна длине полимерно-олигомерного радикала, присоединившегося к нитрону (схема 2). Она также различается для каждого из трех эмульгаторов и зависит от концентрации ФБН в полимеризующемся объеме. В системе, стабилизированной ОП-10, полимеризация протекает в каплях мономера, где концентрация ФБН выше, из-за чего и происходит

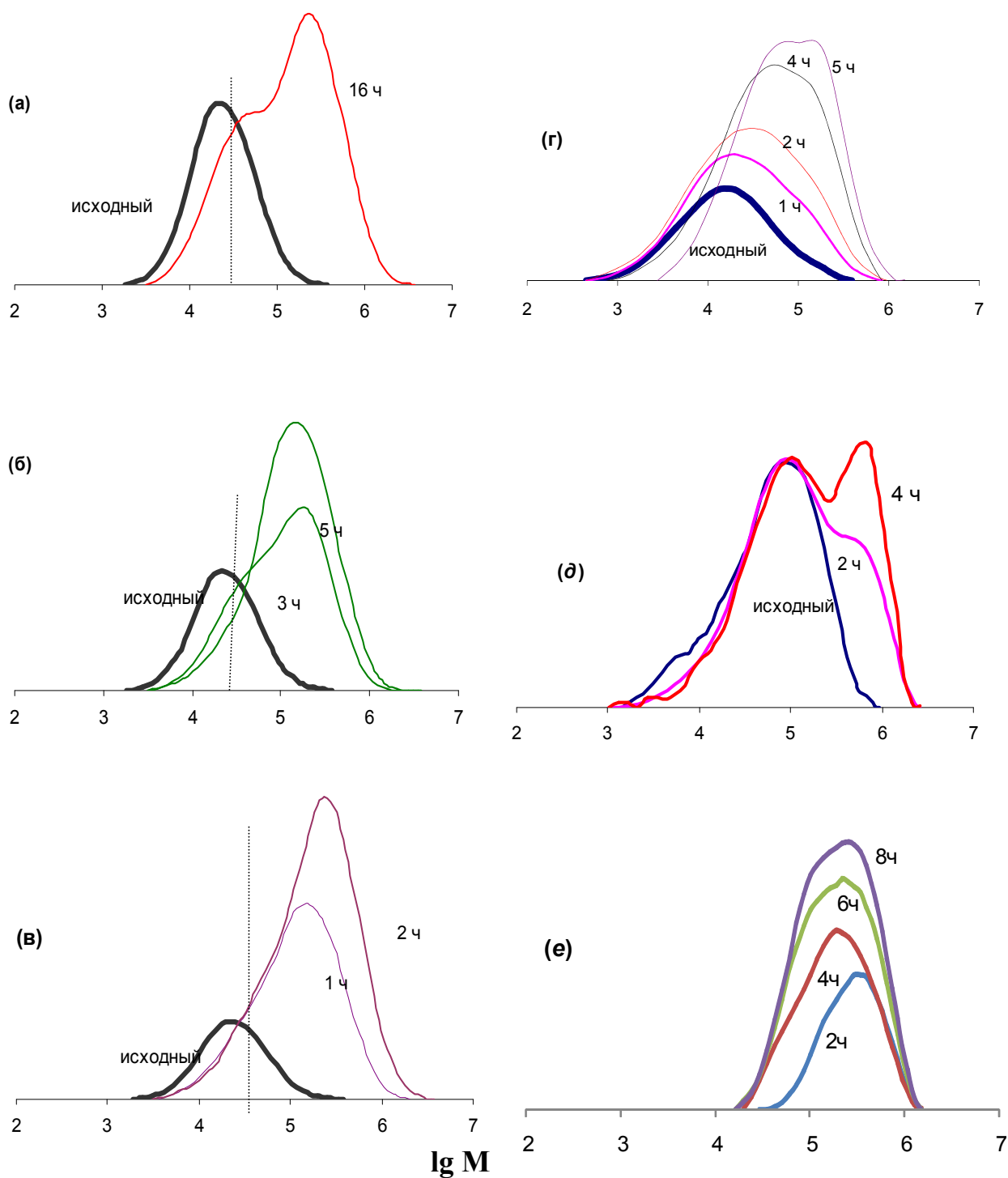
более быстрый обрыв олигомерных цепей по схеме 2. В случае ионогенного эмульгатора процесс протекает в мицеллах мономера, и концентрация ФБН в них ниже, чем в первом случае, поэтому длина радикала, присоединяющегося к нитрону, больше. При использовании смеси эмульгаторов образование более однородной эмульсии не происходит, и полимеризация протекает по обоим механизмам одновременно.

### **3. Проведение пост- и блок-сополимеризации**

Одним из признаков «псевдоживой»/контролируемой полимеризации является возобновление процесса полимеризации при добавлении свежей порции мономера к полученному полимеру, т.е. полимеры могут выступать в роли макроинициаторов. Это возможно благодаря тому, что в полимере сохраняется лабильная связь, способная в определенных условиях к диссоциации. При добавлении того же мономера наблюдается пост-полимеризация, а при добавлении другого мономера – блок-сополимеризация.

В качестве исходных для пост- и блок-сополимеризации нами были выбраны полимеры, синтезированные в блоке и эмульсии в присутствии ФБН. Образцы были многократно переосаждены для очистки от не прореагировавших инициатора и нитрона. Затем был приготовлен 10% раствор полимера в соответствующем мономере.

Пост-полимеризация проводилась при различных температурах (70-120°C). Из рис. 10 видно, что кривые ММР продуктов реакции (кривые *a-g*) смещены в более высокомолекулярную область относительно кривых исходного полистирола, выполняющего роль макроинициатора. Указанный факт свидетельствует о том, что молекулярная масса исходного полимера возросла в результате реакции пост-полимеризации за счет внедрения новых звеньев мономера по лабильной связи.



**Рис. 10.** Кривые ММР полимеров, полученных в присутствии исходного полистирола. Температура синтеза: 70 (а), 90 (б, в, д, е) и 120°C (в). Исходный полистирол для экспериментов (а-в) получен в массе в присутствии 0.8 мол. % ДАК и 0.08 мол. % ФБН при 70°C, (з) – в эмульсии при участии 0.5 мас. % ПА, 1.5 мас. % С-10 и 0.3 мол. % ФБН при 90°C и (д) – тоже, что и (з), но без ФБН. (е) – термическая самополимеризация стирола. Время полимеризации указано около кривой.

На всех кривых продуктов реакции пост-полимеризации присутствуют две моды. Вторая мода соответствует полимеру, образовавшемуся в результате термической самоинициируемой полимеризации мономера. Как видно из полученных данных положение этой моды совпадает с положением моды «термического» полимера, который был получен нами отдельно, кривые ММР приведены на рис. 10е.

Полимер, синтезированный без использования регулирующих добавок, не обладает иницирующей активностью, и его мода не смещается (рис. 10д). Так же, как и в предыдущих случаях, наблюдается «термическая» полимеризация, и на кривых ММР возникает вторая мода.

Блок-сополимеризацию проводили аналогично пост-полимеризации. В качестве сомономера нами был выбран метилметакрилат. После реакции была выделена смесь полимерных продуктов: не вступивший в реакцию полистирол, образовавшиеся блок-сополимер и полиметилметакрилат (табл. 3).

Смесь полимеров была разделена лиофильной экстракцией. Блок-сополимер после выделения был охарактеризован методами ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии. Состав блок-сополимера по данным анализа изменяется незначительно (табл. 3). Пересчет данных гель-проникающей хроматографии был проведен по полистиролу, так как значения констант уравнения Марка-Куна-Хаувинка для блок-сополимера неизвестны. Молекулярная масса блок-сополимера возрастает линейно с конверсией мономера (рис. 11а).

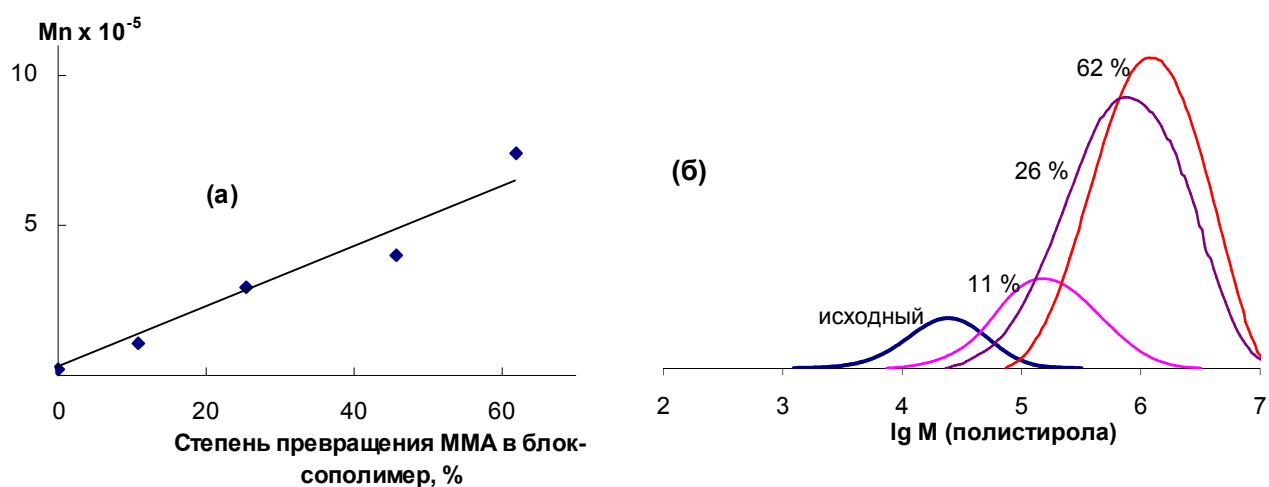
Кривые ММР образцов блок-сополимеров смещаются в область больших ММ с ростом конверсии по отношению к исходному полимеру (рис. 11б). Длина цепей блок-сополимера возрастает значительно по сравнению с исходным полимером, и кривые ММР исходного полистирола и блок-сополимеров имеют непересекающиеся области. Так, в блок-сополимере с

Таблица 3

Сводная таблица по блок-сополимеризации стирола с метилметакрилатом (ММА). Иницирующей полистирол ( $M_n=16\ 800$ ) получен полимеризацией в присутствии 0.8 мол. % ДАК и 0.08 мол. % ФБН в блоке в течение 30 мин при 70°C.

№ п/п	Время, ч	Конверсия ММА, %	Степень превращения ММА в полиММА, %	Степень превращения ММА в блок- сополимер, %	Доля активного полистирола в иницирующем полимере, %	Состав смеси полимеров, выделенной после реакции, %			Состав блок- сополимера W(ММА), %	$M_n \times 10^{-3}$ блок- сополимера
						полистирол	блок- сополимер	полиММА		
1	1.5	19.7	9.0	10.7	86.7	7.0	46.0	47.0	88	104.8
2	3.0	43.2	17.7	25.5	84.2	3.0	63.7	33.3	86	295.1
3	4.5	68.1	22.3	45.8	87.2	1.0	70.4	28.6	88	402.7
4	7.5	83.1	21.3	61.8	89.3	0.7	76.4	22.9	92	738.9

конверсией 62% уже не содержится цепей с длиной, соответствующей исходному полистиролу, и его молекулярная масса возрастает более чем на два порядка по сравнению с макроинициатором.



**Рис. 11.** Зависимость молекулярной массы блок-сополимера от конверсии (а) и кривые молекулярно-массового распределения блок-сополимеров (б), синтезированных при 70°C. (б) – степень превращения метилметакрилата в блок сополимер указана около кривой. Кривые нормированы на конверсию.

Из соотношения фракций было рассчитано количество активного и «мертвого» полимера в иницирующем полимере (табл. 3). Большая часть полимера (~87%) содержит в своем составе активную группу и выступает в роли макроинициатора. Оставшаяся часть полимера не активна. Она образовалась в результате бимолекулярного обрыва цепи при синтезе иницирующего полимера.

Таким образом, в данной работе на процессы эмульсионной полимеризации успешно распространен разработанный в НИИ химии ННГУ оригинальный подход проведения контролируемого синтеза макромолекул в массе, заключающийся в генерировании стабильных нитроксильных радикалов *in situ*.

Изучено влияние строения и концентрации нитрозосоединений и нитронов как источников стабильных нитроксильных радикалов – регуляторов роста цепи, а также температуры и природы эмульгатора на кинетику

эмульсионной полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Закономерности контролируемого синтеза макромолекул в условиях эмульсионной полимеризации по сравнению с блочной характеризуются рядом особенностей. Показано, что природа эмульгатора не оказывает существенного влияния на характер полимеризации.

Установлено, что впервые предложенные нами в качестве регуляторов роста цепи нитроксильные радикалы ряда имидазола являются эффективными агентами контролируемого синтеза макромолекул в блоке. При этом нитроны этого же ряда оказывают менее активное влияние на закономерности радикальной полимеризации виниловых мономеров, чем аналогичные соединения алифатического ряда и нитроксилы имидазола.

Для подтверждения протекания исследуемых процессов в режиме обратимого ингибирования проведена пост- и блок-сополимеризация стирола с другими виниловыми мономерами. Экспериментально установлено, что полимеры, синтезированные в присутствии высокомолекулярных нитроксильных радикалов, образующихся *in situ*, являются макроинициаторами, способными диссоциировать на радикалы, один из которых инициирует полимеризацию, а второй ее регулирует. Показано, что основная масса цепей (~ 87%), входящих в такие полимеры, содержит в себе активные группы, реиницирующие полимеризацию и отвечающие за формирование пост- и блок-сополимеров.

## **ВЫВОДЫ**

1. Разработан способ регулирования процесса эмульсионной полимеризации стирола с участием высокомолекулярных нитроксильных радикалов, образующихся *in situ*.
2. Изучено влияние температуры, строения и концентрации регулирующих добавок и природы эмульгатора на эмульсионную полимеризацию, протекающую в присутствии высокомолекулярных нитроксильных радикалов.

Установлено, что в случае эмульсионной полимеризации стирола С-фенил-N-трет.бутилнитрон – более эффективный регулятор роста цепи, чем нитрозодурол и 2-метил-2-нитропропан. Показано, что полимеризация с использованием эмульгаторов различной природы (ионогенный или неионогенный) и С-фенил-N-трет.бутилнитрона протекает по механизму обратимого ингибирования.

3. Установлено, что предложенные нами новые регуляторы роста цепи – нитроксильные радикалы ряда имидазола эффективно регулируют процесс полимеризации стирола в блоке. Нитроны этого же ряда показали себя, как менее эффективные регуляторы роста цепи по сравнению с нитронами ациклического строения.
4. Проведены реакции пост- и блок-сополимеризации для полимеров, полученных в блоке и в эмульсии, с использованием разработанного нами способа. Показано, что полимеры, синтезированные в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона, являются макроинициаторами. На основании результатов исследований реакций пост- и блок-сополимеризации стирола с метилметакрилатом оценена доля «живущих» цепей в исходном полистироле.

### **Список публикаций по теме диссертации**

1. Семенычева, Л.Л. Сополимеризация стирола с акрилонитрилом в присутствии 2-метил-2-нитропропана / Л.Л. Семенычева, М.А. Лазарев, Д.Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46Б. – № 7. – С. 1225-1229.
2. Гришин, Д.Ф. Эмульсионная полимеризация стирола в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона / Д.Ф. Гришин, М.А. Лазарев, Е.Ю. Николаев, Л.Л. Семенычева // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 6. – С. 831-835.
3. Семенычева, Л.Л. Синтез пост- и блок-сополимеров в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона / Л.Л. Семенычева, М.А. Лазарев, М.В.



- Павловская, Д.Ф. Гришин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2005. – № 6. – С. 248-253.
4. Лазарев, М.А. Полимеризация стирола в присутствии нитроксильных радикалов ряда дигидроимидазола / М.А. Лазарев, И.А. Кирилюк, И.А. Григорьев, Д.Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения. – 2007. – Т. 49А. – № 9. – С. 1735-1740.
  5. Гришин, Д.Ф. Контролируемая радикальная сополимеризация в присутствии источников стабильных нитроксильных радикалов / Д.Ф. Гришин, Е.В. Колякина, В.В. Полянская, М.А. Лазарев, Л.Л. Семенычева // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Материалы и нанотехнологии, 21-26 сент. 2003. – Казань, 2003. – С. 208.
  6. Гришин, Д.Ф. Особенности сополимеризации стирола с акрилонитрилом в присутствии нитроксильных радикалов, образующихся *in situ* / Д.Ф. Гришин, Л.Л. Семенычева, М.А. Лазарев, С.А. Булгакова // Третья Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004». Тезисы уст. и стенд. докладов, Т.1, Москва, 27 янв. – 1 февр. 2004. – М., 2004. – С. 21.
  7. Lazarev, M.A. Emulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Spin-Trap / M.A. Lazarev, L.L. Semenicheva, D.F. Grishin // European Polymer Congress. – Moscow, 2005. – P. 447-448.
  8. Grishin, D.F. Post- and block copolymerization of vinyl monomers in the presence of alkoxyamines generated *in situ* / D.F. Grishin, L.L. Semenicheva, M.V. Pavlovskaya, M.A. Lazarev // IV Razuvaev lectures “From molecules towards materials”, Russia, Volga and Kama rivers, Nizhny Novgorod - Perm – Nizhny Novgorod, September 3-11, 2005. – Nizhny Novgorod, 2005.– P. 98.
  9. Лазарев, М.А. Безгелевая гомо- и сополимеризация стирола с акрилонитрилом в присутствии триалкилборана / М.А. Лазарев, Д.Ф. Гришин, Л.Л. Семенычева // VII Международная конференция по

интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2005». – Нижнекамск, 2005. – С. 54-56.

10. Лазарев, М.А. Синтез сополимера стирола с акрилонитрилом в присутствии потенциальных источников нитроксильных радикалов / М.А. Лазарев, Д.Ф. Гришин // Современные проблемы науки о полимерах. Тезисы докладов, Ч.1, 1-3 февр. 2005. – С.-Петербург, 2005. – С. 81.
11. Лазарев, М.А. Влияние природы эмульгатора на эмульсионную полимеризацию стирола в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона / М.А. Лазарев, Д.Ф. Гришин, Л.Л. Семенычева, О.Е. Баева // Современные проблемы науки о полимерах. Тезисы докладов, Ч.1, 31 янв. – 2 февр. 2006. – С.-Петербург, 2006. – С. 42.
12. Лазарев, М.А. Влияние нитрозосоединений, нитронов и эмульгаторов на радикальную полимеризацию стирола / М.А. Лазарев, Л.Л. Семенычева, Д.Ф. Гришин // Четвертая Всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку», Тезисы уст. и стенд. докладов, Т.2, Москва, МГУ, 29 янв. – 2 февр. 2007. – М., 2007. – С.171.
13. Лазарев, М.А. Контролируемый синтез полимеров в блоке и эмульсии в присутствии нитроксильных радикалов и их источников / М.А. Лазарев // Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2007", Химия, 11-14 апр. 2007. – М., 2007. – С.146.
14. Lazarev, M.A. Polymerization of styrene in the presence of imidazole derivatives: nitroxides and nitrones / M.A. Lazarev, V.V. Polyanskova, I.A. Kiriluk, D.F. Grishin // European Polymer Congress. – Portoroz, 2007.– P. 1.2.6.
15. Lazarev, M.A. Preparation of block copolymers using high molecular weight nitroxide-mediated controlled radical polymerization / М.А. Lazarev, D.F. Grishin // 41st IUPAC World Chemistry Congress. – Turin, 2007. – P. 118.