

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.  
В. ЛОМОНОСОВА

---

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**ПОЛУЧЕНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДОМ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ И  
ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

КУРСОВАЯ РАБОТА

Студента 1XX группы  
XXXXX X.X.

Научный руководитель:  
к.х.н. XXXXX X.X.

Москва XXXX г.

## Оглавление.

	стр.
Введение.	—
1. Литературный обзор.	—
1.1. Общие представления о процессе живой радикальной сополимеризации.	—
1.2. Получение и свойства градиентных сополимеров.	—
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. Определение композиционной неоднородности методом турбодиметрического титрования.	—
2.6. Изучение состава сополимера методом ИК-спектроскопии.	—
2.7. Механические испытания сополимеров.	—
2.7.1. Методика приготовления образцов.	—
2.7.2. Определение механических свойств сополимеров.	—
2.8. Дифференциальная сканирующая калориметрия.	—
3. Обсуждение результатов.	—
3.1. Выбор системы для сополимеризации.	—
3.2. Получение и изучение свойств сополимеров.	—
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 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, образующаяся 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.

Метод обратимого ингибирования 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. Однако научные публикации, посвященные этому направлению единичны.

В связи с этим, целью настоящей работы является синтез композиционно однородных сополимеров методом обратимого

ингибирования и сравнение физико-химических свойств этих сополимеров с продуктами классической радикальной сополимеризации.

# **1. Литературный обзор.**

## **1.1. Общие представления о процессе псевдоживой радикальной полимеризации.**

В настоящее время в научной литературе широко обсуждаются проблемы, связанные с исследованием закономерностей псевдоживой радикальной полимеризации. Псевдоживая радикальная полимеризация может проводиться следующими способами: с использованием инициаторов, с использованием стабильных радикалов-ингибиторов наряду с обычным радикальным инициатором, с использованием комплексов переходных металлов переменной валентности в качестве агентов обратимого ингибирования.

В области псевдоживой радикальной сополимеризации немало работ посвящено использованию инициаторов и комплексов переходных металлов, а работы с использованием стабильных радикалов-ингибиторов единичны. Рассмотрим подробнее некоторые направления в области псевдоживой радикальной полимеризации.

### **1.1.1. Сополимеризация в присутствии инициаторов.**

В 1982 году в работе [1] для проведения управляемого синтеза полимеров по радикальному механизму было предложено использование ряда нетрадиционных инициаторов, не только иницирующих полимеризацию, но и принимающих участие в реакциях обрыва и передачи цепи. Такие соединения получили название инициаторов от сокращения

английских слов initiator-transfer-terminator agent. Замена традиционных инициаторов радикальной полимеризации (перекиси, азосоединения и т. д.) на инифертеры (ими могут служить тиурам- и ксантогендисульфиды, фенилазотрифенилметан и др.) приводит к ряду принципиальных различий в кинетике и механизме процесса.

Инифертер распадается с образованием одного или двух радикалов, один из которых, активный, инициирует полимеризацию, а другой, малоактивный, является ингибитором реакции полимеризации. Причем, связь, образующаяся между полимерной цепью и концевой группой инифертера, способна снова распадаться и реинициировать дальнейшую полимеризацию. Иными словами, рост материальных цепей осуществляется ступенчатым образом в течение всего процесса полимеризации.

Рассмотрим подробнее основные закономерности инифертерной сополимеризации.

В работе [2] было показано, что на начальных конверсиях состав сополимера стирола с метилакрилатом при иницировании  $O,O'$ -диизопропилксантогендисульфидом отвечает классическим законам радикальной сополимеризации, а выделенный сополимер может инициировать дальнейшую реакцию.

Ряд работ по изучению псевдоживой радикальной сополимеризации был выполнен на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ.

В дипломной работе А. А. Лузина [3] была изучена кинетика радикальной сополимеризации в системе стирол(СТ) - метилакрилат(МА)  $O,O'$ -диизопропилксантогендисульфида(КДС). Было показано, что реакция протекает с ярко выраженным автозамедлением на начальных конверсиях, причем на глубоких конверсиях гель-эффекта не наблюдалось. Также отмечалось, что с увеличением температуры скорость реакции изменяется незначительно, что противоречит законам обычной радикальной

полимеризации. Это было связано с тем, что реакция имеет низкий порядок по инициатору. Сополимеры, полученные в присутствии КДС, имели унимодальное ММР, при этом их молекулярная масса линейно возрастала с конверсией. Из полученных данных был сделан вывод, что сополимеризация протекала по псевдоживому механизму. Аналогичные результаты были получены в работе [4] при сополимеризации стирола с акрилонитрилом в массе, инициируемой КДС при  $100^{\circ}\text{C}$  и  $120^{\circ}\text{C}$  в азеотропном режиме.

Изучение влияния условий полимеризации (температура, соотношение мономеров, концентрация инициатора) на кинетику процесса в системе стирол- метилакрилат-  $\text{N,N,N',N'}$ -тетраэтилтиурамдисульфид(ТДС) [5] показало, что увеличение доли малоактивного мономера (МА) приводит к снижению скорости полимеризации и, как следствие, к нарушению механизма псевдоживой полимеризации за счет фонового инициирования. Также было сделано предположение, что низкая скорость процесса связана с малой активностью радикалов ТДС. Для решения этой проблемы было предложено увеличить скорость инициирования за счет увеличения температуры и введения добавки активного инициатора. Как было показано, последнее не влияет на качественные закономерности живых процессов, а лишь увеличивает скорость инициаторной сополимеризации. Это связано с тем, что роль инициатора в реакции обрыва цепи и реинициирования не изменилась.

## 1.1.2. Сополимеризация в присутствии металлоорганических комплексов.

Роль порфириновых комплексов  $\text{Co(III)}$  в реакциях с радикалами в живых организмах была известна уже давно. Также их эффективно использовали для контролируемой гомополимеризации и сополимеризации. Так Харвудом [6] изучалась относительная активность метилметакрилата и стирола в присутствии кобалоксима как функция концентрации катализатора и состава мономерной цепи. Было показано, что несмотря на большие различия в константах каталитической передачи цепи, селективной передачи цепи не происходит. Методом ПМР было определено, что Со-порфириновые комплексы выступают в роли обратимого ингибитора полимеризации. Молекулярная масса получаемых сополимеров росла линейно с увеличением конверсии, что дало возможность судить о псевдоживом механизме полимеризации.

В работе [7] изучалась сополимеризация акрилатов в растворах бензола в присутствии кобальттетраметилпорфирина при  $60^{\circ}\text{C}$ . Получающиеся сополимеры имели узкое молекулярно-массовое распределение (1.1-1.3), молекулярная масса росла с конверсией, а полученные сополимеры сами могли инициировать дальнейшую сополимеризацию.

Также изучалась [8] сополимеризация акриловых мономеров, инициируемая ацетилцетонатами  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{V(III)}$  в присутствии аллюминийалкилов и алюмосиликатов.

Кроме того в работе [9] изучалось получение блок-сополимеров с узкой полидисперсностью по методу радикальной полимеризации, включающей передачу на макромономеры по механизму присоединения-

фрагментации. При этом процесс получения макрономеров с активными концевыми группами с помощью Со(III)-порфириновых комплексов имел черты псевдоживого механизма.

Комплексы других переходных металлов изучались только для гомополимеризации. Ограниченность применения и сложность синтеза, используемых комплексов обуславливают неперспективность этого направления.

### 1.1.3.Метод обратимого ингибирования устойчивыми радикалами нитроксидов.

По сополимеризации в присутствии стабильных радикалов-ингибиторов существует очень мало работ.

Так в работе [10] проводилась сополимеризация акрилонитрила со стиролом в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида при 125<sup>0</sup> С с образованием сополимера с коэффициентом полидисперсности 1,18-1,24. Также проводилось получение блоксополимера. Полученный сополимер имел  $M_w/M_n < 1,3$ , а его  $\overline{M}_n$  росла со временем. Методом электронной микроскопии было доказано микрофазное разделение сополимера.

### 1.1.4 Механизм и кинетика обратимого ингибирования ТЕМПО.

Рассмотрим простейшую схема обратимого ингибирования





где I, M - молекулы инициатора и мономера,  $[R\cdot]_p = (V_i/k_o)^{0.5}$

$$[X\cdot]_p = [X\cdot]_o / (1 + K(V_i/k_o)^{0.5}), \text{ где } K = k_x/k_{-x}$$

В работе [11] было показано, что ключевую роль в процессе полимеризации в присутствии ТЕМПО играет реакция обратимого взаимодействия радикалов растущей полимерной цепи  $R_p\cdot$  с радикалами ТЕМПО.

Был определен интервал значений K для полимеризации стирола:  $K = (1,5-3) \cdot 10^{-11}$  моль/л при 120-125<sup>0</sup> 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. В другой работе [12] изучалась сополимеризация стирола с бутилакрилатом в присутствии ТЕМПО, иницируемая перекисью бензоила при температуре 120<sup>0</sup> С без предварительного прогрева и после прогрева при 95<sup>0</sup> С в течение двух часов. Было показано, что в обоих случаях концентрация ТЕМПО [T·] и скорость полимеризации на стационарном участке остаются постоянными и одинаковыми для одинаковых систем. Была определена константа обратимого распада аддукта РТ, которая изменялась в течение реакции и составляла:  $(1,8-3,4) \cdot 10^{-11}$  моль/л для системы с предварительным прогревом и  $(2,4-3,7) \cdot 10^{-11}$  моль/л для системы без предварительного

прогрева. Полученные сополимеры характеризовались узким ММР (1,44-1,5), а их молекулярная масса росла с конверсией, достигая значений:  $M_n=(55-63)*10^3$  и  $M_w=(82-88)*10^3$ . Данные наблюдения позволили сделать вывод о том, что сополимеризация протекала по псевдоживому механизму.

## **1.2. Получение и свойства градиентных сополимеров.**

### **1.2.1. Ионная сополимеризация.**

Впервые термин градиентных сополимеров был применен для продуктов ионной сополимеризации и блоксополимеризации. В условиях живой ионной полимеризации растущие полимерные цепи не исчезают как в радикальной полимеризации в результате рекомбинации радикалов. Это позволяет каждой конкретной молекуле образующегося полимера существовать бесконечно долго в активном состоянии и сохранять способность к дальнейшей полимеризации, так как константы скоростей побочных реакций, приводящих к гибели активного центра (диспропорционирование; передача цепи на примеси, мономер или растворитель; изомеризация и т. д.), малы по сравнению со скоростью полимеризации.

При сополимеризации двух мономеров, имеющих различные, но близкие, активности (константы сополимеризации), по механизму ионной сополимеризации изменение мольного состава мономерной смеси по ходу реакции, вследствие преимущественной полимеризации более активного мономера, приводит к неоднородности в составе макромолекул, к

зависимости состава сополимера от конверсии и, как следствие, от молекулярной массы.

Так в работе [13] проводилась сополимеризация (диметиламино)этил метакрилата(ДМАЭМА) и третбутил метакрилата(тБМА) в соотношении 38/62 соответственно в ТГФ при  $-78^{\circ}\text{C}$  в присутствии LiCl. Был доказан живой механизм сополимеризации, определены константы сополимеризации:  $r_{\text{ДМАЭМА}}=1,3\pm 0,4$  и  $r_{\text{тБМА}}=0,04\pm 0,07$ . Наблюдалось обогащение продукта ДМАЭМА даже при очень низких его концентрациях, вследствие его большей активности. Был сделан вывод, что получаемый полимер состоит из смеси гомополимеров, блоксополимера и градиентного сополимера. В другой работе [12] проводилась анионная сополимеризация этиленоксида(ЭО) и 1,2-бутиленоксида(БО) в различных соотношениях до 100%-ных конверсий. Молярные массы полученных сополимеров( $M_n=5000$  г/моль) и ММР( $M_w/M_n=1,06$ ) оказались сходными. Изучение состава сополимера(доли БО) от конверсии показало, что зависимость эта не линейна и обогащение сополимера БО происходит только на глубоких конверсиях, что является основным свойством градиентных сополимеров. Кроме того исследовались свойства водных растворов полученных сополимеров: процессы мицеллообразования.

В работе [13] проводилась сополимеризация 4-винилпиридина(4ВП) и третбутилметакрилата(тБМА) в ТГФ при  $0^{\circ}\text{C}$ , инициируемая дифенилметиллитием. Был доказан живой механизм полимеризации, определены  $M_n=11900$  и  $M_w/M_n=1,44$ . Кроме того по результатам гель-эксклюзионной хроматографии был сделан вывод, что полученный полимер содержит гомополи-тБМА, что хорошо объясняется большим различием констант сополимеризации:  $r_{4\text{ВП}}=0,5\pm 0,3$ ;  $r_{\text{тБМА}}=13\pm 6,6$ .

В работе [14] проводилась сополимеризация  $\beta$ -пинена( $\beta$ П) и параметилстирола(ПМС) или стирола(СТ) в дихлорметане в соотношении 1:1 при  $-40^{\circ}$  С иницируемая аддуктом HCl и ПМС в присутствии изопророксититантрихлорида[ $TiCl_3(OiPr)$ ] и тетра-*n*-бутиламмоний хлорида(*n*-Bu<sub>4</sub>NCl). В обоих случаях молекулярная масса увеличивалась с конверсией, получались сополимеры с  $M_w/M_n=1,2-1,4$  для  $\beta$ П и СТ ;  $M_w/M_n=1,34-1,52$  для  $\beta$ П и ПМСТ. Кроме того на начальных конверсиях в системе  $\beta$ П-СТ сополимер обогащался  $\beta$ -пиненом как более активным мономером, а в системе  $\beta$ П-ПМСТ почти нет, так как их активности близки.

Приведенные результаты научных работ позволяют сделать вывод, что ионной сополимеризацией можно получать градиентные сополимеры близких по природе мономеров(с примерно равными константами сополимеризации). При этом образуются композиционно однородные сополимеры с узким ММР и заданным составом. Но при сополимеризации различных по природе мономеров [11,13] не удастся получить чистый сополимер с хорошим выходом.

### 1.2.2.Градиентная неоднородность сополимеров в результате предпочтительной сорбции мономеров.

При радикальной сополимеризации в массе или концентрированных растворах в ряде специфических систем мономеров на конверсиях 5-7% образуются градиентные сополимеры. Причиной столь неожиданного эффекта является предпочтительная сорбция мономеров полимерными цепями в зависимости от их молекулярной массы, в результате чего

соотношение мономеров “вблизи” центра полимеризации отличается от их соотношения в растворе.

В [15] проводилось исследование систем стирол-акрилонитрил, стирол-метакриловая кислота, винилацетат-2-метил-5-винилпиридин, стирол-метилметакрилат, стирол-акриламид, стирол-акриловая кислота в обычной радикальной сополимеризации до 7%, инициируемая ДАК. Было показана зависимость состава получаемых сополимеров от молекулярной массы и показано уширение кривых распределения по составу после случайной термической деструкции узкодисперсных продуктов. На основании этих данных был сделан вывод о градиентной внутримолекулярной неоднородности получаемых сополимеров.

В обзоре работ, проведенном Юрием Денисовичем Семчиковым [16], кроме подтверждения результатов [15], показана зависимость состава сополимеров от концентрации инициатора. В области низких концентраций эта зависимость сильная, а в области высоких зависимости нет, так как увеличение скорости полимеризации из-за увеличения концентрации инициатора сводит на нет эффект предпочтительной сорбции мономеров. Были определены коэффициенты сорбции для множества систем мономеров.

Таким образом для ряда систем мономеров в радикальной сополимеризации на низких конверсиях наблюдается образование градиентных сополимеров, но для проявления этого эффекта мономеры должны обладать сильно различающимися молекулярными массами и коэффициентами сорбции.

### 1.2.3. Псевдоживая радикальная сополимеризация.

В результате псевдоживого характера полимеризации по механизму обратимого ингибирования результаты сополимеризации с его использованием сходны с результатами ионной сополимеризации – получают градиентные сополимеры. Работ в области получения градиентных сополимеров в мировой литературе почти нет.

Японскими учеными [17] при изучении живой радикальной сополимеризации стирола с метилметакрилатом иницируемой комплексом  $\text{Ru(II)[RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  в присутствии ( $\alpha$ -галоген)этилбензола при  $100^\circ\text{C}$  был получен градиентный блок-сополимер при добавлении в начальную реакцию смесь  $\text{СТ:ММА}=3:1$  метилметакрилата до 35% на конверсиях 52 и 89%. В результате этого полученный сополимер состоял из трех блоков состава (СТ:ММА) 3:1, 1:1, 1:4, причем с помощью ПМР был определен статистический состав сополимеров на конверсиях 52, 89 и 100% (СТ:ММА) 39:14, 66:39 и 75:72 соответственно. Зависимость состава от конверсии и молекулярной массы является основной характеристикой градиентных сополимеров.

В двух других работах [18,19] только упоминается о получении градиентных сополимеров методом обратимого ингибирования ТЕМПО [18] и инициатором [19].

Таким образом фундаментальных исследований по получению градиентных сополимеров методом обратимого ингибирования не проводилось, а тем более не изучены их свойства. Но этот метод синтеза является очень перспективным, так как позволяет получать узкодисперсные градиентные сополимеры мономеров различной природы, композиционно однородные, с контролируемой молекулярной массой, заданным составом и необходимыми концевыми группами [18].

**Цель работы:**

Основным методом получения градиентных сополимеров в современной химии является ионная полимеризация. Но данный метод накладывает ряд ограничений на круг сополимеризующихся мономеров.

Ранее в работах нашей лаборатории [3,9,10] и работах голландских ученых [19] университета Eindhoven было показано, что сополимеризация в присутствии обратимого ингибитора позволяет получать градиентные сополимеры, однако подробных исследований особенностей этого процесса не проводилось. Поэтому целью настоящей работы являлось получение композиционно- однородных градиентных сополимеров и изучение их свойств.

## 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;  $n_D^{20} = 1.5462$  [20]).

#### 2.1.2. Метилметакрилат.

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

#### 2.1.3. Перекись бензоила.

Перекись бензоила, используемую в качестве инициатора, перекристаллизовывали из этилового спирта. Затем сушили в вакууме до постоянного веса ( $T_{\text{пл.}}=108^{\circ}\text{C}$  [20]). Перекись бензоила хранили в холодильнике без доступа света.

#### 2.1.4. Циклогексан.

Циклогексан, используемый в качестве осадителя при турбодиметрическом титровании, перегоняли при атмосферном давлении ( $T_{\text{кип.}}=80.74^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.4262$ ,  $n_D^{20} = 1.4265$  [21]).

#### 2.1.5. Бензол.

Бензол марки “ч”, применяемый как растворитель, и использовали без дополнительной очистки ( $T_{\text{кип.}}=80.1^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1.5011$ ,  $n_D^{20}=1.5009$  [22]).

#### 2.1.6. Хлороформ.

Хлороформ марки “ч”, используемый в качестве растворителя, использовали уже очищенный перегонкой при атмосферном давлении ( $T_{\text{кип.}}=61.2^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1.4467$ ,  $n_D^{20}=1.4465$ [21]).

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

ТЕМПО марки “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.

## 2.2. 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. Кроме того, для приготовления образцов с различным соотношением мономеров, но одинаковыми концентрациями ПБ и ТЕМПО, к 0.1 мл их растворов в стироле добавляли необходимые количества мономеров.

### 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  $S_i$ :

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

$l$  - 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:

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

$B$  - коэффициент, учитывающий контракцию полимеризационной системы:

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

$h$  - отклонение пера самописца от нулевой линии, мм; и  $p_{II}$  плотности мономера и полимера, соответственно, г/см<sup>3</sup>.

Текущая концентрация мономера равна:

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

Для расчетов использовали истинное значение  $h$  с учетом константы времени прибора ( время инерции прибора)  $\tau$ .

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

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.

Также применялось осаждения сополимеров из трехпроцентных растворов в хлороформе в десятикратный избыток метанола с дальнейшим отделением осадка и его высушиванием.

### **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 а)  $10^4$ ,  $10^5$  и  $10^6$  Е; б)  $10^4$  и  $10^5$  Е и линейная колонка <sup>1)</sup>. ГПХ-анализ проводили в ТГФ при  $30^\circ\text{C}^2)$ . Хроматограммы обрабатывали на интеграторе "Data Module-730".

---

<sup>1)</sup> ПММА был охарактеризован на приборе с системой колонок (а), ПС и ПМА были охарактеризованы на приборе с системой колонок (б).

## **2.5. Определение композиционной неоднородности сополимеров методом турбодиметрического титрования.**

Измерение оптической плотности, при добавлении к раствору сополимера осадителя, проводили на спектрофотометре СФ-26 при длине волны  $\lambda=600$  нм. В качестве растворителя использовали хлороформ, в качестве осадителя – циклогексан. В 3 мл хлороформа растворяли 0.0045 г сополимера.

## **2.6. Изучение состава сополимера методом ИК-спектроскопии.**

Спектры ИК снимались с пленок сополимеров на флюоритовых стеклах, полученных нанесением трехпроцентных растворов в хлороформе шпателем и сушкой от растворителя в течение 4-5 дней.

## **2.7. Механические испытания сополимеров.**

### **2.7.1. Методика приготовления образцов.**

Раствор 0,415 г полимера в 9 мл хлороформа помещали в стеклянное кольцо с дном из целлюлозы и сушили от хлороформа на горизонтальной поверхности. Полученную пленку сополимера доводили в вакууме до постоянного веса.

### **2.7.2. Определение механических свойств сополимеров.**

---

<sup>2)</sup> ГПХ-анализ был выполнен к.х.н. н.с. Гариной Е.С., которой мы выражаем глубокую признательность.

Механические испытания проводили в условиях одноосного растяжения на динамометрах “Инстрон” (модели 1122 и 4301). Образцы для испытаний вырубали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 46 мм. Толщину образцов контролировали с помощью оптиметра ИЗВ-2 (точность измерений 0,001 мм).

## **2.8. Дифференциальная сканирующая калориметрия.**

Калориметрические исследования теплофизических свойств сополимеров проводили на термоанализаторе ТА 4000 фирмы “Меттлер” в ячейке ДСК 30. Скорость изменения температуры 5 градусов в минуту.

## **2.9. ЭПР –спектроскопия.**

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



### 3. Результаты и их обсуждение.

#### 3.1. Выбор системы для сополимеризации.

Для удобства получения и изучения свойств сополимеров в начале работы необходимо было выбрать систему двух мономеров, в которой будут проводиться исследования. Данная система должна удовлетворять следующим общим требованиям:

1) относительная реакционная способность мономеров должна существенно различаться, т. е. должно выполняться условие:  $r_1 \gg r_2$ , при котором происходит неравномерный расход мономеров по ходу реакции;

2) для удобства анализа сополимеров мономеры должны различаться по своей химической природе;

3) а для удобства изучения свойств сополимеров, должны различаться физико-химические свойства гомополимеров;

4) эти мономеры должны быть легко доступны.

Кроме того, необходимо соблюдение еще двух специфических условий:

5) сохранение живого механизма сополимеризации для получения композиционно-однородных сополимеров;

6) полимеризация должна протекать до глубоких конверсий.

Шестое условие необходимо для изучения свойств сополимера, так как предполагалось это сделать в сравнении с сополимерами такого же среднего состава, получающимися в обычной радикальной полимеризации на начальных (композиционно однородным) и на глубоких конверсиях (композиционно однородных), а композиционная неоднородность достигается только на глубоких конверсиях. Кроме того, только на глубоких конверсиях можно наблюдать значительное изменение состава

мономерной смеси и, как следствие, существенную градиентную внутримолекулярную неоднородность получаемых сополимеров.

Первым четырем условиям удовлетворяет система стирол (СТ) - метилакрилат (МА). Ранее в работах нашей лаборатории было показано, что гомополимеризация СТ в присутствии ТЕМПО по псевдоживому механизму, а гомополимеризация МА в этих условиях вообще не происходит, однако сополимеризация этих мономеров возможна. Изучена кинетика и механизм сополимеризации СТ и МА в азеотропной смеси [3]. Таким образом, система СТ-МА удовлетворяет и пятому условию.

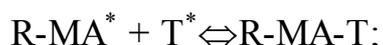
Для выбора состава мономерной смеси, позволяющей выполнить условие 6, был проведен предварительный эксперимент: приготовлены образцы с различным соотношением мономеров, но одинаковой концентрацией ТЕМПО и ПБ. Результаты предварительных расчета по уравнению Майо-Льюиса и результаты гравиметрического измерения конверсии для этих образцов представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Конверсия и изменение статистического содержания стирольных звеньев на начальных и полученных конверсиях для исследованных мономерных смесей МА и СТ.

$N^0$	$f_{st}, \%$	$n, \%$	$d\langle F_{st} \rangle, \%$
1	60	95	4
2	40	75	5
3	20	57	7
4	30	71	7

Данные о кинетике сополимеризации, полученные методом калориметрии, приведены на графиках 1 и 2.

Из полученных результатов можно сделать вывод о живом механизме сополимеризации. Кроме того, при увеличении доли МА в начальной смеси, уменьшается приведенная скорость полимеризации и предельная конверсия. Это связано с тем, что константы распада аддуктов полимерного радикала с ТЕМПО, образующиеся в реакциях ингибирования



не одинаковы. Константа распада полистирольного аддукта больше ( $10^{11}$  моль/л), чем полиметилакрилатного аддукта (значение не определено), так как связь RMA-T, по-видимому, более прочная, чем связь RST-T. Поэтому полистирольный аддукт в условиях полимеризации способен реинициировать дальнейшую полимеризацию, а полиметилакрилатный аддукт – нет. Таким образом, увеличение доли метилакрилата ведет к уменьшению скорости полимеризации и предельной конверсии.

В результате обработки данных таблицы 1 и графиков 1,2 для выполнения цели работы был выбран состав СТ:МА=3:7.

Предварительно было проведено исследование кинетики сополимеризации в выбранной системе и сравнение ее с кинетикой обычной радикальной сополимеризации (кривые 3,4 графиков 1 и 2). По ним хорошо видно, что в системе с ТЕМПО на глубоких конверсиях не наблюдается гель-эффекта. Кроме того, методом ЭПР было показано, что полимеризация протекает на фоне нитроксила:  $[ТЕМПО]=$



Из литературных данных [3,4,5,9] и полученных результатов можно сделать вывод о живом механизме сополимеризации СТ и МА в соотношении 3:7 в присутствии ТЕМПО и ПБ при 120<sup>0</sup>С.

Следующей задачей работы являлся синтез и изучение свойств градиентного сополимера.

### **3.2.Получение и изучение свойств сополимеров.**

Так как изучение свойств градиентного сополимера (ГРС) в сравнении со свойствами сополимеров, получаемых в обычной радикальной сополимеризации (композиционно неоднородного (КНС) и композиционно однородного (КОС)), то встала проблема получения их того же среднего состава, что и ГРС.

Обработкой калориметрических кривых было показано, что конверсия 71% (предельная конверсия при получении ГРС) достигается через 6 часов 45 минут после начала нагрева (кривая 4 на графике 2). Кроме того, также было установлено, что при начальном соотношении мономеров СТ:МА=21,5:78,5 на конверсиях до 12% получается КОС того же состава, что и ГРС. Аналогично, как и для КНС для получения 10%-ной конверсии, было определено время полимеризации: 1 час 20 минут (кривая 5 на графике 2).

Согласно принятым условиям был проведен синтез сополимеров в количествах, необходимых для исследования свойств, выделены продукты осаждением в метанол и леофильной сушкой.

Для оценки макромолекулярных свойств, полученные сополимеры, были подвергнуты анализу методом ГПХ. Графические результаты представлены на графике 3, а данные о молекулярных массах и полидисперсности в таблице 3.

**Таблица 3.** Результаты ГПХ анализа сополимеров, полученных в системах 1: СТ-МА-ТЕМПО-ПБ; 2,3: СТ-МА-ПБ. [ТЕМПО]= $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [ПБ]= $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

	Q, %	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_w/M_n$
1.ГРС	75	90411	130138	167204	1,439
1.КОС	13,5	165396	245390	341496	1,483
1.КНС	67	235106	451025	830927	1,918

Полученные сополимеры хотя и имели разные молекулярные массы, но их значения одного порядка. Полимеры ГРС и КОС имели почти одинаковые и низкие коэффициенты полидисперсности, а сополимер КНС имел существенно больший и более широкое ММР, чем ГРС. Кроме того, на хроматограмме КНС на фоне общего пика выделяется второй небольшой пик, отвечающий более высокомолекулярному продукту. Бимодальность, по-видимому, появилась из-за гель-эффекта, но слабо видна, так как 71% конверсии соответствует самому его началу, что хорошо видно по кривой 4 на графике 1.

Для подтверждения одинакового среднего состава, полученных сополимеров, они были исследованы методом ИК-спектроскопии. Предварительно была проведена калибровка в необходимой области соотношений ПСТ и ПМА. Для этого были сняты ИК-спектры гомогенных смесей ПСТ и ПМА. Известно, что в исследуемой области график зависимости  $D_{СТ}/D_{МА}$  от  $F_{СТ}/F_{МА}$  является прямой линией. Таким образом, с помощью метода линейной регрессии была получена калибровочная кривая: график 4.

Результаты ИК-спектроскопии, исследуемых образцов, представлены в таблице 4. Из них следует, что сополимеры имеют одинаковый (в пределах ошибки эксперимента) состав, близкий к расчетному.

**ТАБЛИЦА 4.** Состав сополимеров: 1-СТ/МА=3:7(ТЕМПО/ПБ); 2-СТ/МА=3:7(ПБ); 3-СТ:МА=21,5:78,5(ПБ).  $D_{ст}/D_{ма}$  – отношение оптических плотностей;  $F_{ст}/F_{ма}$  – мольное отношение ПСТ и ПМА звеньев в сополимере;  $F_{ст}, \%$  - мольная доля стирола в сополимере.

	$D_{ст}/D_{ма}$	$F_{ст}/F_{ма}$	$F_{ст}, \%$
1. ГРС.	0,057	0,44	30,23
2. КНС.	0,061	0,46	31,51
3. КОС.	0,064	0,48	32,81

Композиционное распределение сополимеров определялось методом турбодиметрического титрования. Хорошо известно, что в ходе турбодиметрического титрования происходит разделение, как по составу, так и по молекулярным массам. Однако ранее [3] было показано, что для разделения сополимеров СТ и МА по составу можно использовать хлороформ и циклогексан, также было показано, что порог осаждения на кривых титрования сильно зависит от состава и слабо от молекулярной массы.

На графике 5 представлены кривые титрования для исследуемых сополимеров. Видно, что кривая КНС значительно шире, а ширина кривой ГРС чуть шире, чем КОС. Это говорит о композиционной однородности ГРС и композиционной неоднородности КНС. Также на графике 5 показан начальный порог осаждения ПМА для сравнения (кривая 4 графика 4).

Анализ оптических свойств сополимеров проводился при длине волны 600 нм. Результаты представлены в таблице 5.

**Таблица 5.** Результаты измерения оптической плотности. D-измеренная оптическая плотность, l-толщина пленки, d-удельная оптическая плотность.

	D	l, мкм	d, см <sup>-1</sup>
1. ГРС.	0,0275	80	344
2. КОС.	0,0283	69	410
3. КНС.	0,099	69	1435

Образец КНС был мутным на вид и имел наибольшую оптическую плотность, в то время как пленки из ГРС и КОС были прозрачными и имели меньшие оптические плотности.

Можно было ожидать, что различие в макромолекулярных свойствах, приведет к различиям механических свойств. Для подтверждения этого были проведены динамометрические исследования, полученных сополимеров. Результаты представлены на графике 6 и в таблице 6.

**Таблица 6.** Механические свойства сополимеров.

	E, кг/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\max}$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\epsilon_{\max}$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{разр}}$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\epsilon_{\text{разр}}$ , %
ГРС.	35,39	1,28	5,7	6,6	60,6
КОС.	63,33	2,075	4,55	0,71	34,5
КНС.	56,88	2,212	6	0,74	44

Где

$E$ -коэффициент упругости,

$\sigma_{\max}$ -максимальная нагрузка,

$\varepsilon_{\max}$ -деформация при максимальной нагрузке.

$\sigma_{\text{разр}}$ -разрывная нагрузка,

$\varepsilon_{\text{разр}}$ -разрывное удлинение.

Кривые КОС и КНС были сходными и сильно отличались от кривой ГРС. Они имели существенно большие модули упругости и меньшие разрывные удлинения, а кривая ГРС имела горизонтальную часть, отвечающую вынужденной эластичности и сопровождающуюся образованием “шейки”.

Общий вид кривых, анализ коэффициентов упругости и разрывных удлинений позволил сделать вывод о фазовом состоянии сополимеров (все они были стеклообразными) и о различии температур хрупкости: ГРС находится при температуре выше температуры хрупкости, а КНС и КОС – ниже температуры хрупкости.

$T_{\text{СТ}}$  сополимеров, определенные методом ДСА, составили  $T_{\text{СТ ГРС}}=29^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{СТ КНС}}=37^{\circ}\text{C}$ .

---

Полученные в ходе работы результаты ясно показали, что механизм сополимеризации в присутствии ТЕМПО, значительно отличается от традиционного механизма. Не смотря на то, что полученные результаты являются не полными, можно утверждать, что метод обратимого ингибирования является перспективным с точки зрения получения композиционно однородных градиентных сополимеров и управления процессами сополимеризации.



## **Выводы.**

1) Изучены кинетические закономерности в системе СТ-МА-ТЕМПО-ПБ, из которых определены оптимальные условия для получения однородных градиентных сополимеров.

2) Показано, что градиентные сополимеры обладают существенно меньшим коэффициентом полидисперсности и меньшей композиционной неоднородностью в сравнении с сополимерами, получаемыми обычной радикальной сополимеризации в тех же условиях.

3) Исследованы оптические и механические свойства градиентных сополимеров в сравнении с композиционно-однородным и композиционно-неоднородным статистическими сополимерами и установлено, что градиентный сополимер является аморфным с  $T_{СТ}=29^{\circ}C$ .

## Список литературы:

1. Otsu T., Yoshida M.,// *Macromol. Chem., Rapid Commun.*-1982-3-p.127-134.
2. Otsu T., Kuriuama A.,// *Polymer J.*-1985-1-p.97-104.
3. Лузин А. А.//Дипломная работа-М.: МГУ-1995 г.
4. Ляхов А.// Дипломная работа-М.: МГУ-1997 г.
5. Zaremski M. U., Olenin A. V., Udaikov E. N., Garina E. S., Lachinov V. B., Kabanov V. A.// 35<sup>th</sup> International Symposium of Macromolecules, Akron, Ohio, USA, 1994, p.202.
6. Arvanitopulos L. D., Greuel M. P., Harwood H. J.// *Polymer Eng. And Sci.*-1994-3-p.549-550.
7. Wailand B.B., Poszmic G., Fryd M.//*J. Am. Chem. Soc.*-1994-116-p.7943-7947.
8. Poi Y., Ueki S., Keii T.//*Macromolecules*-1979-12-p.814-818.
9. Zaremski M. U., Plutalova A. V., Garina E. S., Lachinov M. B., Golubev V. B.// Moscow State University, Faculty of Chemistry, Polimer Science Department, vorobevy gory, Moscow 119899, Russia.
10. Заремский М. Ю., Плуталова А. В., Павлов М. Г., Гарина Е. С., Лачинов М. Б., Голубев В. Б.// Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119899 Москваб Воробьевы горы.
11. Creutz S., Teyssie P., Jerome R.// *Macromolecules*-1997-30-p.6-9.
12. Yu G., Mistry D., Ludhera s., Heatley F., Attwood D.,Booth c.// *J. Chem.,Faraday Trans.*, 1997, 93(18), 3383-3390.
13. Creutz S., Teyssie P., Jerome R.// *Macromolecules*-1997-30-p.1-5.

14. Lu J., Kamigaito M., Sawamoto M.// *Macromolecules*-1997-30-p.27-31.
15. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Копылова Н. А., Свешникова Т. Г.// *Высокомолекулярные соединения, серия Б*, том 37, №3, с.542-545.
16. Semchikov Yu. D.// *Macromol. Symp.*, 11, 317-328(1996).
17. Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M.// *Macromolecules*-1998, 31, 5582-5587.
18. Hawker C. G., Elke E., Dao J., Volksen W., Russel T. P.// *Macromolecules*, 1996, 29, 2686-2688.
19. Bon S. A. F., Chambard G., Bosveld M., Lendovski P. E.// "Controlled radical polymerization", Eindhoven Polymer Laboratory.