

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М. В.
ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА КИНЕТИКУ ПСЕВДОЖИВОЙ
РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С
МЕТИЛАКРИЛАТОМ**

КУРСОВАЯ РАБОТА

Студента 2XX группы
XXXXX X.X.

Научные руководители:
с.н.с. XXXXX X.X.,
к.х.н. XXXXXXXX X.X.

Москва 200X г.

Оглавление.

	стр.
Введение.	—
1. Литературный обзор.	—
1.1. Псевдоживая радикальная полимеризация в присутствии стабильных радикалов ТЕМПО.	—
1.2. Действие сильных органических кислот и их солей на скорость псевдоживой полимеризации.	—
1.3. Действие на скорость псевдоживой полимеризации высокотемпературных инициаторов.	—
1.4. Влияние ацилирующих агентов на скорость псевдоживой полимеризации.	—
1.5. Влияние на скорость псевдоживой полимеризации слабых восстановителей.	—
2. Методика экспериментальных исследований.	—
2.1. Исходные вещества и их очистка.	—
2.2. Методы проведения сополимеризации.	—
2.2.1. Методика приготовления образцов.	—
2.2.2. Кинетические измерения.	—
2.3. Выделение продуктов полимеризации.	—
2.4. Анализ полимеров методом гель-проникающей хроматографии.	—
2.5. Изучение состава сополимера методом ИК-спектроскопии.	—
2.6. ЭПР –спектроскопия.	—
3. Обсуждение результатов.	—
3.1. Исследование сополимеров методом ИК-спектроскопии.	—
3.2. Концентрация ТЕМПО.	—
3.3. Результаты кинетических исследований.	—
3.4. Результаты анализа сополимеров методом ГПХ.	—
Выводы.	—

Литература.

—

Введение.

Разработка новых методов макромолекулярного дизайна, поиск путей управляемого радикального синтеза макромолекул находятся в центре внимания многих исследователей.

В последние годы был предложен ряд способов для решения в рамках радикальной полимеризации задачи синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и, в случае сополимеризации, для получения однородных по составу продуктов. Одним из них является метод обратимого ингибирования. Он представляет значительный практический интерес как в области получения узкодисперсных гомополимеров, так и для синтеза сополимеров. Он позволяет не только провести сополимеризацию мономеров, обладающих разными активностями, до глубоких конверсий, но и выделить композиционно однородные градиентные продукты. Наибольшее распространение в качестве радикала ингибитора получил ТЕМПО – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил.

Однако у данного метода есть один существенный недостаток, на который указывают многие исследователи, – это значительное уменьшение скорости полимеризации в системе с обратимым ингибированием по сравнению с обычной радикальной полимеризацией. Главной причиной этого является уменьшение равновесной концентрации растущих полимерных радикалов в результате связывания их с радикалами ингибитора.

Цель работы:

Изучение влияния на процесс сополимеризации стирола и метилакрилата по псевдоживому механизму в азеотропном составе

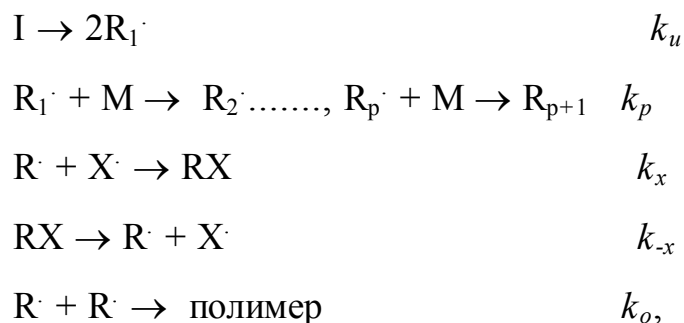
мономерной смеси различных веществ, способных к увеличению скорости полимеризации.

1. Литературный обзор.

1.1. Псевдоживая радикальная полимеризация в присутствии стабильных радикалов ТЕМПО.

Метод обратимого ингибирования состоит в том, что в полимеризационную систему с классическим радикальным инициатором вводится стабильный радикал-ингибитор, например, нитроксил, который участвует в реакции обрыва растущих цепей. В определенных условиях концевая связь, образуемая между радикалом роста и нитроксидом является лабильной, то есть может распадаться с регенерацией исходного макрорадикала и ингибитора. При этом полимеризация протекает по псевдоживому ступенчатому механизму на фоне значительной концентрации нитроксила. Молекулярная масса полимера растет по ходу реакции при сохранении низкой полидисперсности.

Рассмотрим простейшую схему обратимого ингибирования



где I, M - молекулы инициатора и мономера, X – радикал ТЕМПО

Ранее было показано [1], что ключевую роль в процессе полимеризации в присутствии ТЕМПО играет реакция обратимого

взаимодействия радикалов растущей полимерной цепи $R_p \cdot$ с радикалами ТЕМПО.

Количественной характеристикой реакции обратимого ингибирования является константа равновесия реакции обрыва-распада: $K = \frac{k_{-z}}{k_z}$. Был определен интервал значений K для полимеризации стирола: $K=(1,5-3) \cdot 10^{-11}$ моль/л при 120-125⁰ С. В ходе полимеризации скорость реакции резко изменялась (увеличивалась или уменьшалась в зависимости от начального соотношения ТЕМПО и перекиси бензоила (ПБ)) в первые 1-2 часа полимеризации и оставалась почти постоянной по истечении двух часов. Эти два периода полимеризации получили название нестационарного и стационарного, соответственно. Кроме того, скорость реакции на стационарном участке уменьшалась при увеличении соотношения ТЕМПО/ПБ. На стационарном участке концентрация радикалов роста и радикалов ТЕМПО оставалась постоянной.

Такой механизм полимеризации имеет множество преимуществ по сравнению с обычной радикальной полимеризацией. В результате уменьшения концентрации активных радикалов резко уменьшается скорость необратимого бимолекулярного обрыва, что позволяет избежать гелевого эффекта на глубоких конверсиях. Постоянное чередование активного и неактивного периодов в жизни макрорадикала приводит к постепенному увеличению степени полимеризации, по ходу реакции. Тем самым удается получать полимеры с необходимыми макромолекулярными параметрами.

Общие представления о способах ускорения псевдоживой полимеризации в присутствии нитроксидов.

В исследовательских работах посвященных изучению влияния различных добавок на скорость полимеризации рассматривается несколько

принципиально различных подходов. Большинство из них связаны с изменением концентрации полимерных радикалов или радикалов ингибитора способных к обратимому взаимодействию с радикалами роста. Основной трудностью здесь является подбор соответствующих концентраций добавок и условий проведения полимеризации так, чтобы механизм полимеризации оставался псевдоживым. В качестве такого рода добавок в работах использовались сильные органические кислоты или их соли [1,2,3], перекиси, способные инициировать полимеризацию, с большим периодом полураспада [3,4,5,6,7], ацилирующие агенты (уксусный ангидрид) [3] и различные слабые восстановители (глюкоза или ендиолы) [8].

1.2. Действие сильных органических кислот и их солей на скорость псевдоживой полимеризации.

Кислоты в полимеризационной системе мономер-инициатор-нитроксил проявляют двоякую роль. Они являются ингибиторами процесса самоиницирования и их добавление в полимеризацию со значительным содержанием мономера, способного к автополимеризации при нагревании, приводит к значительному уменьшению скорости полимеризации на глубоких конверсиях, когда после распада первоначального инициатора автополимеризация имеет большое значение. Другая роль кислот сводится к уменьшению равновесной концентрации радикалов ТЕМПО

Наиболее часто в качестве кислот-добавок используется камфоросульфокислота (КСК). Так в работе [1] изучалось влияние КСК на полимеризацию стирола в массе при 125⁰ С с начальной концентрацией инициатора перекиси бензоила (ПБ) 0,036 М, различным соотношением [ТЕМПО]/[ПБ] в присутствии КСК и без нее. Полученные результаты показали, что введение кислоты является более выгодным методом

ускорения полимеризации с точки зрения псевдоживой полимеризации по сравнению с простым изменением начального соотношения концентраций инициатора и ингибитора. Поэтому полимеры, полученные при добавлении КСК в систему, на всех конверсиях имели более узкое ММР, чем полученные на тех же конверсиях без добавок но с меньшим соотношением [ТЕМПО]/[ПБ]. Причиной столь неожиданного эффекта является, как уже упоминалось, уменьшение роли автополимеризации, и уменьшение равновесной концентрации ТЕМПО, так как в присутствии КСК он диспропорционирует до оксоаммониевых и гидроксиламиновых соединений.

В работе [2] было продемонстрировано увеличение конверсий и молекулярного веса полистирола при одинаковом времени полимеризации при увеличении концентрации добавленной КСК. При этом чем больше была концентрация КСК тем шире было ММР, так как уменьшалась равновесная концентрация нитроксила.

Об ускоряющем влиянии КСК на полимеризацию стирола в присутствии ТЕМПО также упоминается в работе [3]. Полимеризация проводилась при 130⁰ С после часового выдерживания при 95⁰ С с начальными концентрациями ПБ, ТЕМПО и КСК 10, 13 и 5 ммоль/л соответственно. Было показано линейное возрастание молекулярной массы и сохранение узкого ММР (1,2 – 1,4), которое на глубоких конверсиях даже меньше, чем для полимеров, полученных без добавок. Это говорит о живом механизме полимеризации в то время как скорость полимеризации возрастает значительно. Механизм действия кислоты является до конца не ясным.

Кроме кислот в одной из работ [4] для тех же целей использовалась соль сильной органической кислоты – 2-фтор-1-метилпиридиний паратолуолсульфонат (ФМПТС). Исследовалась полимеризация стирола в

массе с различным начальным соотношением инициатора (ПБ) и нитроксила ТЕМПО при различных температурах. Было показано увеличение скорости уже в начале полимеризации как для соотношения [ТЕМПО]:[ПБ] 1,3:1, так и 1,1:1 при всех использованных в эксперименте температурах. Причиной увеличения скорости полимеризации авторы указывают уменьшение стационарной концентрации ТЕМПО при полимеризации с ФМПТС по сравнению с полимеризацией без добавок. Причем для полимеризации при 135⁰ С через полтора часа после начала наблюдается минимум в концентрации нитроксила после которого концентрация снова возрастает, в то время как при полимеризации при 115 и 125⁰ С он продолжает убывать. Скорость полимеризации отличалась только на начальном периоде, а после 6-7 часов становилась одинаковой, тоже происходило и с концентрацией ТЕМПО.

1.3. Действие на скорость псевдоживой полимеризации высокотемпературных инициаторов.

Использованию высокотемпературных инициаторов для увеличения скорости полимеризации посвящено большинство работ. Эта идея появилась в результате рассмотрения термического самоинициации стирольных мономеров и возможности замены радикалов, полученных в результате термоинициации, на радикалы, получающиеся в результате распада специально вводимых небольших количеств высокотемпературных инициаторов. Поэтому главным критерием отбора необходимых перекисей является большой период полураспада при условиях полимеризации для того, чтобы они увеличивали концентрацию активных радикалов в ходе всего процесса полимеризации.

Например, для ускорения полимеризации использовался дикумилпероксид [5]. Полимеризация стирола проводилась при 120⁰ С, в

качестве инициатора использовался аддукт ТЕМПО- с полистиролом очень низкой степени полимеризации концентрацией 0,01 моль/л и дикумилпероксид в различных концентрациях. Скорость полимеризации при добавлении перекиси увеличивается при увеличении концентрации дикумилпероксида от 1 до 40 мольных процентов от концентрации аддукта при сохранением длинного индукционного периода. Причем при переходе от 20 к 40 % перекиси скорость увеличивается неожиданно сильно, что, по-видимому, говорит о нарушении живого механизма полимеризации. Хотя молекулярная масса получаемого продукта все равно возрастала линейно с увеличением конверсии. Одновременно с этим происходило уменьшение полидисперсности, хотя для системы с 40 мольными % дикумилпероксида это уменьшение невелико (до 1,4 , в то время как для остальных систем до 1,25). Аналогичные результаты были получены и для системы 2,2'-азобис(изобутилонитриллом) (АИБН)-ТЕМПО-дикумилпероксид [5].

В других работах используется третбутилгидропероксид (ТБГП) [6]. Исследовалась полимеризация стирола иницируемая аддуктом полистирола низкой степени полимеризации с ТЕМПО и ТБГП в качестве добавки, ускоряющей полимеризацию. Аддукт получали нагревая реакционную смесь 1 час при 90⁰ С а затем 4,5 часа при 125⁰ С, он имел $M_n=1700$ и $M_w/M_n=1,11$, определенные методом ГПХ.. Скорость полимеризации закономерно увеличивалась при увеличении концентрации перекиси от 2 до 6 ммоль/л. Молекулярная масса возрастала линейно с увеличением конверсии, а полидисперсность уменьшалась, хотя была тем больше, чем больше концентрация ТБГП. Для описания процесса полимеризации была предложена кинетическая модель, согласно которой скорость полимеризации выражается как:

$$R_p=(k_p/k_t^{0.5})R_i^{0.5}[M],$$

где k_p -константа скорости роста, k_t -константа скорости бимолекулярного обрыва, R_i -скорость бимолекулярного обрыва, а

$$M_w/M_n = 1 + w_A^2 Y_A + w_B^2 Y_B,$$

где $w_k = M_n^k (M_n^A + M_n^B)$, $Y_k = M_w^k / M_n^k - 1$, где А – ингибированные цепи и В – растущие цепи.

Порядок полимеризации по начальной концентрации в диапазоне концентраций ТБГП от 0 до 6 ммоль/л равен 0,5.

Подобные исследования с помощью гельпроникающей хроматографии показали, что использованный в качестве инициатора аддукт содержал около 5% мертвых цепей не способных продолжать полимеризацию [6]. Из данных ГПХ полимеров полученных после 10 минут полимеризации смесей с различным содержанием ТБГП видно уменьшение количества аддукта и увеличение количества образовавшегося полимера вместе с увеличением его молекулярной массы при увеличении концентрации перекиси. Кинетические исследования показали увеличение скорости полимеризации с ростом концентрации ТБГП до 80 моль/л, хотя концентрация растущих радикалов во всех случаях оставалась практически одинаковой равной начальной концентрации аддукта – 23 ммоль/л.

Применение высокотемпературных инициаторов позволяет повысить скорость не только гомополимеризации стирола, но и его сополимеризации с другими мономерами. Так в работе [7] исследовалась сополимеризация стирола и бутилметакрилата при 130⁰ С с аддуктом ТЕМПО и в качестве инициатора и с обычным инициатором – ПБ, а также с дикумилпероксидом (ДКП). Рабочие концентрации составили [ПБ]=10 ммоль/л, [ТЕМПО]=13 ммоль/л, [ПС-ТЕМПО]=4 ммоль/л и [ДКП]=1-7 ммоль/л. При увеличении доли бутилметакрилата в их смеси наблюдалось уменьшение скорости полимеризации, а также уменьшение предельной конверсии. Как результат этих наблюдений авторы приходят к выводу о необходимости введения в

систему гидроперекиси кумола в качестве альтернативного термоинициации, характерной для стирола, и не характерной для бутилметакрилата, источника активных радикалов, способных восполнить потерю радикалов, связывающихся с ТЕМПО.

1.4. Влияние ацилирующих агентов на скорость псевдживой полимеризации.

Работ по изучению влияния на скорость полимеризации ацилирующих агентов проводилось не много. В одной из них [3] использовался уксусный ангидрид (УА). Проводилась сополимеризация стирола и бутилметакрилата в азеотропном соотношении при 130°C , $[\text{ПБ}]=10$ ммоль/л, $[\text{ТЕМПО}]=13$ ммоль/л и $[\text{УА}]=13$ ммоль/л. Молекулярная масса полимера линейно возрастала с конверсией так же как и для полимеров, полученных с использованием ДКП и КСК, в тех же условиях. При этом сохранялось узкое ММР ($M_w/M_n=1,2 - 1,4$), но оно было больше, чем для полимера, полученного в системе с ДКП ($M_w/M_n=1,2 - 1,3$). Кинетические исследования показали увеличение скорости полимеризации в 2 раза, в то время как, для системы, содержащей 6 ммоль/л ДКП, скорость увеличивалась примерно в 9 раз. Причиной ускорения полимеризации авторы указывают обратимое взаимодействие уксусного ангидрида со свободной электронной парой атома азота в молекуле ТЕМПО, приводящее к ослаблению связи С – О между нитроксидом и полимерным радикалом. В заключение, авторы делают вывод о том, что использование ДКП является наиболее выгодным.

1.5. Влияние на скорость псевдоживой полимеризации слабых восстановителей.

В работе [8] изучалось влияние слабых восстанавливающих агентов на скорость полимеризации н-бутилакрилата (БА) при 125⁰ С, инициированной аддуктом N-((1-метилбензил)окси-2,2,6,6-тетраметил-1-пипиридином (МБ-ТМР) в концентрации 1 ммоль/л. Так как при обычной полимеризации БА полимеризация фактически прекращается через 1-2 часа, а предельная конверсия не превышает 20 %, то становится очевидным необходимость увеличения скорости полимеризации. Для этих целей к мономеру добавляют различные восстанавливающие агенты (декстрозу, глюкозу и гидроксиацетон), проводят 15 минутный прогрев смеси при 125⁰ С, после чего добавляют гидрокарбонат натрия, являющийся буфером, и проводят полимеризацию при 145⁰ С. После добавления глюкозы конверсия повышается до 60 % с линейным увеличением молекулярной массы пропорционально конверсии до $M_n=45000$ и уменьшением полидисперсности с 1,9 до 1,6. Полученный полимер сохранял способность к дальнейшему инициированию полимеризации. Для подтверждения этого был получен блок-сополимер со стиролом. На его гель-хроматограмме видно присутствие небольших количеств исходного гомополимера - полибутилметакрилата. В результате анализа полученных экспериментальных данных авторы сделали вывод о том, что действующим началом в глюкозе является альдегид находящийся в равновесии с циклической формой. По этому в другом эксперименте был использован гидроксиацетон. При его начальной концентрации 0,1 ммоль/л конверсия достигла 60-70 % при сохранении живого механизма полимеризации. Для выяснения механизма увеличения скорости был проведен анализ концентрации ТЕМПО по ходу полимеризации методом ЭПР. Он показал, что в отсутствии добавок концентрация нитроксила остается достаточно большой, а при полимеризации с использованием глюкозы концентрация ТЕМПО через определенное время снижается. Чтобы доказать важную роль

восстановителя была проведена полимеризация изопрена таким же способом. Полученная конверсия составила 50 %, в то время как обычная полимеризация дает низкие выходы.

На основе проведенного анализа литературы можно сказать, что псевдоживая полимеризация в присутствии ТЕМПО без добавок протекает сравнительно медленно. Следовательно, для улучшения макромолекулярных характеристик полимеров, получаемых таким образом, необходимо каким-либо образом повлиять на скорость полимеризации. Но большинство работ, за исключением одной, связанных с исследованием возможностей ускорения полимеризации посвящены гомополимеризации. Хотя сополимеризация является очень важным способом получения полимеров с различными свойствами.

Глава 2. Экспериментальная часть.

2.1. Исходные вещества и их очистка.

2.1.1. Стирол.

Технический стирол очищали от ингибитора гидрохинона многократным промыванием трехпроцентным раствором гидроксида натрия до полного обесцвечивания водного слоя. После этого стирол промывали дистиллированной водой от остатков щелочи до нейтральной реакции промывных вод и сушили несколько суток над безводным хлористым кальцием. Мономер перегоняли под вакуумом в токе аргона ($T_{\text{кип.}}=84-85^{\circ}\text{C}$ при давлении 100 тор; $n_D^{20} = 1.5462$ [11]).

2.1.2. Метилакрилат.

Технический метилакрилат, не содержащий ингибитора, перегоняли под вакуумом в токе аргона ($T_{\text{кип.}}=80.5^{\circ}\text{C}$ при давлении 100 тор; $n_D^{20} = 1.3984$ [11]).

2.1.3. Перекись бензоила.

Перекись бензоила, используемую в качестве инициатора, перекристаллизовывали из этилового спирта. Затем сушили в вакууме до постоянного веса ($T_{\text{пл.}}=108^{\circ}\text{C}$ [11]). Перекись бензоила хранили в холодильнике без доступа света.

2.1.4. Циклогексан.

Циклогексан, используемый в качестве осадителя, перегоняли при атмосферном давлении ($T_{\text{кип.}}=80.74^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4262$, $n_D^{20} = 1.4265$ [12]).

2.1.5. Бензол.

Бензол марки “ч”, применяемый как растворитель, и использовали без дополнительной очистки ($T_{\text{кип.}}=80.1^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.5011$, $n_D^{20} = 1.5009$ [12]).

2.1.6. Хлороформ.

Хлороформ марки “ч”, используемый в качестве растворителя, использовали уже очищенный перегонкой при атмосферном давлении ($T_{\text{кип.}}=61.2^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1.4467$, $n_D^{20}=1.4465$ [12]).

2.1.7. 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил.

ТЕМПО, изготовленный фирмой “Sigma”, используемый в качестве ингибитора, использовали готовый и очищенный.

2.1.8. Метанол.

Метанол марки “хч”, используемый как осадитель при выделении сополимеров, применяли без дополнительной очистки.

2.1.9. Гидроперекись кумола.

Гидроперекись кумола марки “чда” использовалась без предварительной очистки.

2.1.10. Трухлоруксусная кислота.

Трухлоруксусная кислота марки “чда” использовалась без предварительной очистки. Перед использованием она высушивалась в вакууме в течение 2 часов при давлении 0,1 атм для удаления воды, поглощенной при хранении.

2.1.11 Уксусный ангидрид.

Уксусный ангидрид марки “чда” использовалась без предварительной очистки.

2.2. Методы проведения сополимеризации.

2.2.1. Методика приготовления образцов.

Перед синтезом сополимеров мономеры дополнительно очищали преконденсацией в вакууме. Затем дозированные количества мономеров помещали в стеклянные ампулы и присоединяли к вакуумной установке. Вакуумирование проводили до остаточного давления 0.003 тор, после чего ампулы отпаивались от установки. Для приготовления образцов с азеотропным соотношением мономеров ($[СТ]:[МА]=81:19$) стирол и метилакрилат брали в объемном соотношении $V_{СТ}:V_{МА}=5,41:1$. Рабочие концентрации: $[ПБ]=6 \cdot 10^{-3}$ М, $[ТЕМПО]=5,0 \cdot 10^{-3}$ М, $[УА]=6,0 \cdot 10^{-3}$ М, $[ГПК]=6,0 \cdot 10^{-4}$ М, $[ТХУ]=2,3 \cdot 10^{-3}$ М.

2.2.2. Кинетические измерения.

Исследование кинетики радикальной полимеризации проводили калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения (dQ/dt) при температурах 120 и 80°C. Интегрирование калориметрических кривых проводили методом Симпсона. В рабочую ячейку помещали ампулу с исследуемой смесью, в компенсационную ячейку сравнения - ампулу с приблизительно равным количеством уже запolyмеризовавшегося мономера.

На основании калориметрических кривых рассчитывали кинетические параметры полимеризации. Степень превращения в любой момент времени q_i пропорциональна количеству тепла, выделившемуся в реакционной системе, т.е. пропорциональна площади под кривой S_i :

$$\underline{q_i = \frac{S_i \cdot l \cdot M}{Q \cdot m \cdot V}}, \text{ где} \quad (2.1)$$

l - константа прибора, Дж/(мм·с); M - молекулярная масса мономера, г/моль; V - скорость движения ленты, мм/с; m - масса образца, г; Q - теплота реакции, Дж/моль.

Скорость полимеризации пропорциональна скорости тепловыделения:

$$\underline{W = \frac{l \cdot h \cdot p_M}{Q \cdot m \cdot B}}, \text{ где} \quad (2.2)$$

B - коэффициент, учитывающий контракцию полимеризационной системы:

$$B(q) = [q/p_{II} + (1-q)/p_M] p_M; \text{ где} \quad (2.3)$$

h - отклонение пера самописца от нулевой линии, мм; и p_{II} плотности мономера и полимера, соответственно, г/см³.

Текущая концентрация мономера равна:

$$[M] = p_M (1-q) / (B [M]) \quad (2.4)$$

Для расчетов использовали истинное значение h с учетом константы времени прибора (время инерции прибора) τ :

$$h = h_0 + \tau (dh/dt), \text{ мм.} \quad (2.5)$$

Расчеты производились на ЭВМ, контроль осуществляли гравиметрическим методом.

2.3. Выделение продуктов полимеризации.

Выделение олигомерных и высокомолекулярных продуктов полимеризации производили методом лиофильного высушивания на вакуумной установке. С этой целью содержимое ампулы растворяли в избытке бензола (1:10). Образовавшуюся смесь замораживали при температуре жидкого азота и высушивали в вакууме до постоянного веса.

2.4. Анализ полимеров методом гель-проникающей хроматографии.

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) по полистирольным стандартам на жидкостном хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором, тремя колонками, наполненными ультрастирогелем с размером пор б) 10^3 и 10^5 Е и линейная колонка. ГПХ-анализ проводили в ТГФ при $30^\circ\text{C}^{1)}$. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе "Data Module-730".

2.5. Изучение состава сополимера методом ИК-спектроскопии.

Спектры ИК записывались на спектрофотометре Specord M80. Образцы готовили в виде пленок, полученных нанесение трехпроцентных растворов в хлороформе шпателем и сушкой от растворителя в течение 1-2 часов.

2.6. ЭПР –спектроскопия.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1307, работающем в трехсантиметровом диапазоне. Количество радикалов рассчитывали двойным интегрированием спектра с помощью специальной номограммы с последующим отнесением полученной величины к величине сигнала эталона (ион Mn^{2+} в решетке MgO).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Ранее было показано, что псевдоживая радикальная сополимеризация в присутствии ТЕМПО позволяет получать градиентные сополимеры с хорошими макромолекулярными свойствами. Однако существенным недостатком является то, что в условиях высоких конверсий, где происходит образование градиентных сополимеров, наблюдается снижение скорости по ходу полимеризации. Поэтому чтобы получить сополимер со значительным изменением состава от начала молекулы к концу необходимо проводить сополимеризацию до глубоких конверсий, так как именно тогда происходит обогащение молекул вторым мономером. Исходя из этого, целью работы стало исследование возможностей увеличения скорости сополимеризации при сохранении живого механизма. В качестве таких приемов выбраны способы, предложенные в литературе для гомополимеризации стирола, а качестве состава мономерной смеси – азеотроп, для которого состав полимера и соотношение мономеров не изменяется по ходу полимеризации и легко проводить кинетический анализ процесса. Эти приемы, в основном, состоят в добавлении к обычной смеси мономеров с инициатором и ингибитором различных химических добавок. Поэтому в качестве объектов исследования нами были взяты системы ПБ-ТЕМПО-УА (уксусный ангидрид), ПБ-ТЕМПО-ГПК (гидроперекись кумола), ПБ-ТЕМПО-ТХУ (трихлоруксусная кислота).

3.1. Исследование сополимеров методом ИК-спектроскопии.

Так как все исследования проводились в азеотропном составе мономеров (мольное соотношение СТ:МА=81:19), то состав сополимеров должен быть одинаковым и не зависеть от конверсии. Для подтверждения

этого было проведено исследование полученных сополимеров методом ИК-спектроскопии, с использованием полос поглощения 1732 см^{-1} (C=O) и 1600 см^{-1} (C-H в фенильном ядре). Вид всех спектров одинаковый, а обработка их дала результаты, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Составы сополимеров, полученные методом ИК-спектроскопии. D_{ST} - оптическая плотность в области 1600 см^{-1} , а D_{MA} - оптическая плотность в области 1732 см^{-1} .

Добавка, ускоряющая полимеризацию	конверсия, %	$D_{\text{ST}}/D_{\text{MA}}$
УА	23	1,09
ГПК	20	1,04
ТХУ	49	1,05
без ускорения	38	1,02

Хорошо видно, что полимер состоит из равных количеств звеньев стирола и метилакрилата.

3.2. Концентрация ТЕМПО.

Так как из литературных данных стало известно, что изменение скорости полимеризации при добавлении к сополимеризующимся мономерам выбранных веществ, в основном, связано с изменением концентрации радикалов ТЕМПО или активных радикалов, то прежде всего были проведены исследования изменения концентрации нитроксила с помощью метода ЭПР.

Спектры ЭПР всех образцов имели одинаковый вид и константу расщепления $A_n=14,5\text{ Э}$, такую же как и для образца без ускоряющих

полимеризацию добавок. Это позволило производить их качественное и количественное сравнение.

На рисунке 1 зависимости логарифма концентрации ТЕМПО от времени хорошо просматривается начальный период резкого уменьшения концентрации нитроксила, связанный с распадом инициатора - ПБ. Затем через 2 часа после начала полимеризации концентрация ТЕМПО увеличивается до стационарной, которая после этого изменяется не значительно в пределах точности эксперимента. Это возрастание концентрации связано с распадом первоначально образовавшегося аддукта под действием высокой температуры. Для всех трех образцов стационарная концентрация одинаковая ($1 \cdot 10^{-5}$ М) и лишь немного выше, чем для образца без ускорения полимеризации, что, по-видимому, связано с различными начальными условиями.

Качественное отличие графиков, соответствующих смесям с УА, ГПК и ТХУ, от графика, соответствующего смеси без ускоряющих добавок, состоит в том, что из них только кривая 2 (ГПК) имеет минимум в районе 12 минут, в то время как кривые 1 и 3 таких минимумов не имеют. Это отличие может быть следствием изменения особенностей взаимодействия ТЕМПО с активными радикалами или следствием того, что в ходе проведения эксперимента не удалось провести измерение концентрации ТЕМПО в тот момент, когда она была минимальна.

Из этих данных можно сделать вывод о том, что введение выбранных веществ в систему СТ-МА-ТЕМПО-ПБ не вносит существенных изменений в качественные и количественные закономерности изменения концентрации нитроксила.

3.3. Результаты кинетических исследований.

На рисунке 2 зависимости приведенной скорости полимеризации от времени хорошо виден начальный всплеск, соответствующий распаду перекиси бензоила в ходе прогрева образца и в начале измерения. Через 30 минут после начала измерений, когда вся перекись уже распалась, кривые выходят на стационарный участок, на котором становится возможным наблюдать различия между кривыми. Можно с уверенностью сказать, что наименьшую скорость полимеризации на стационарном участке имел образец, соответствующий обычной, не ускоренной псевдоживой полимеризации, большую скорость имел образец с добавленной ГПК, еще больше была скорость полимеризации в образце с ТХУ, а наибольшая скорость была в смеси с УА.

Кроме того, на кривой 1 в районе 10 часов имеется небольшой максимум, природа которого пока не известна.

Подобные заключения о скорости полимеризации могут быть сделаны и при анализе интегральных кинетических кривых рисунка 3. Если взглянуть на взаимное расположение графиков после 10 часов с начала полимеризации, то становится очевидным ускорение полимеризации при введении в систему выбранных веществ (УА, ГПК, ТХУ).

Для более наглядной характеристики этих зависимостей были выбраны два критерия: время достижения 80 % конверсии и приведенная скорость полимеризации через 5 часов после начала.

Таблица 2. значения характеристических параметров скорости полимеризации.

название ускоряющего полимеризацию вещества	время достижения 80% конверсии, ч.	приведенная скорость через 5 часов после начала полимеризации, с ⁻¹
уксусный ангидрид(УА)	9,0	4,27*10 ⁻⁵
гидроперекись кумола (ГПК)	11,7	3,10*10 ⁻⁵
трихлоруксусная кислота (ТХУ)	12,5	3,46*10 ⁻⁵
без ускорения	22,5	2,61*10 ⁻⁵

Объяснение полученных закономерности изменения скорости полимеризации может быть дано на основе литературных данных.

Гидроперекись кумола является высокотемпературным инициатором с большим периодом полураспада. Она поставляет новые радикалы в систему по ходу всей полимеризации в замен тех радикалов, которые исчезают в результате бимолекулярного обрыва.

Механизм действия УА и ТХУ до конца не ясен. Так как стационарная концентрация ГЕМПО при добавлении этих веществ изменялась не значительно, в то время как скорость по сравнению с не ускоренной псевдоживой радикальной сополимеризацией увеличивалась, то можно сделать вывод об увеличении концентрации активных радикалов. Вероятно, введение в псевдоживую радикальную полимеризацию УА или ТХУ приводит к увеличению константы равновесия реакции



а значит и к увеличению лабильности связи R - X.

Полученные кинетические результаты являются очень важными для с точки зрения применения псевдоживой радикальной сополимеризации в присутствии нитроксила для получения сополимеров (в том числе и градиентных) с хорошими макромолекулярными параметрами. Так как

псевдоживая полимеризация сопровождается рядом побочных реакций: спонтанная полимеризация стирола, деструкция ГЕМПО, квадратичный бимолекулярный обрыв и т.д., вклад которых увеличивается пропорционально времени не зависимо от протекания псевдоживых процессов, то уменьшение времени проведения полимеризации приводит к улучшению макромолекулярных параметров полимеров, за счет уменьшения роли этих побочных реакций.

3.4. Результаты анализа сополимеров методом ГПХ.

Пики на хроматограммах всех сополимеров, кроме тех, которые имели предельную конверсию, были узкими и унимодальными. По мере увеличения конверсии сополимера пики сдвигались в сторону увеличения молекулярных масс.

Зависимость M_n сополимера от конверсии имеет линейный характер (рисунок 4). Таким образом увеличение скорости псевдоживой полимеризации в следствие введения УА, ГПК или ТХУ не влияет на темп роста M_n . Из этого следует одно очень важное свойство, что число растущих цепей при ускорении полимеризации если и изменяется, то незначительно. Линейное возрастание молекулярной массы вместе с узким ММР сополимера является подтверждением псевдоживого механизма полимеризации.

Коэффициент полидисперсности (M_w/M_n) закономерно уменьшается с увеличением конверсии в области начальных и средних конверсий. Следует особо подчеркнуть низкое значение M_w/M_n , полученное для сополимеров с ГПК при конверсии 36% ($M_w/M_n=1,24$) и 68% ($M_w/M_n= 1,25$) и для сополимера с ТХУ при конверсии 49% ($M_w/M_n=1,23$).

При переходе к предельным конверсиям полидисперсность сополимеров возрастает. Так как полимеры с предельными конверсиями

были получены в результате продолжительной полимеризации, то за это время побочные реакции оказали значительное влияние на процесс полимеризации, что и привело к увеличению M_w/M_n . Главным побочным процессом в нашей системе является деструкция ТЕМПО, приводящая к уменьшению его концентрации, и спонтанная полимеризация инициированная стиролом.

На основании проделанной работы можно сделать вывод, что введение в псевдоживую радикальную сополимеризацию некоторых веществ позволяет ускорить полимеризацию и, тем самым, получать узкодисперсные сополимеры стирола и метилакрилата с хорошими выходами, что очень важно с точки зрения контролируемого синтеза сополимеров. Однако нельзя забывать и о том, что всякое вмешательство в псевдоживой механизм может привести к его нарушению и, как следствие, к увеличению скорости бимолекулярного обрыва. Поэтому применение ускоряющих добавок может быть использовано только в ограниченных пределах.

Выводы:

1. Изучено влияние химических веществ различной природы на псевдоживую радикальную сополимеризацию стирола и метилакрилата в условиях обратимого ингибирования радикалами ТЕМПО.

2. Показано, что во всех изученных системах при введении уксусного ангидрида, гидроперекиси кумола и трихлоруксусной кислоты полимеризация протекает на фоне нитроксила, скорость полимеризации возрастает, а время полимеризации снижается.

3. Использование ускоряющих добавок в псевдоживой радикальной полимеризации позволяет получать сополимеры с существенно более узким ММР.

Список литературы.

1. Creutz S., Teyssie P., Jerome R.// *Macromolecules*-1997-30-p.6-9.
2. Michael K. Georges, Richard P.N. Veregin, Peter M. Kazmater, Gordon K. Hammer, Marko Saban//*Macromolecules* 1994, 27, 7228 – 7229.
3. Soren Butz, Heike Baethge, Gudrun Schmidt-Naake//*Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 270, 1999, 42-48.
4. Peter G. Odell, Richard P.N. Veregin, Lora M. Michalak, Michael K. Georges// *Macromolecules* 1997, 30, 2232 – 2237.
5. Dorota Greszta, Krzysztof Matyjaszewski// *Polimer Science, part A: Polimer Chemie*, vol.35, 1997, p.1857-1861.
6. Atsushi Goto, Takeshi Fukuda// *Macromolecules* 1997, 30, 4272-4277.
7. Atsushi Goto, Takeshi Fukuda// *Macromolecules* 1997, 30, 5183-5186.
8. Barkev Keoshkerian, Michael Georges, Marion Quinlan, Rick Veregin, Bruce Goodbrand// *Macromolecules* 1998, 31, 7559-7561.
9. Richard P.N. Veregin, Peter G. Odell, Lora M. Michalak, Michael K. Georges//*Macromolecules* 1996, 29, 4161 – 4163.
10. Bon S. A. F., Chambard G., Bosveld M., Lendovski P. E.// “Controlled radical polymerization”, Eindhoven Polymer Laboratory.
11. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е./ *Краткий справочник по химии полимеров*. Киев. Изд. “Наук. думка” 1974.
12. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. / *Краткий справочник по химии*. Киев. Изд. ”Наук. думка.” 1974.
13. Yu G., Mistry D., Ludhera s., Heatley F., Attwood D.,Booth c.// *J. Chem.,Faraday Trans.*, 1997, 93(18), 3383-3390.