УДК 678.743.22-13

СИНТЕЗ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИВИНИЛХЛОРИД – ПОЛИСТИРОЛ В УСЛОВИЯХ РАДИКАЛЬНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ

© 2014 г. ***М.В. Павловская,[1] А.В. Маркин,[2] Н.Н. Смирнова,[1] Д.Ф. Гришин[2]***

[1]НИИ химии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского
[2]Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

pavlovskaya@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 24.02.2014

Предложен метод синтеза привитых сополимеров на основе поливинилхлорида и полистирола в условиях радикального инициирования с использованием 2-метил-2,3-дифенил-1,4-диаза-спиро-[4,5]дека-3-ен-1-оксила как регулятора полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры стеклования синтезированных полимеров.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, нитроксильные радикалы, поливинилхлорид, полистирол, привитой сополимер, обратимое ингибирование.

Введение

Синтез полимеров с заданным комплексом свойств и характеристик относится к числу наиболее актуальных направлений химической науки и современного материаловедения [1, 2]. Среди такого типа полимеров особое место занимают привитые сополимеры, получаемые методами контролируемой радикальной полимеризации – эффективного инструмента осуществления макромолекулярного дизайна [2–4]. При этом наибольший интерес в плане синтеза функциональных полимерных материалов представляют привитые полимеры на основе хлористого винила как одного из наиболее крупнотоннажных и востребованных полимеров [5]. Модификация полимеров путем проведения привитой сополимеризации обладает рядом преимуществ перед совместной полимеризацией мономеров (статистической сополимеризацией), поскольку в ряде случаев прививка мономера на полимер позволяет синтезировать сополимеры, которые невозможно получить другими способами. Возможность применения этого подхода для модификации высокомолекулярных соединений делает его практически универсальным, поскольку он позволяет получать полимерные материалы с заранее заданными свойствами и характеристиками [6–14].

Цель данной работы – разработка метода синтеза привитого сополимера на основе поливинилхлорида (ПВХ) и полистирола (ПСТ): ПВХ-graft-ПСТ методом контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования с использованием нитроксильных радикалов (*Nitroxide Mediated Radical Polymerization* – NMRP) [1, 4] и исследование некоторых свойств указанного полимера. В качестве регулятора полимеризации был использован 2-метил-2,3-дифенил-1,4-диаза-спиро[4.5]дека-3-ен-1-оксил – стабильный нитроксильный радикал, ранее успешно использованный для проведения контролируемого синтеза полистирола в условиях радикального инициирования [12].

Экспериментальная часть

Нитроксильный радикал 2-метил-2,3-дифенил-1,4-диаза-спиро[4.5]дека-3-ен-1-оксил (N) синтезировали по методике, изложенной в работе [15].

Изопропиловый спирт, тетрагидрофуран и другие органические растворители и осадители очищали по общепринятым методикам [16]. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствовали литературным данным.

Стирол (СТ) отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором щелочи, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над хлористым кальцием и очищали вакуумной перегонкой, собирая фракцию с температурой кипения 48°C/20 мм рт. ст. [17].

Спектр ^{1}H ЯМР полимеров регистрировали на спектрометре «*Bruker* DPX 200» (растворы $CDCl_3$) относительно сигналов ядер дейтерированного растворителя.

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «*Infralum* FT-801». Диапазон волновых чисел составляет 5500–550 см$^{-1}$. Погрешность в определении значений полос поглощения равна ±0.05 см$^{-1}$. Спектры соединений снимали в таблетках KBr.

Определение температуры стеклования полимеров проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке

DSC 204 F1 *Phoenix* (ДСК) производства *Netzsch-Geratebau*, Германия в алюминиевых тиглях в токе аргона при скорости нагрева ±5 К/мин.

Синтез арилированного ПВХ

Синтез арилированного ПВХ проводили по следующей методике: в круглодонную колбу емкостью 250 мл с капельной воронкой помещали $AlCl_3$ (3 г), после чего колбу заполняли аргоном. Далее добавляли толуол (3.5 мл) и нитробензол (21.8 мл). ПВХ (1.74 г) в растворе ТГФ (35 мл) по каплям прибавляли к смеси при комнатной температуре. Смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре.

Продукт реакции высаживали метанолом (V/V×1000 мл; в 15 мл HCl). Образовавшийся полимер высушивали в вакууме в течение 24 часов, выход составил 86%. Продукт представлял собой белый порошок.

В спектре ^1H ЯМР полимера ($CDCl_3$, ppm) наблюдается появление пиков в области 7.55–7.70 м.д., соответствующих протонам от ароматического кольца и алифатическим протонам метильной группы толуола в области 2.00–2.36 м.д.

Бромирование арилированного ПВХ

N-бромсукцинимид (0.2 г), динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) (0.03 г) и суспензию арилированного ПВХ (1 г) в CCl_4 (40 мл) помещали в круглодонную колбу емкостью 250 мл. Смесь нагревали в течение 5 часов при постоянном перемешивании. Затем реакционную смесь отфильтровывали, промывали ацетоном, высушивали в вакууме в течение 24 часов.

Восстановление N до N-OH

Нитроксильный радикал (2-метил-2,3-дифенил-1,4-диаза-спиро[4,5]дека-3-ен-1-оксил) (1 г) смешивали с аскорбатом натрия (2.1 г) и растворяли в воде (18 мл). Энергично встряхивали до полного обесцвечивания раствора. Продукт реакции экстрагировали диэтиловым эфиром, высушивали над Na_2SO_4 и удаляли растворитель при пониженном давлении.

В ИК-спектре синтезированного гидроксиламина наблюдали полосы поглощения, соответствующие колебаниям в области 3250–3600 $см^{-1}$, свидетельствующие о наличии связи O–H в исследуемом соединении, а также полосы в области 2860–2972 $см^{-1}$, свидетельствующие о присутствии метильной группы.

Синтез макроинициатора ПВХ–Ph–N

В круглодонной колбе емкостью 250 мл растворяли N–OH (100 мг) в ТГФ (5 мл) при постоянном перемешивании. В раствор добавляли NaH (30 мг) и продолжали перемешивать в течение 30 минут при комнатной температуре. ПВХ–Ar–Br (200 мг) растворяли в ТГФ (10 мл) и по каплям приливали к смеси, перемешивали под аргоном в течение 16 часов, затем синтезированный продукт высаживали метанолом. Полученный порошок сушили в вакууме при комнатной температуре.

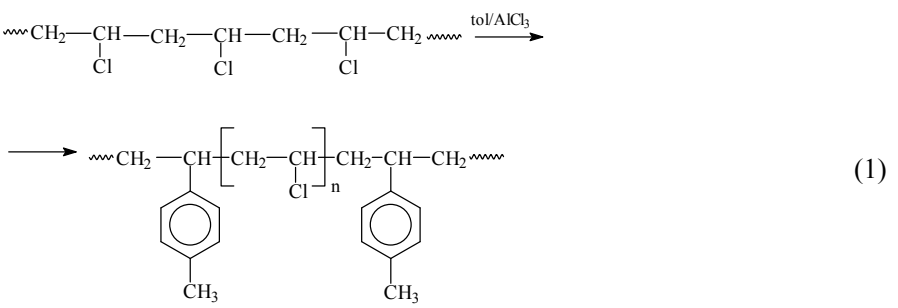
Синтез привитого сополимера ПВХ–ПСТ

Подготовку образцов проводили следующим образом: точные количества макроинициатора (50 мг) и стирола (9 г) помещали в стеклянные ампулы. Содержимое ампул дегазировали, замораживая реакционную смесь в жидком азоте и откачивая до остаточного давления <1.3 Па. Полимеризацию проводили в течение 5 часов при температуре 110°C. По истечению указанного времени полимер высаживали метанолом, полученный порошок высушивали в вакууме при комнатной температуре, после чего гомополимер экстрагировали циклогексаном.

Результаты и их обсуждение

Синтез привитого сополимера ПВХ–ПСТ был проведен методом *Nitroxide Mediated Radical Polymerization* с использованием 2-метил-2,3-дифенил-1,4-диаза-спиро[4,5]дека-3-ен-1-оксила как регулятора полимеризации по методике, аналогичной изложенной в работе [6], в которой в качестве регулирующего агента при получении полистирола был использован ТЕМПО – наиболее часто применяемый в процессах контролируемого синтеза полимеров нитроксильный радикал.

Синтез сополимера осуществляли следующим образом. На первой стадии проводили реакцию алкилирования толуола поливинилхлоридом по методу Фриделя–Крафтса (реакция 1):



(1)

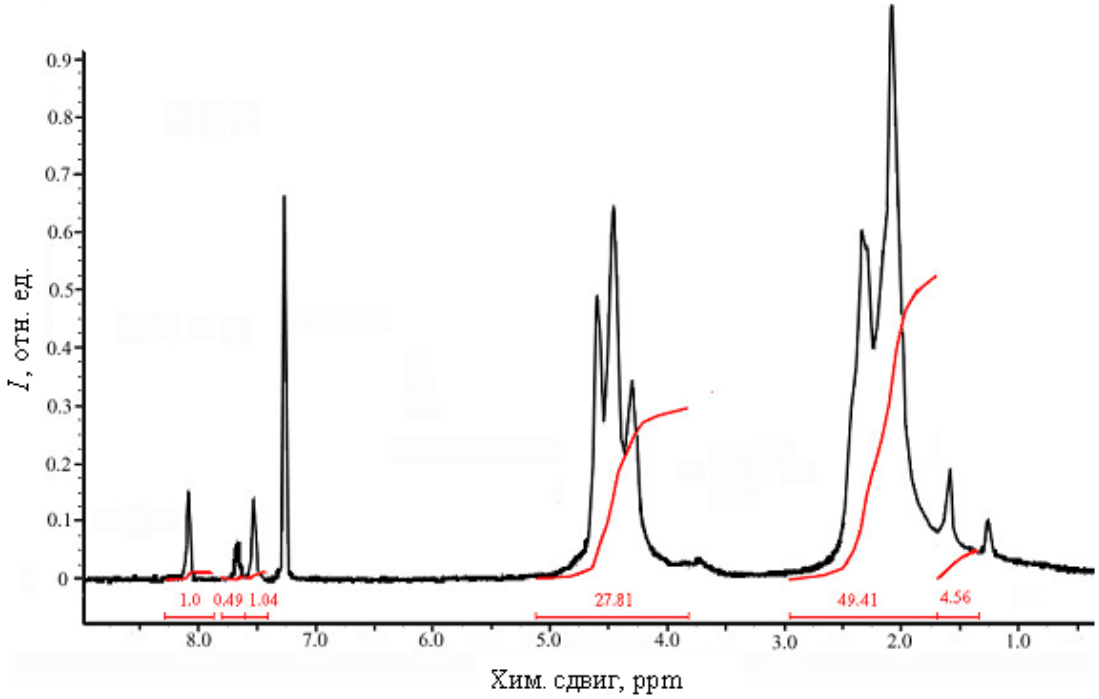


Рис. 1. Спектр ^{1}H ЯМР арилированного ПВХ

ЯМР-спектр продукта реакции ПВХ с толуолом приведен на рис. 1.

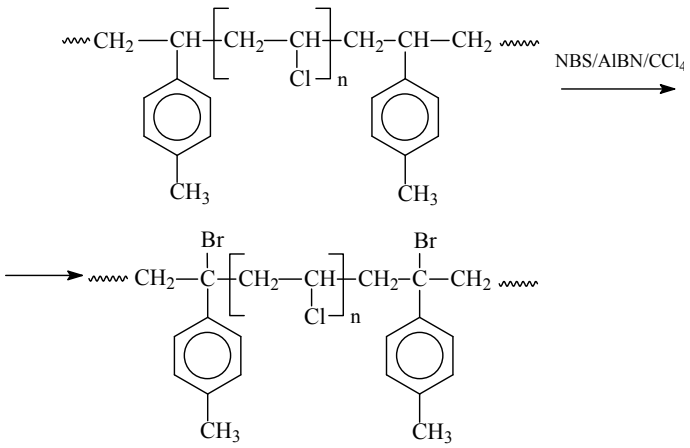
В спектре ЯМР наблюдается появление пиков в области 7.55-7.70 м.д., соответствующих протонам от ароматического кольца, и алифатическим протонам метильной группы толуола в области 2.00–2.36, что свидетельствует о протекании реакции 1 в исследуемой системе, в частности о замещении хлора на толуольный фрагмент в цепи ПВХ.

Следующая стадия заключалась в бромировании арилированного ПВХ с помощью *N*-бромсукцинимида в качестве галогенирующего агента. Данный реагент (*N*-бромсукцинимид) традиционно используют для введения брома в цепь ПВХ по радикальному механизму. Реакция протекает по уравнению (2):

На рис. 2 представлены кривые молекулярно-массового распределения (*MMP*) арилированного и бромированного ПВХ. Как следует из представленных данных, кривые *MMP* являются унимодальными, причем в спектре не происходит уширения молекулярно-массового распределения после проведения реакций (1) и (2). Данный факт может свидетельствовать о том, что в ходе проведенных реакций не наблюдается ни сшивания макромолекул, ни разрыва полимерных связей [6].

Следующий этап синтеза заключался в восстановлении нитроксильного радикала N до гидроксиламина (продукт реакции (3)).

На рис. 3 представлен ИК-спектр синтезированного гидроксиламина. Поглощение, соответствующее колебаниям в области 3250–3600 см$^{-1}$, свидетельствует о наличии связи O–H в



(2)

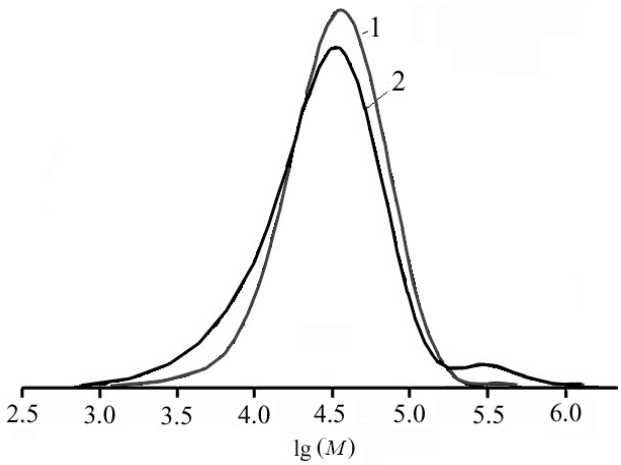
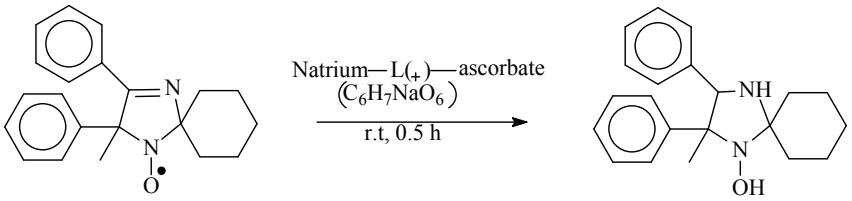


Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения: 1 – Ar–ПВХ, 2 – Ar–ПВХ–Br



(3)

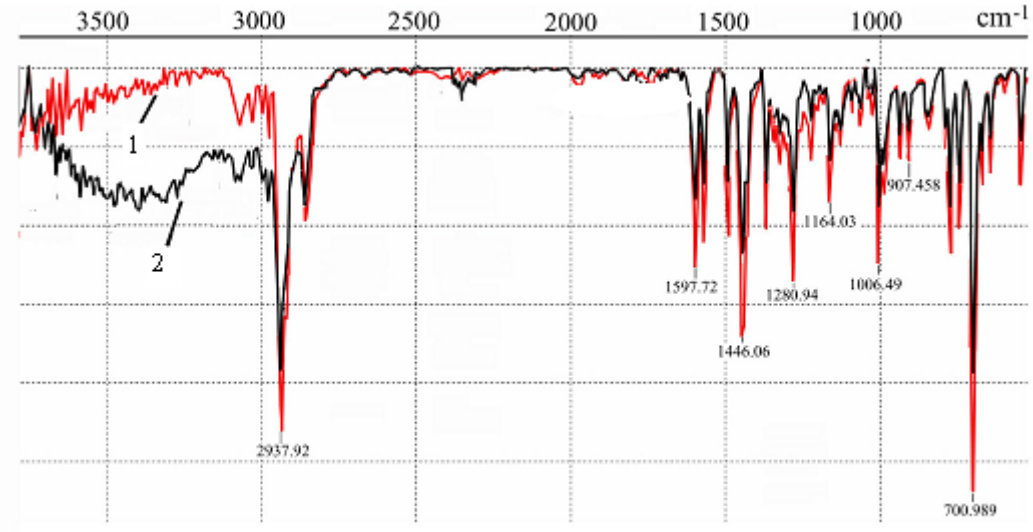


Рис. 3. ИК-спектры: 1 – исходный нитроксил (N), 2 – продукт реакции (3) (гидрированное производное нитроксила N)

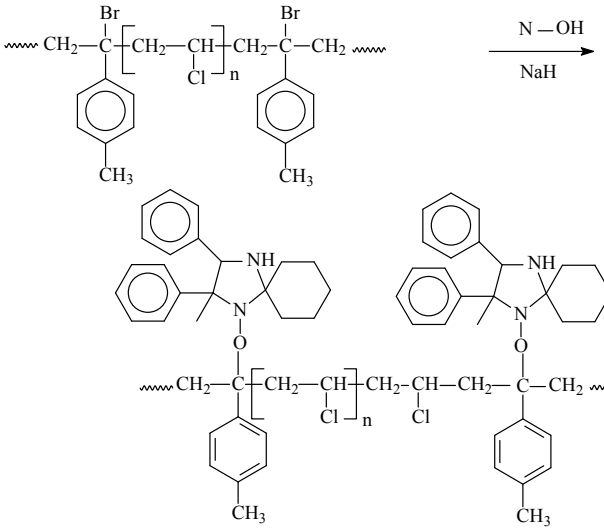
исследуемом соединении, а колебания в области 2860–2972 см$^{-1}$ – о присутствии метильной группы [6].

Схема синтеза макроинициатора Ar–ПВХ–N представлена уравнением (4).

Полученный макроинициатор, имеющий в своем составе лабильную связь >C–ON<, образованную с участием нитроксильного радикала по реакции (4), в дальнейшем использовали для синтеза привитого сополимера ПВХ–ПСТ (реакция (5)).

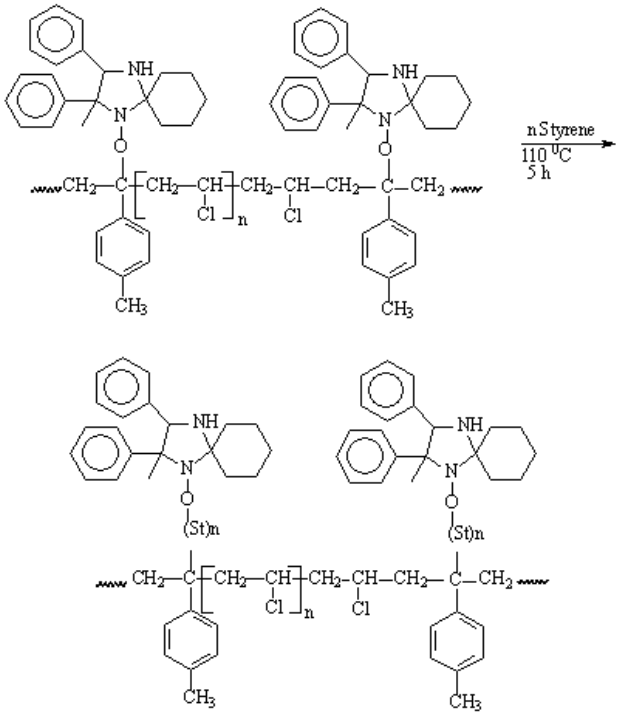
Синтез привитого сополимера ПВХ–ПСТ проводили в течение 5 часов при 110°C, конверсия сомономера составила 42%. Температурный интервал был выбран на основе проведенных ранее [12] исследований синтеза ПСТ с использованием нитроксила N. Полистирол отделяли от привитого сополимера методом селективной экстракции циклогексаном. Гель-хроматограммы привитого сополимера приведены на рис. 4.

Как следует из представленных хроматограмм, время удерживания образца сополимера ПВХ–ПСТ (кривая 3) относительно исходного Ar–ПВХ–N (кривая 1) уменьшается, что однозначно свидетельствует об увеличении молекулярной массы (*MM*) синтезированного сополи-



(4)

Макроинициатор Ar–ПВХ–N, где Ar – ароматический фрагмент, N – нитроксильный радикал.



(5)

мера относительно *MM* макроинициатора (Ar–ПВХ–N) и непосредственно связано с протеканием процесса сополимеризации в системе.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии была оценена температура стеклования синтезированного привитого сополимера (таблица). Установлено, что исходный макроинициатор имеет две температуры стеклования, а привитой сополимер ПВХ–ПСТ, соответственно, характеризуется одной температурой стеклования, отличной от температуры стеклования исходного макроинициатора Ar–ПВХ–N. Наличие одной температуры стеклования у синтезированного привитого сополимера может быть объяснено близкими значениями температур стеклования поливинилхлорида, который использовался в качестве макроинициатора, и полистирола (таблица).

Таким образом, полученные методом гельхроматографии данные и значения температур стеклования синтезированных полимеров косвенно свидетельствуют об образовании привитого сополимера ПВХ–ПСТ.

Анализ полученных экспериментальных данных в совокупности с литературными сведениями [6] свидетельствуют о том, что синтез привитого сополимера возможен в случае использования в качестве регулятора полимеризации по механизму обратимого ингибирования как ТЕМРО, так и 2-метил-2,3-дифенил-1,4-диаза-спиро[4,5]дека-3-ен-1-оксила.

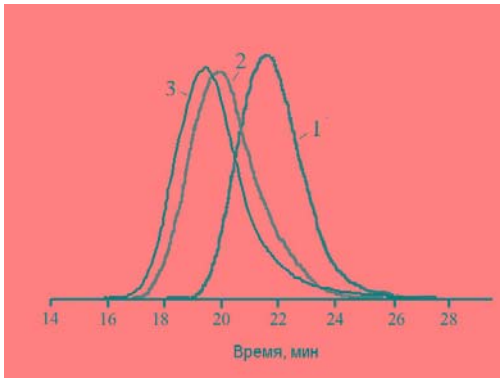


Рис. 4. Хроматограммы исследованных полимеров: 1 – Ar–ПВХ–N (макроинициатор); 2 – ПСТ; 3 – привитой сополимер ПВХ–ПСТ, синтезированный при 110ºС в течение 5 часов

Таблица

Температуры стеклования полимеров

Полимер	Температура стеклования, °С
Ar–ПВХ–N (макроинициатор)	77 и 88
Привитой сополимер ПВХ–ПСТ	91
ПСТ	93

Авторы выражают благодарность д.х.н. Кирилюку И.А. за предоставленный нитроксильный радикал (2-метил-2,3-дифенил-1,4-диаза-спиро[4,5]дека-3-ен-1-оксил) и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку проводимых исследований (грант № 14-03-00064).

Список литературы

1. Nikolas J., Guillaneuf Y., Catherine L. et al. // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. № 1. P. 63–235.

2. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. // Журн. прикладной химии. 2011. Т. 84. № 12. С. 1937–1945.

3. di Lena F., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. № 8. P. 959–1023.

4. Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 6. С. 579–614.

5. Business Stat. «Анализ мирового рынка поливинилхлорида в 2008–2012 гг., прогноз на 2013–2017 гг.». http://marketing.rbc.ru/news_research/19/12/2013/562949990041003.shtml

6. Endo K. //Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 2021–2054.

7. Abbasian A., Entezami A.A. // Polym. Adv. Technol. 2007. V. 18. P. 306–312.

8. Wannemacher T., Braun D., Pfaendner R. // Macromol. Symp. 2003. V. 202. P. 11–23.

9. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3661–3688.

10. Chattopadhyay S., Madras G., Chattopadhyay S. // Polymer Degradation and Stability. 2002. V. 78. P. 519–524.

11. Yuan J., Pan M., Wang X., Zhang L. // Polymer Engineering and Science. 2007. V. 47. № 7. P. 996–1003.

12. Колякина Е.В., Лазарев М.А., Павловская М.В. и др. // Изв. Академии наук. Сер. химическая. 2010. № 8. С. 1519–1527.

13. Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921–2990.

14. Barner L., Davis T.P., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C. // Macromol. Rapid Commun. 2007. V. 28. № 5. P. 539–559.

15. Zubenko D., Tsentalovich Yu., Lebedeva N. et al. // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 16. P. 6044–6052.

16. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Иностранная литература, 1955. 520 с.

17. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. 932 с.

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF POLYVINYL CHLORIDE-POLYSTYRENE UNDER RADICAL INITIATION CONDITIONS

M.V. Pavlovskaya, A.V. Markin, N.N. Smirnova, D.F. Grishin

A method of synthesis of graft copolymers is proposed based on PVC-PS under radical initiation conditions using 2-methyl-2,3-diphenyl-1,4-diazaspiro[4,5]deca-3-ene-1-oxyl as a polymerization regulator by the reversible inhibition mechanism. The glass transition temperature of the synthesized polymers has been determined by differential scanning calorimetry.

Keywords: radical polymerization, nitroxide radicals, polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS), graft copolymer, reversible inhibition.

References

1. Nikolas J., Guillaneuf Y., Catherine L. et al. // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. № 1. P. 63–235.

2. Grishin D.F., Grishin I.D. // Zhurn. prikladnoj himii. 2011. T. 84. № 12. S. 1937–1945.

3. di Lena F., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. № 8. P. 959–1023.

4. Kolyakina E.V., Grishin D.F. // Uspekhi himii. 2009. T. 78. № 6. S. 579–614.

5. Business Stat. «Analiz mirovogo rynka polivinilhlorida v 2008–2012 gg., prognoz na 2013–2017 gg.». http://marketing.rbc.ru/news_research/19/12/2013/562949990041003.shtml

6. Endo K. //Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 2021–2054.

7. Abbasian A., Entezami A.A. // Polym. Adv. Technol. 2007. V. 18. P. 306–312.

8. Wannemacher T., Braun D., Pfaendner R. // Macromol. Symp. 2003. V. 202. P. 11–23.

9. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3661–3688.

10. Chattopadhyay S., Madras G., Chattopadhyay S. // Polymer Degradation and Stability. 2002. V. 78. P. 519–524.

11. Yuan J., Pan M., Wang X., Zhang L. // Polymer Engineering and Science. 2007. V. 47. № 7. P. 996–1003.

12. Kolyakina E.V., Lazarev M.A., Pavlovskaya M.V. i dr. // Izv. Akademii nauk. Ser. himicheskaya. 2010. № 8. S. 1519–1527.

13. Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921–2990.

14. Barner L., Davis T.P., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C. // Macromol. Rapid Commun. 2007. V. 28. № 5. P. 539–559.

15. Zubenko D., Tsentalovich Yu., Lebedeva N. et al. // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 16. P. 6044–6052.

16. Vajsberger A., Proskauehr Eh., Riddik Dzh., Tups Eh. Organicheskie rastvoriteli. M.: Inostrannaya literatura, 1955. 520 c.

17. Ehnciklopediya polimerov / Pod red. V.A. Kabanova. M.: Sovetskaya ehnciklopediya, 1972. T. 1. 932 s.