

УДК 541.64:547.538.141

**СИНТЕЗ ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА
С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

© 2014 г.

Д.В. Лудин, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

dymass@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.09.2013

Показано, что радикальная полимеризация винилацетата в присутствии системы три-*n*-бутилбор – 2,3-диметилбензохинон-1,4 протекает в неконтролируемом режиме. Совместная полимеризация стирола с винилацетатом в тех же условиях протекает по механизму обратимого ингибирования. Выделенные сополимеры с тенденцией к градиентному распределению звеньев имеют повышенную композиционную однородность.

Ключевые слова: три-*n*-бутилбор, *n*-хинон, стирол, винилацетат, макроинициатор, градиентный сополимер.

Введение

Радикальная сополимеризация является наиболее высокоэффективным методом модификации свойств полимеров. Это единственный процесс, который позволяет получать практически неограниченное число полимерных материалов путем изменения природы мономеров и их соотношения. Однако потенциал современной базы крупнотоннажных сомономеров задействован далеко не полностью вследствие ряда проблем, главной из которых является сополимеризация мономеров различной активности. Из-за сильно различной реакционной способности мономеров при сополимеризации до глубоких степеней превращения образуется сополимер, обладающий существенной композиционной неоднородностью, что отрицательно отражается на его свойствах. Решить указанную проблему способны методы, объединенные общим названием «живая»/контролируемая или псевдоживая радикальная полимеризация, позволяющие получать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, и в случае сополимеризации – однородные по составу продукты, в частности градиентные сополимеры, к которым в последнее время проявляется повышенный интерес [1].

Недавно в работах [2–5] было показано, что использование триалкилборанов совместно с *n*-хинонами позволяет осуществлять псевдоживую радикальную полимеризацию метилметакрилата и стирола. При этом образуются полимеры-макроинициаторы [6], способные к возобновлению процесса полимеризации при добавлении новой порции мономера. В настоящей работе рассмотрена возможность получения градиентных сополимеров стирола с винилацетатом (ВА) в присутствии системы три-*n*-бутилбор (ТНББ) – *n*-хинон.

Экспериментальная часть

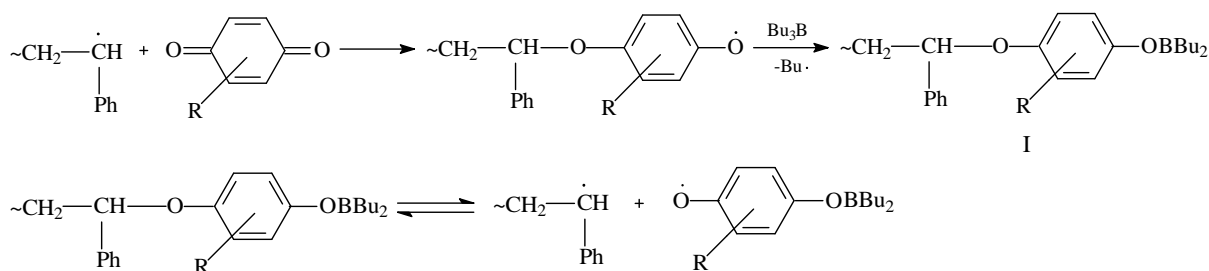
Экспериментальная часть

Органические растворители и мономеры очищали по общепринятым методикам [7, 8]. Промышленный динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из метил-*трет*-бутилового эфира, сушили до постоянной массы, чистоту контролировали методом ЯМР-спектроскопии; 2,3-диметилбензохинон-1,4 (2,3ДМБХ), полученный по методике [9], очищали перекристаллизацией из петролейного эфира. ТНББ получали взаимодействием эфирата трехфтористого бора с *n*-бутилмагнийбромидом в эфире и перегоняли при пониженном давлении (90°C/1.07 кПа), чистоту контролировали методом ЯМР-спектроскопии.

Полимеризационную смесь готовили в ампуле растворением необходимых количеств инициатора и *n*-хинона в мономерной смеси. В другую ампулу добавляли из бюретки необходимое количество раствора ТНББ в гексане, который затем отгоняли при пониженном давлении. Обе ампулы дегазировали многократным перемораживанием в вакууме до остаточного давления 0.01 мм рт. ст. Содержимое ампул сливали в одну и тщательно перемешивали, ам-

пулу отпаивали от установки и помещали в термостат с заданной температурой. Выделение продуктов сополимеризации проводили методом лиофильного высушивания из бензольных растворов. Конверсию определяли гравиметрически.

Высушенные образцы дважды переосажденного поливинилацетата (ПВА) растворяли в ТГФ и исследовали методом УФ-спектроскопии на спектрометре *Shimadzu UV-1800*. Состав сополимеров определяли по спектрам ПМР (*Agilent DD2 400*, рабочая частота 400 МГц по ядрам ^1H , химические сдвиги по δ -шкале относительно Me_4Si).



Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом гель-проникающей хроматографии в ТГФ при 40°C на жидкостном хроматографе *Shimadzu* с колонками, наполненными полистирольным гелем с размером пор 1×10^5 и 1×10^4 Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения *LCsolution*. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола.

Композиционную однородность определяли турбидиметрическим титрованием по методике [10], для фракционирования использовали *n*-гептан. Светопропускание измеряли на ФЭК КФК-2 при длине волны $\lambda = 590$ нм.

Результаты и их обсуждение

Одним из наиболее ярких примеров совместной полимеризации мономеров, сильно различающихся по активности, является система стирол – ВА (константы сополимеризации: $r_{\text{стирол}} = 18.8$, $r_{\text{ВА}} = 0.02$ [11]). Вследствие существенно различной реакционной способности мономеров на начальной конверсии образуется сополимер, обогащенный стиролом, далее его содержание в сополимере быстро убывает, и на заключительной стадии сополимеризации образуется гомополимер неактивного мономера – винилацетата. То есть сополимеры стирола с винилацетатом, полученные полимеризацией до глубоких степеней пре-

вращения, содержат фракции различного состава и являются композиционно неоднородными.

Проблема сополимеризации активного мономера с неактивным может быть решена проведением радикальной сополимеризации в псевдоживом режиме, при этом образуются градиентные сополимеры, то есть сополимеры с плавно меняющимся составом вдоль цепи макромолекулы [1]; изменение состава сополимера будет происходить тем быстрее, чем больше разница в значениях констант сополимеризации.

Ранее было показано [5], что гомополимеризация стирола, инициируемая 0.1 мол.% ДАК, в присутствии 0.8 мол.% ТНББ и 0.25 мол.% 2,3ДМБХ протекает в контролируемом режиме по схеме

Растущий макрорадикал присоединяется к молекуле 2,3ДМБХ по связи $\text{C}=\text{O}$ [12] с образованием кислородцентрированного радикала, который взаимодействует с боралкилом с высокой константой ($k \sim 10^6$ л/(моль×с)) [13] с образованием терминальных борарилоксильных фрагментов (аддукт I), способных обратимо ингибировать процесс полимеризации. Характер взаимодействия макрорадикалов поливинилацетата с *n*-хинонами не описан в литературе, поэтому на первом этапе работы была исследована возможность реализации псевдоживой радикальной полимеризации ВА с использованием системы ТНББ – 2,3ДМБХ.

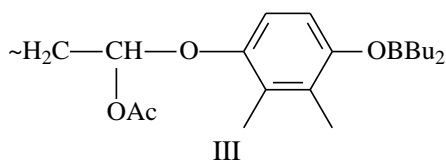
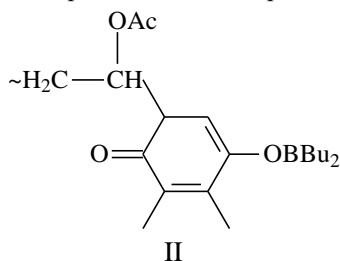
Процесс полимеризации ВА характеризуется наличием индукционного периода ~ 1 ч (рис. 1), по прошествии которого протекает с высокой скоростью. Полученные полимеры были исследованы методами гель-проникающей хроматографии и УФ-спектроскопии. Молекулярные массы блоков ПВА не превышают 5×10^4 , что связано с передачей цепи на мономер и полимер; последнее приводит к образованию разветвленного полимера. Синтезированный в указанных условиях ПВА не обладает инициирующей активностью, то есть не является макроинициатором. По результатам УФ-спектроскопии (рис. 2) можно сделать вывод о том, что радикалы ПВА способны взаимодействовать с молекулой *n*-хинона по двум направлениям. Первый путь взаимодействия – присоединение

Таблица

Изменение состава сополимера при сополимеризации мономерной смеси
25 мол.% стирола – 75 мол.% ВА с ростом конверсии P . [2,3ДМБХ] = 0.25 мол.%,
[ДАК] = 0.1 мол.%, [ТНББ] = 0.8 мол.%, $T = 80^\circ\text{C}$

Время, ч	P , %	$F_{\text{ВА}}$, %	$F_{\text{ВА теор}}$, %
13.0	10.0	15.3	14.2
18.6	13.7	16.0	15.8
45.0	20.1	17.5	18.0
115.5	30.0	20.1	24.0

радикалов по связи $\text{C}=\text{C}$ 2,3ДМБХ с образованием хиноидной структуры II (наличие полосы в спектре с максимумом поглощения 300 нм). Второй путь может быть связан с присоединением макрорадикалов по связи $\text{C}=\text{O}$ n -хинона с образованием ароматического производного III.



Образующееся ароматическое производное III не проявляет свойств макроинициатора, т.к. связь $\text{C}-\text{O}$ в аддукте очень прочная, что обусловлено высокой активностью поливинилацетатного радикала. Эта связь не способна диссоциировать, и полимеризация ВА в присутствии системы ТНББ – 2,3ДМБХ не является псевдоживой; выделенные полимеры не способны инициировать полимеризацию новой порции мономера.

Несмотря на отсутствие признаков контролируемой полимеризации ВА, общая концепция псевдоживых процессов предсказывает возможность контроля за молекулярно-массовыми характеристиками при сополимеризации пары мономеров, один из которых полимеризуется по псевдоживому механизму. В соответствии с моделью концевых звеньев, на конце макромолекулы при полимеризации до невысоких степеней превращения преимущественно будет находиться стирольное звено, и основными продуктами сополимеризации будут «живые» аддукты I. Это

обстоятельно указывает на то, что сополимеризация стирола с ВА в присутствии системы ТНББ – 2,3ДМБХ должна протекать в контролируемом режиме, и рост цепи сополимера по псевдоживому механизму будет вести стирол.

Для изучения процесса сополимеризации стирола с ВА были использованы соотношения 2,3ДМБХ : ДАК = 1.25 : 1 и 2.5 : 1 (рис. 3, кривые 1, 4 и кривые 2, 3 соответственно) из расчета на стирол и на смесь мономеров, а соотношение 2,3ДМБХ : ТНББ составляло 1 : 3.2. Исследование кинетики сополимеризации показало, что процесс протекает в «затухающем» режиме, то есть скорость сополимеризации понижается по ходу процесса (рис. 3). Увеличение температуры сополимеризации до $T = 100^\circ\text{C}$ (рис. 3, кривая 3) способствует росту скорости, однако отрицательно сказывается на ширине молекулярно-массового распределения продуктов. Использование количеств ТНББ, n -хинона и ДАК, взятых из расчета на стирол, не приводит к увеличению скорости сополимеризации, т.к. образуется небольшое количество активного макроинициатора (рис. 4, кривая 4). В результате выделенный сополимер содержит следовые количества ВА в своем составе. Факт уменьшения скорости сополимеризации объясняется тем, что в ходе процесса накапливаются неактивные аддукты с концевым звеном ВА, которые не способны распадаться в условиях сополимеризации. Оптимальным составом мономерной смеси является трехкратный избыток ВА по отношению к стиролу (рис. 3, кривая 1). Выделенные сополимеры были проанализированы методом гель-проникающей хроматографии. Из рис. 4 видно, что среднечисловая молекулярная масса образующегося сополимера линейно повышается с увеличением степени превращения, что является характерным признаком протекания процесса в псевдоживом режиме. В таблице при-

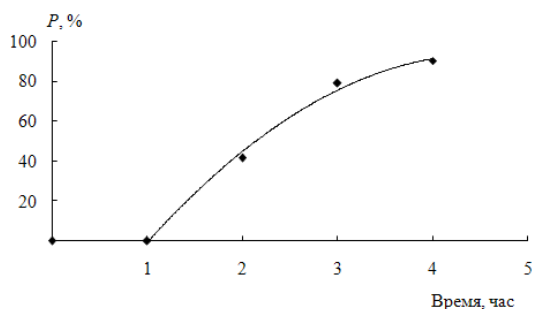


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при полимеризации ВА в присутствии 0.25 мол.% 2,3ДМБХ, 0.1 мол.% ДАК, 0.8 мол.% ТНББ, $T = 80^{\circ}\text{C}$

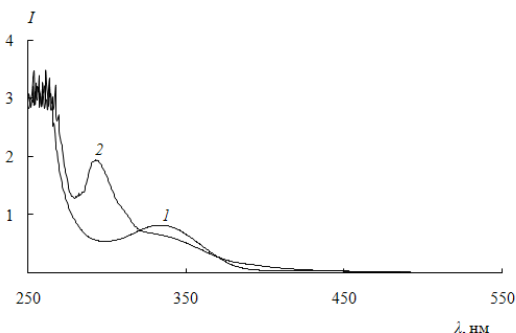


Рис. 2. УФ-спектры исходного 2,3ДМБХ (1) и ПВА, полученного с использованием системы ТНББ – 2,3ДМБХ (2)

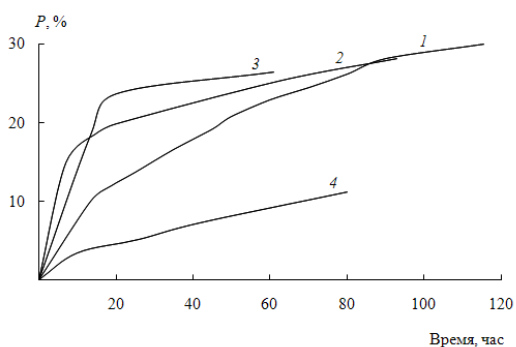


Рис. 3. Зависимость конверсии от времени при сополимеризации стирола с ВА: 1 – стирол : ВА = 25 : 75, 0.25 мол.% 2,3ДМБХ, 0.1 мол.% ДАК, 0.8 мол.% ТНББ, 80°C ; 2 – стирол : ВА = 30 : 70, 0.25 мол.% 2,3ДМБХ, 0.2 мол.% ДАК, 0.8 мол.% ТНББ, 80°C ; 3 – стирол : ВА = 30 : 70, 0.25 мол.% 2,3ДМБХ, 0.2 мол.% ДАК, 0.8 мол.% ТНББ, 100°C ; 4 – стирол : ВА = 30 : 70, 0.25 мол.% 2,3ДМБХ, 0.1 мол.% ДАК, 0.8 мол.% ТНББ, 80°C (расчет на стирол)

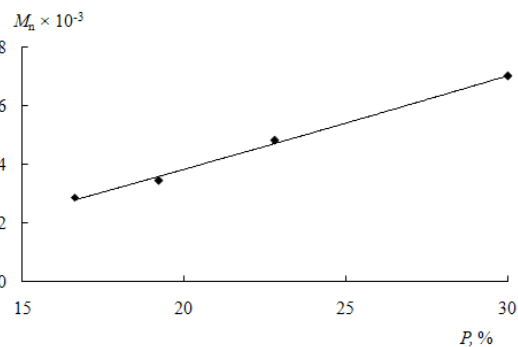


Рис. 4. Зависимость среднечисловой молекулярной массы сополимеров, полученных из мономерной смеси состава 25 мол.% стирола – 75 мол.% ВА, от конверсии. 0.25 мол.% 2,3ДМБХ, 0.1 мол.% ДАК, 0.8 мол.% ТНББ, $T = 80^{\circ}\text{C}$

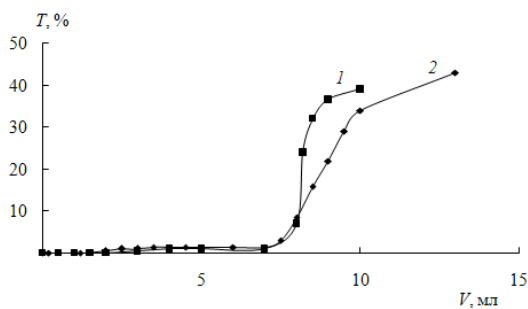


Рис. 5. Кривые турбидиметрического титрования сополимеров стирола с ВА: 1 – градиентный сополимер с $F_{\text{ВА}} = 20\%$; 2 – статистический сополимер с $F_{\text{ВА}} = 23\%$

ведены экспериментальные данные по составу сополимеров стирол – ВА, полученных из мономерной смеси 25 мол.% ВА – 75 мол.% стирола. Представленные результаты хорошо согласуются со значениями, рассчитанными исходя из относительных активностей мономеров. Анализ композиционной однородности методом турбидиметрического титрования показал, что выделенные сополимеры имеют более узкую область осаждения по сравнению с сополимерами, полученными традиционным способом (рис. 5), что свиде-

тельствует об образовании градиентного сополимера с повышенной композиционной однородностью.

Совокупность представленных данных позволяет утверждать, что процесс бинарной сополимеризации стирола с ВА в присутствии системы ТНББ – 2,3ДМБХ протекает по механизму псевдоживой радикальной полимеризации за счет актов реиницирования аддуктами I, имеющими стирольное концевое звено. В результате образуется композиционно однородный сополимер с тенденцией к увеличению

содержания звеньев ВА с ростом глубины превращения.

Выводы

Таким образом, в работе показаны особенности радикальной гомополимеризации ВА, катализируемой системой ТНББ – 2,3ДМБХ. Ее неконтролируемый характер связан с высокой активностью радикалов роста ВА. Однако сополимеризация ВА со стиролом в присутствии указанной выше системы протекает в контролируемом режиме. В работе найдены оптимальные условия проведения сополимеризации, приводящие к образованию сополимера с градиентным распределением звеньев вдоль цепи макромолекулы.

Список литературы

1. Заремский М.Ю., Калугин Д.И., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 2009. Т. 51. № 1. С. 137–160.
2. Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Лопатин М.А., Скатова А.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 10. С. 2114–2120.
3. Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Вилкова А.И., Скучилина А.С., Неводчиков В.И., Белодед

Л.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. № 6. С. 1119–1122.

4. Кузнецова Ю.Л., Чесноков С.А., Зайцев С.Д., Додонов В.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 2010. Т. 52. № 3. С. 498–505.
5. Кузнецова Ю.Л., Чесноков С.А., Зайцев С.Д., Лудин Д.В. // *Высокомолек. соед. Б.* 2012. Т. 54. № 9. С. 1466–1475.
6. Додонов В.А., Вилкова А.И., Кузнецова Ю.Л., Шушунова Н.Ю., Чесноков С.А., Курский Ю.А., Долгоносова А.Ю., Шаплов А.С. // *Высокомолек. соед. Б.* 2010. Т. 52. № 9. С. 1667–1674.
7. Вайсбергер А., Проскауер Д., Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители.* М.: Изд-во иностр. литер., 1958. С. 520.
8. Мономеры. Сборник статей-2 / Под ред. В.В. Коршака. М.: Изд-во иностр. литер., 1953. С. 270.
9. Ley K., Müller E. // *Chem. Ber.* 1956. V. 89. P. 1402–1412.
10. Заремский М.Ю., Резниченко А.Л., Гриневич Ю.В., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 6. С. 898–905.
11. *Polymer Handbook* / Ed. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
12. Simándi T.L., Tüdös F. // *Eur. Polym. J.* 1985. V. 21. P. 865–869.
13. Ингольд К., Робертс Б. // *Реакции свободнорадикального замещения.* М.: Мир, 1974. С. 225.

SYNTHESIS OF GRADIENT COPOLYMERS OF STYRENE WITH VINYL ACETATE

D.V. Ludin, Yu.L. Kuznetsova, S.D. Zaitsev

Uncontrolled radical polymerization of vinyl acetate has been shown to take place in the presence of tri-*n*-butyl boron and 2,3-dimethyl-benzoquinone. Joint polymerization of styrene with vinyl acetate under the same conditions proceeds according to the irreversible inhibition mechanism. The synthesized copolymers with a tendency to the gradient distribution of segments have an improved composition homogeneity.

Keywords: tri-*n*-butyl boron, *p*-quinone, styrene, vinyl acetate, macroinitiator, gradient copolymer.

References

1. Zaremskij M.Ju., Kalugin D.I., Golubev V.B. // *Vysokomolek. soed. A.* 2009. T. 51. № 1. S. 137–160.
2. Dodonov V.A., Kuznecova Ju.L., Lopatin M.A., Skatova A.A. // *Izv. AN. Ser. him.* 2004. № 10. S. 2114–2120.
3. Dodonov V.A., Kuznecova Ju.L., Vilkova A.I., Skuchilina A.S., Nevodchikov V.I., Beloded L.N. // *Izv. AN. Ser. him.* 2007. № 6. S. 1119–1122.
4. Kuznecova Ju.L., Chesnokov S.A., Zajcev S.D., Dodonov V.A. // *Vysokomolek. soed. B.* 2010. T. 52. № 3. S. 498–505.
5. Kuznecova Ju.L., Chesnokov S.A., Zajcev S.D., Ludin D.V. // *Vysokomolek. soed. B.* 2012. T. 54. № 9. S. 1466–1475.
6. Dodonov V.A., Vilkova A.I., Kuznecova Ju.L., Shushunova N.Ju., Chesnokov S.A., Kurskij Ju.A.,

- Dolgonosova A.Ju., Shaplov A.S. // *Vysokomolek. soed. B.* 2010. T. 52. № 9. S. 1667–1674.
7. Vajsberger A., Proskauer D., Riddik Dzh., Tups Je. *Organicheskie rastvoriteli.* M.: Izd-vo inostr. liter., 1958. S. 520.
8. Monomery. *Sbornik statej-2* / Pod. red. V.V. Korshaka. M.: Izd-vo inostr. liter., 1953. S. 270.
9. Ley K., Müller E. // *Chem. Ber.* 1956. V. 89. P. 1402–1412.
10. Zaremskij M.Ju., Reznichenko A.L., Grinevich Ju.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Vysokomolek. soed. A.* 2005. T. 47. № 6. S. 898–905.
11. *Polymer Handbook* / Ed. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
12. Simándi T.L., Tüdös F. // *Eur. Polym. J.* 1985. V. 21. P. 865–869.
13. Ingol'd K., Roberts B. // *Reakcii svobodnорadikal'nogo zameshenija.* M.: Mir, 1974. S. 225.