

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ С-ФЕНИЛ-N-трет-БУТИЛНИТРОНА

© Д.Ф.Гришин, Е.В.Колякина, В.В.Полянская, И.Д.Гришин

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И.Лобачевского

Поступило в Редакцию 25 мая 2006 г.

Исследовано влияние С-фенил-N-трет-бутилнитрона на закономерности радикальной сополимеризации N-винилпирролидона с метилметакрилатом и стиролом. Установлено, что нитрон практически не оказывает влияния на относительные активности сомономеров. Наряду с этим С-фенил-N-трет-бутилнитрон как потенциальный источник нитроксильных радикалов позволяет проводить синтез сополимеров N-винилпирролидона с метилметакрилатом и стиролом без гелевого эффекта до глубоких конверсий и регулировать молекулярно-массовые характеристики сополимеров, а также синтезировать блок-сополимеры.

Среди большого круга высокомолекулярных соединений особое место занимают поливинилпирролидон (ПВП) и его сополимеры, нашедшие применение в самых разнообразных областях: от заменителей плазмы крови до добавок к ракетному топливу [1, 2].

К сополимерам медико-биологического назначения предъявляются повышенные требования по сравнению с полимерами общего назначения. Это, во-первых, нетоксичность при применении в дозах, обеспечивающих лечебный эффект. Во-вторых, медицинские препараты характеризуются строго определенной величиной молекулярной массы M и четким молекулярно-массовым распределением (ММР), поскольку спектр фармакологического действия непосредственно зависит от этих величин. В частности, такие сополимеры должны иметь не слишком большую ММ, обеспечивающую самопроизвольное выведение из организма. Наконец, необходимы экологически чистые методы, позволяющие получать такие препараты с высокой производительностью.

В связи с этим поиск эффективных путей управления процессами получения сополимеров N-винилпирролидона (ВП) с виниловыми мономерами является ключевым моментом развития химии N-винилпирролидона.

Целью данной работы являлась разработка методов синтеза градиентных сополимеров ВП с метилметакрилатом (ММА) и стиролом (СТ), а также блок-сополимеров на их основе с регулируемым составом и молекулярно-массовыми характеристиками в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона (ФБН) как одного из эффективных регуляторов роста цепи в условиях радикального инициирования, максимально приближенных к промышленным [3–5].

Экспериментальная часть

С-Фенил-N-трет-бутилнитрон синтезировали по методике, описанной в работе [6]. Растворители, динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), мономеры – ВП, СТ и ММА очищали по стандартным методикам [7–9]; ВП соответствовал требованиям ТУ 6-09-2991–78. Физико-химические константы всех соединений соответствовали литературным данным. Для синтеза (со)полимеров использовали свежеперегнанные мономеры. Образцы готовили следующим образом: мономер помещали в стеклянные ампулы, трижды дегазировали, перемораживая ампулы в жидком азоте, и проводили полимеризацию при остаточном давлении 1.3 Па. Контроль за процессом полимеризации осуществляли гравиметрическим, dilatометрическим [10] и термографическим методами [11].

При построении кинетических кривых сополимеризации по данным термографического метода использовали мгновенные значения теплоты сополимеризации, рассчитанные на основании известных из литературы величин теплот гомополимеризации ВП (64.3 ± 1.9 кДж·моль⁻¹) [12], ММА (55.6 ± 1.1 кДж·моль⁻¹) [13] и СТ (69.4 ± 0.8 кДж·моль⁻¹) [13], с учетом мгновенных составов сополимеров.

Полученные сополимеры очищали от остатков инициатора и мономеров двукратным переосаждением из хлороформа в гексан. Отмывку сополимеров от гомополимера ВП проводили дистиллированной водой.

Характеристическую вязкость сополимеров ВП–ММА и ВП–СТ определяли в хлороформе при 25°C [14]. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров исследовали методом ГПХ на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор $1 \cdot 10^5$,

$3 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^3$ и 250 \AA (Waters, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 (Waters). Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола (ПС). В случае сополимеров ВП-СТ M рассчитывали с использованием констант K и α для ПС. Пересчет средних M от калибровки по полистирольным образцам к исследуемым сополимерам ВП-ММА проводили по стандартным формулам для полиметилметакрилата (ПММА) [15].

Состав сополимеров определяли методом ИК спектроскопии на спектрофотометре Infracum FT-801. Диапазон волновых чисел составлял $5500\text{--}550 \text{ см}^{-1}$. Погрешность определения – $\pm 0.05 \text{ см}^{-1}$. В качестве аналитических были выбраны полосы валентных колебаний карбонильных групп ВП (1675 см^{-1}) и ММА (1725 см^{-1}). Выбор обусловлен отсутствием в данной области поглощения растворителя (хлороформ) и достаточно хорошей разрешимостью данных полос. В качестве градуировочных графиков использовали графические зависимости оптической плотности растворов ПВП и ПММА от концентрации, построенные по результатам измерений поглощения растворов указанных полимеров в хлороформе точно известной концентрации. Интенсивность поглощения определяли методом «базовой линии» [16]. Спектры сополимеров снимали аналогично спектрам гомополимеров. Содержание карбонильных фрагментов в сополимере ВП-ММА определяли по двум градуировочным графикам, в случае ВП-СТ – по калибровочным зависимостям для ПВП.

Для определения эффективных констант относительных активностей при сополимеризации ВП-ММА и ВП-СТ применяли методы Келена-Тюдеша [17] и «подогнанной кривой» [18].

Блок-сополимеризацию осуществляли в растворе ПС-макроинициатора в ВП при 70°C и в растворе ПВП-макроинициатора и СТ в диоксане при 80°C . Смесь вакуумировали так же, как и в случае обычной сополимеризации. Продукт полимеризации с участием макроинициатора разделяли на три фракции: гомо-ПС, гомо-ПВП и блок-сополимер – путем последовательного растворения полимера в циклогексане и воде соответственно. Контроль за качеством разделения осуществляли методом ИК спектроскопии.

N-Винилпирролидон хорошо полимеризуется по механизму радикальной полимеризации, и его полимеры имеют ценные свойства. Однако следует отметить, что в литературе приводятся достаточно противоречивые данные об активности ВП в процессах сополимеризации даже с такими распространенными мономерами, как ММА и СТ [19–21]. В связи с этим нам представилось необходимым оценить константы относительных активностей таких сомономерных систем, как ВП-ММА и ВП-СТ, а также исследовать

влияние ФБН на данные параметры. Для определения эффективных значений относительных активностей при сополимеризации ВП-ММА и ВП-СТ применяли методы Келена-Тюдеша [17] и подогнанной кривой [18]. Сополимеризацию осуществляли в широком интервале составов мономерных смесей – 5–95 мол% ВП.

Анализ составов сополимеров, проведенный методом ИК спектроскопии, показал, что независимо от соотношения мономеров в исходной смеси сополимер всегда обогащен более активным мономером – либо ММА, либо СТ. Такая зависимость наблюдается для образцов, полученных как в присутствии ФБН, так и без него. Кривые, отражающие зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси, приведены на рис. 1.

Как видно из представленных данных, введение ФБН не оказывает влияния на состав сополимеров ВП с ММА. Кривые состава практически идеально совпадают между собой (рис. 1, а). Таким образом, в данном случае координационное взаимодействие ра-

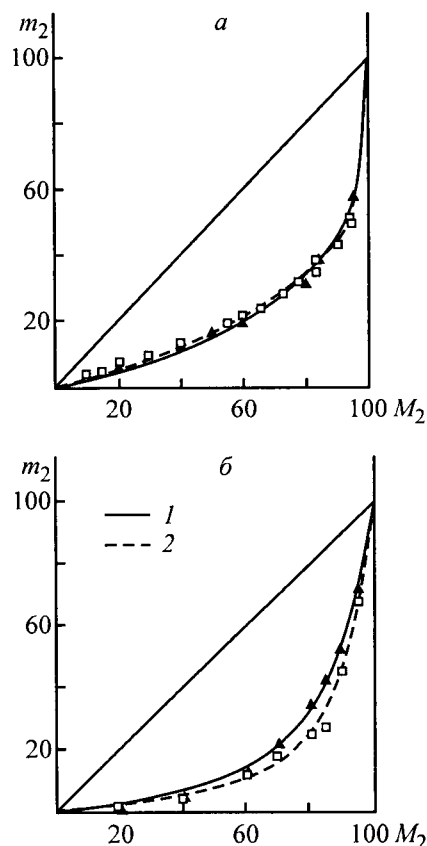


Рис. 1. Кривые состава сополимеров ММА-ВП (а) и СТ-ВП (б), полученных при 60°C (а) и 80°C (б). M_2 и m_2 – содержание N-винилпирролидона в мономерной смеси и в сополимере соответственно (%). Инициатор – ДАК, 0,8 мол%; то же для рис. 2, 3. Концентрация ФБН (мол%): 1 – 0, 2 – 0,1.

дикалов роста с нитроксилами не оказывает существенного влияния на состав сополимера. Обогащение сополимера ММА обусловлено более высокой активностью данного мономера.

В отличие от мономерной пары ВП-ММА кривые состава, полученные при сополимеризации ВП с СТ в присутствии ФБН и без него, несколько отличаются друг от друга (рис. 1, б). В частности, при наличии в системе ФБН наблюдается еще большее обогащение сополимера стиролом.

Результаты определения относительных активностей мономеров указанными выше методами приведены в табл. 1. Как видно из представленных данных, относительные активности мономеров, рассчитанные по двум методикам, достаточно хорошо коррелируют между собой, а также с известными литературными данными [20, 21]. Некоторые различия в значениях относительных активностей, определенных вышеописанными методами, можно объяснить тем, что в методе Келена-Тюдеша учитывается изменение состава мономерной смеси с увеличением степени превращения, а состав полученного сополимера считается как средний при возрастании конверсии от нуля до конечного значения. В методе подогнанной кривой сополимер рассматривается как полученный исключительно при начальных концентрациях мономера.

Полученные значения относительных активностей мономеров и зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси свидетельствуют о том, что введение ФБН не влияет на активность мономеров при сополимеризации ВП с ММА. В случае сополимеризации ВП со стиролом в присутствии ФБН наблюдается незначительное возрастание активности стирола по сравнению с «холостым» опытом.

Особенности влияния ФБН на кинетические закономерности сополимеризации ВП с ММА и СТ, а также на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых сополимеров были исследованы для мольного соотношения мономеров 50:50 и 80:20 соответственно.

Установлено, что ФБН оказывает активное влияние на кинетику сополимеризации ВП с ММА и СТ в массе, инициированной ДАК при 60 и 80°C соответственно. На рис. 2 приведены дифференциальные кинетические кривые сополимеризации в присутствии нитрона при указанных температурах. Полученные данные свидетельствуют о том, что при введении в систему ФБН в количестве, соизмеримом с концентрацией инициатора, имеет место заметное уменьшение гель-эффекта (рис. 2). В то же время, как следует из интегральных кинетических кривых, приведенных на рис. 3, введение нитрона в различных количествах также приводит к значительному уменьшению общей скорости полимеризации и предельной конверсии.

Так, при сополимеризации ВП с ММА и СТ без добавок ФБН зависимость конверсии от времени имеет характерный для полимеризации с гель-эффектом S-образный вид, а в присутствии ФБН увеличение конверсии со временем происходит более равномерно, без резких скачков, связанных с автоускорением (рис. 3).

С целью дополнительной оценки кинетических параметров полимеризации на малых конверсиях был проведен анализ начальных участков кинетических кривых дилатометрическим методом. Установлено, что ФБН практически не влияет на начальную скорость гомополимеризации ММА и СТ, но в его присутствии значительно (на два порядка) уменьшается

Таблица 1

Константы сополимеризации ВП-ММА (60°C) и ВП-СТ (80°C)
Инициатор – ДАК, 0,8 мол%

Метод определения	Содержание ФБН, мол%			
	0.0		0.1	
	r_1	r_2	r_1	r_2
ВП (1)-ММА (2)				
Келена-Тюдеша	0.001±0.01	4.32±0.43	0.001±0.01	4.34±0.48
Подогнанной кривой	0.04±0.02	4.60±0.45	0.02±0.02	4.14±0.40
ВП (1)-СТ (2)				
Келена-Тюдеша	0.08±0.03	12.3±1.3	0.07±0.02	16.7±1.7
Подогнанной кривой	0.17±0.05	10.2±1.2	0.13±0.04	14.2±1.4

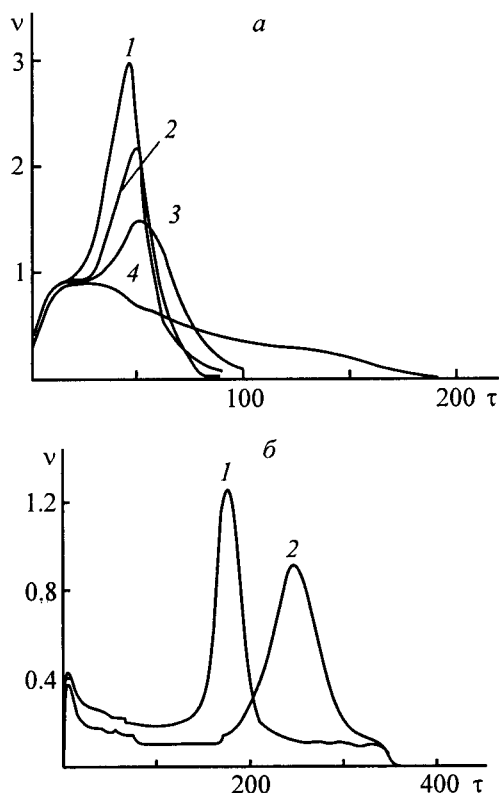


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации ВП с ММА (а) и СТ (б) в присутствии ФБН при 60 (а) и 80°C (б).

v – скорость полимеризации ($\% \cdot \text{мин}^{-1}$), τ – время полимеризации (мин).

Концентрация ФБН (мол%): а) 1 – 0, 2 – 0.01, 3 – 0.05, 4 – 0.10; б) 1 – 0, 2 – 0.05.

скорость гомополимеризации ВП по сравнению со скоростью в присутствии традиционного инициатора без добавок (табл. 2, опыты № 1–9). Кинетические данные, полученные из анализа начальных участков кривых сополимеризации ВП с ММА и СТ, свидетельствуют о том, что при введении в полимеризационную систему ФБН в различных концентрациях скорость так же, как и в случае гомополимеризации ММА и СТ, практически не изменяется по сравнению со скоростью сополимеризации, инициированной только ДАК (табл. 2, опыты № 10–15). Столь большое различие во влиянии ФБН на гомополимеризацию вышеуказанных мономеров и его сополимеризацию с ММА и СТ может быть обусловлено существенным различием активностей мономеров, а также разной акцептирующей способностью ФБН по отношению к образующимся вторичным (концевое звено ВП или СТ) и третичным (на конце звено ММА) радикалам роста [22]. Поскольку, как установлено выше, величины относительных активностей мономерных пар ВП–ММА и ВП–СТ различаются на несколько порядков, на первом этапе сополимеризации образуются макрорадикалы, обогащенные

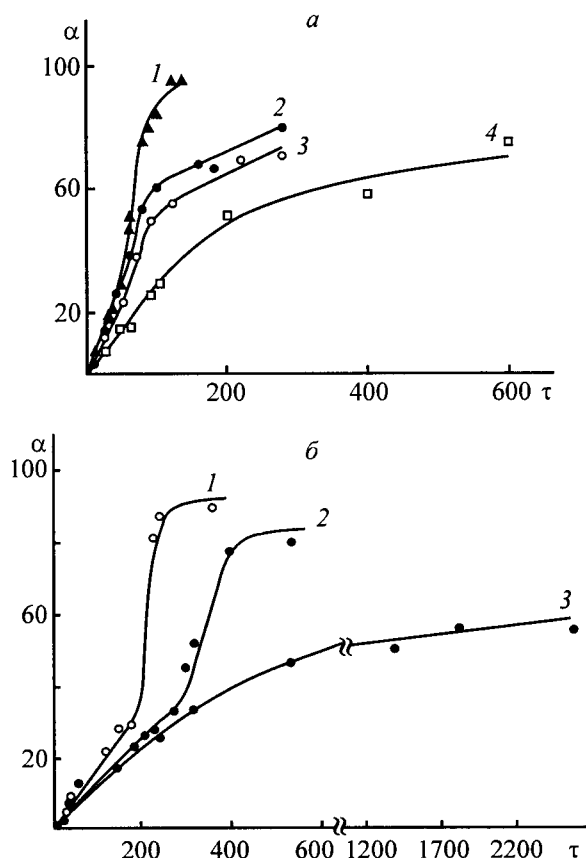


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые сополимеризации ВП с ММА (а) и СТ (б) в присутствии ФБН при 60 (а) и 80°C (б).

α – конверсия ($\%$), τ – время полимеризации (ч).

Концентрация ФБН (мол%): а) 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 1.0; б) 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.10.

более активным мономером (ММА и СТ). Соответственно, как и в случае гомополимеризации ММА и СТ, введение в систему ФБН сильно не влияет на начальную скорость сополимеризации.

Установлено, что ФБН как потенциальный источник стабильных радикалов способен эффективно регулировать не только кинетические параметры сополимеризации ВП с ММА и СТ, но и молекулярно-массовые характеристики (со)полимеров.

Показано, что в отличие от сополимеров, полученных в условиях обычной (неконтролируемой) радикальной полимеризации, для которых зависимость M от конверсии сопровождается четко выраженным скачком, соответствующим повышению характеристической вязкости в момент гель-эффекта, введение в полимеризующуюся систему ФБН приводит к линейному росту характеристической вязкости сополимеров ВП–ММА и ВП–СТ с увеличением конверсии (рис. 4). В случае сополимеров ВП и ММА, синтезированных в присутствии избытка ФБН (1.0 мол%), характеристическая вязкость практически не изменя-

Таблица 2

Начальная скорость гомо- и сополимеризации ВП с ММА и СТ в присутствии ФБН
Инициатор – ДАК, 0.8 мол%

№ опыта	<i>T</i> , °С	Мономер	[ФБН], мол%	Период индукции, мин	$V \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
1	60	ВП	–	–	28.0
2			0.05	–	1.0
3			0.20	~25	0.2
4	50	ММА*	–	–	1.2
5			0.10	–	1.1
6			0.80	~6–9	0.8
7	60	СТ	–	–	1.6
8			0.08	–	1.5
9			0.80	~20	0.6
10	60	ВП–ММА	–	–	11.0
11			0.10	–	10.0
12			0.20	–	9.9
13	60	ВП–СТ	–	–	0.7
14			0.10	–	0.6
15			0.20	–	0.6

* Концентрация ДАК 0.1 мол%.

ется с конверсией и остается постоянной на протяжении всего процесса (рис. 4, *a*, кривая 3).

По данным исследования ГПХ сополимеров установлено, что кривые ММР образцов, синтезируемых в присутствии ФБН, являются унимодальными в отличие от сополимеров, синтезируемых в присутствии ДАК без ФБН (рис. 5, *a*, *b*), с увеличением продолжительности полимеризации максимумы кривых ММР последовательно сдвигаются в область более высоких ММ. Полученные данные указывают на то, что сополимеризация сопровождается непрерывным повышением M_n сополимера с увеличением степени превращения мономера. Коэффициенты полидисперсности сополимеров несколько возрастают с повышением конверсии, но при этом остаются значительно меньше коэффициентов полидисперсности сополимеров, синтезируемых в присутствии ДАК без добавок ФБН (табл. 3).

Поскольку выбранные пары мономеров существенно различаются по активностям, можно предположить, что в конце сополимеризации, когда практически полностью исчерпаются активные мономеры (ММА и СТ), возможно накапливание в системе гомополимера ВП, что приводит к уширению ММР и росту коэффициента полидисперсности на глубоких степенях превращения.

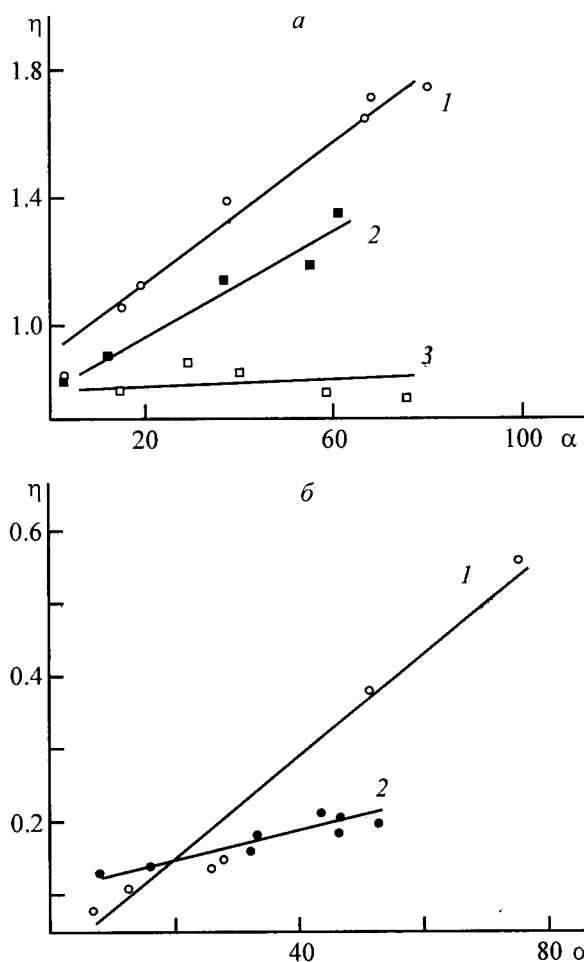


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости η (дл·г⁻¹) сополимеров ВП с ММА (*a*) и СТ (*b*) от конверсии α (%). Инициатор – ДАК, 0.8 мол%; температура синтеза образцов 60 (*a*) и 80°С (*b*). Концентрация ФБН (мол%): *a*) 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 1.0; *b*) 1 – 0.05, 2 – 0.10.

С целью количественного определения содержания ПВП в сополимерах было проведено выделение ПВП дистиллированной водой и оценены молекулярно-массовые параметры отмытых сополимеров (табл. 4). Как видно из полученных результатов, образцы, синтезированные в присутствии традиционного инициатора ДАК, на глубоких степенях превращения содержат достаточное количество ПВП. Данный факт логично объясняет возникновение второй моды в сополимерах на глубоких степенях превращения (рис. 5, *a*, *b*), которая не наблюдается у отмытых образцов. Сополимеры, синтезируемые в присутствии ФБН, практически не содержат ПВП. Это свидетельствует о том, что введение в систему ФБН позволяет получать сополимеры, не содержащие примеси гомополимера ВП.

Методом ИК спектроскопии был изучен состав сополимеров на различных степенях превращения

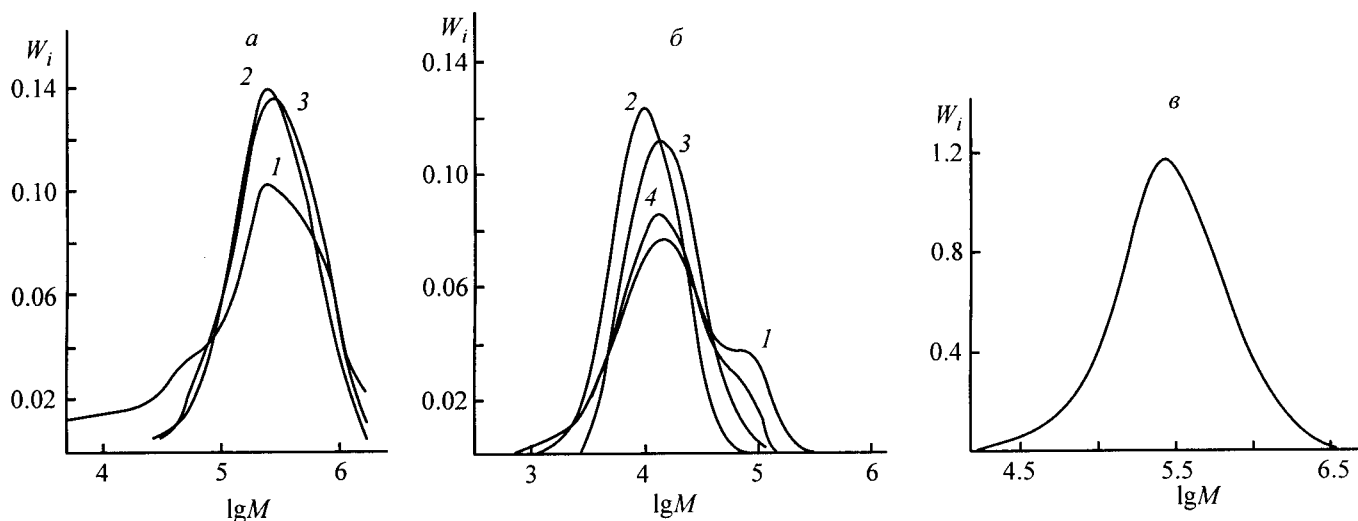


Рис. 5. Кривые ММР образцов сополимеров ВП с ММА (а) и СТ (б), полученных в присутствии ФБН, различной степени конверсии, а также образца блок-сополимера ПВП-σ-ПСТ, синтезированного при 80°C (в).

Инициатор – ДАК, 0.8 мол% (а, б); температура синтеза образцов 60 (а) и 80°C (б).

W_i – массовая доля фракции, $\lg M$ – логарифм молекулярной массы.

а) Концентрация ФБН (мол%): 1 – 0; 2, 3 – 0.1.

Конверсия (%): 1 – 95, 2 – 3, 3 – 80.

б) Концентрация ФБН (мол%): 1 – 0, 2–4 – 0.05.

Конверсия (%): 1 – 91, 2 – 7, 3 – 52, 4 – 76.

в) Конверсия 22%.

(табл. 5). Установлено, что при соотношении мономеров ВП:ММА в исходной смеси 50:50 мол% состав сополимера изменяется с увеличением конверсии.

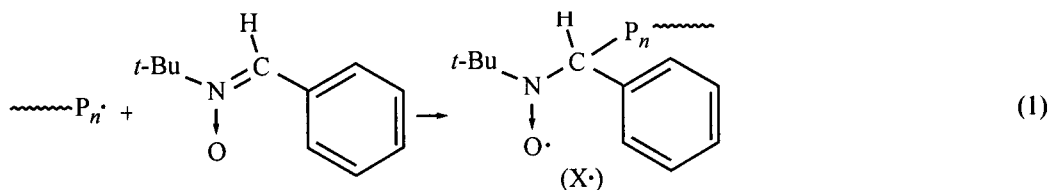
Анализ полученных данных (табл. 5) свидетельствует о том, что образующийся полимер на начальных степенях превращения обогащен звеньями ММА по сравнению с исходной смесью мономеров. Однако с ростом степени превращения средний состав образующегося полимера изменяется и наблюдается увеличение содержания звеньев ВП в нем. Следует отметить, что данная зависимость наблюдается для сополимеров, полученных как в присутствии ФБН, так и без него.

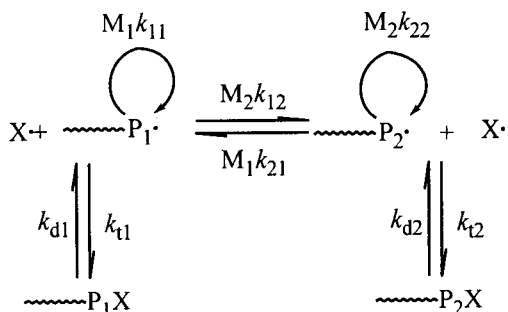
Аналогичная тенденция наблюдается и при исследовании зависимости состава сополимера ВП со стиролом от конверсии (табл. 5).

Как известно [3–5], ФБН является эффективным агентом контролируемой полимеризации СТ и ряда других мономеров. С целью доказательства реализации «псевдоживого» механизма при сополимеризации

ВП с ММА и СТ в присутствии ФБН был осуществлен синтез блок-сополимеров ПВП-σ-ПС и ПС-σ-ПВП. В качестве макроинициаторов блок-сополимеризации использовали ПВП, полученный путем контролируемой полимеризации в присутствии 0.2 мол% ФБН и 0.8 мол% ДАК при 60°C и ПС, синтезированный при 70°C в присутствии 0.8 мол% ФБН и 0.8 мол% ДАК. Чтобы количественно определить долю гомополимеров, провели их фракционирование методом последовательной селективной экстракции, основные результаты представлены в табл. 6. Из данных ГПХ продукта полимеризации видно, что ММР блок-сополимера ПВП-σ-ПС является унимодалным (рис. 5, в).

На основании полученных результатов логично допустить, что, как и в случае других виниловых мономеров [3–5], снижение гель-эффекта обусловлено образованием в системе стабильных нитроксильных радикалов X^\cdot [уравнение (1)] и их последующим участием в стадии роста цепи:





где M_1, M_2 – соответственно молекулы мономеров; $X \cdot$ – нитроксильный радикал; $P \cdot$ – растущий радикал; k_{d1} и k_{d2} – константы скорости диссоциации аддуктов P_1X и P_2X соответственно; k_{t1} и k_{t2} – константы скорости рекомбинации нитроксильного радикала $X \cdot$ и макрорадикалов $P_1 \cdot$ и $P_2 \cdot$ соответственно; k_{11}, k_{22}, k_{12} и k_{21} – константы скорости роста цепи (присоединения макрорадикала к соответствующему мономеру).

Таблица 3

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров ВП-ММА* и ВП-СТ**, синтезированных при 60 и 80°C соответственно

Концентрация ФБН, мол%	Конверсия α , %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ВП-ММА				
–	80	138	597	4.3
0.1	3	134	236	1.8
	25	148	252	1.7
	80	193	353	1.8
0.2	3	92	168	1.8
	74	149	301	2.0
1	7	70	119	1.7
	75	72	145	2.0
ВП-СТ				
–	91	10	29	2.9
0.05	7	7	11	1.6
	33	8	15	1.9
	52	9	16	1.8
	76	10	21	2.1
	0.1	8	5	8
	17	5	9	1.8
	33	6	10	1.7
	47	7	12	1.7

* ММ сополимеров рассчитаны с использованием констант K и α для ПММА.

** ММ сополимеров рассчитаны с использованием констант K и α для ПСТ.

Реиницирование в результате равновесной реакции (2) приводит к осуществлению механизма обратимо-

Таблица 4

Результаты исследования молекулярно-массовых характеристик сополимеров ВП-ММА и ВП-СТ, синтезированных при 60 и 80°C соответственно, до и после отмывания ПВП

Концентрация ФБН, мол%	Конверсия α , %	Доля отмываемого ПВП, мас%	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ВП-ММА				
–	80	36	138	4.3
0.2	69	5	184*	3.1*
			151	2.0
			102*	1.8*
ВП-СТ				
–	68	48	–	–
	91	50	10	2.9
0.05	76	49	7*	2.2*
			10	2.1
			8*	1.9*
0.1	47	Отсутствие	7	1.7
			7*	1.7*

* Молекулярно-массовые характеристики отмываемых сополимеров.

го ингибирования. В пользу возможности осуществления процесса реиницирования [реакция (2)] также свидетельствуют данные о синтезе на указанных системах блок-сополимеров ВП со стиролом.

На основании полученных результатов можно утверждать, что выбранные пары мономеров ВП-ММА и особенно ВП-СТ являются примерами систем, склонных к затухающей сополимеризации в присутствии нитроксидов. При этом по ходу процесса неизбежно

Таблица 5

Состав сополимеров ВП-ММА* и ВП-СТ** при различной конверсии

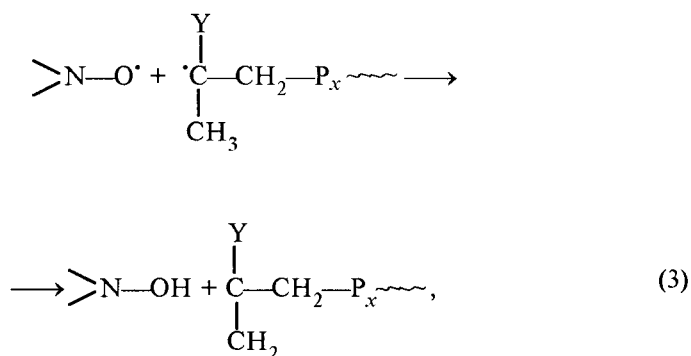
Концентрация ФБН, мол%	Конверсия, %	Содержание ВП, мол%	Содержание второго мономера, мол%
ВП-ММА			
0	4	15±2	85±9
	19	18±2	82±8
	28	18±2	82±8
	51	21±2	79±8
	96	44±4	56±6
0.1	3	16±2	84±8
	14	16±2	84±8
	25	16±2	84±8
	51	20±2	80±8
	80	25±3	75±8
1	15	17±2	83±8
	33	19±2	81±8
	41	18±2	82±8
	64	23±2	77±8
ВП-СТ			
0	9	30±3	70±7
	29	48±5	52±5
	42	66±7	34±3
	90	83±8	17±2
0.05	7	23±2	77±8
	33	53±5	47±5
	52	75±7	25±3
	76	84±8	16±2
0.1	8	23±2	77±8
	17	26±3	74±7
	26	40±4	60±6
	33	46±5	54±5
	47	63±6	37±4

* Мольное соотношение мономеров в исходной смеси 50:50; температура синтеза 60°C.

** Мольное соотношение мономеров в исходной смеси 80:20; температура синтеза 80°C.

накапливаются менее склонные к диссоциации аддукты P_2-X , имеющие на конце полимерного макро-радикала звено ВП. Активными в процессе полимеризации остаются склонные к обратимой рекомбинации-диссоциации макро-радикалы, содержащие на конце звенья ММА либо СТ. Присоединение активных мономеров ведет к сохранению активности, а при присоединении молекулы ВП повышается вероятность перехода цепи в спящее состояние, что способствует замедлению ее роста. Таким образом, быстрее растут те цепи, на конце которых постоянно находится звено ММА или СТ. Это и приводит к повышению содержания активных мономеров в сополимере и позволяет синтезировать градиентные сополимеры, у которых состав изменяется от одного конца макромолекулы к другому.

Не исключено, что стабильные нитроксильные радикалы, образующиеся в системе, могут взаимодействовать с макро-радикалами роста не только по реакции рекомбинации, но и в случае ММА по реакции диспропорционирования:



где Y - функциональная группа.

В результате протекания реакции (3) возможно регулирование кинетических параметров сополимеризации. Однако в данном случае в системе образуется «мертвый» полимер, что приводит к соответствующим отклонениям от идеального псевдоживого механизма полимеризации и, в частности, росту полидисперсности.

Таблица 6

Результаты исследования пост-полимеризации в системах СТ+ПВП (80°C) и ВП+ПСТ (70°C)

Макроинициатор	τ , ч	T, °C	Конверсия %	Содержание в продукте полимеризации, %			Характеристики блок-сополимера	
				ПСТ	ПВП	блок-сополимера	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ПВП	25	80	22	26	45	29	221	2.1
ПСТ	68	70	13	32	Отсутствует	68	-	-

Выводы

1. Установлено, что С-фенил-N-трет-бутилнитрон как потенциальный источник стабильных радикалов принимает непосредственное участие в стадии роста при сополимеризации N-винилпирролидона с метилметакрилатом и стиролом, оказывая активное влияние как на начальную скорость, так и на общий характер кинетики процессов, уменьшая скорость на стадии автоускорения.

2. Показано, что добавки С-фенил-N-трет-бутилнитрона регулируют молекулярно-массовые характеристики макромолекул и дают возможность синтезировать в мягком температурном режиме (60–80°C) низкомолекулярные сополимеры на основе N-винилпирролидона, наиболее востребованные медицинской промышленностью.

3. Выявлено, что С-фенил-N-трет-бутилнитрон не оказывает влияния на состав сополимеров N-винилпирролидона с метилметакрилатом и стиролом в исследуемых условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-32688) и ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития и техники» (грант № 02.442.11.7285).

Список литературы

- [1] Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970. 150 с.
- [2] Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252 с.
- [3] Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Колякина Е.В. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634–638.
- [4] Detrembleur C., Sciannamea V., Koulic S. et al. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. N 19. P. 7214–7233.
- [5] Заремский М.Ю., Орлова А.П., Гарина Е.С. и др. // *Высокомолекуляр. соединения*. 2003. Т. 45А. № 6. С. 871–882.
- [6] Emmons W.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. V. 79. N 21. P. 5739–5754.
- [7] Синтезы органических препаратов. Т.4 / Под ред. Б.А.Казанского. М.: ИЛ, 1953. 245 с.
- [8] Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. 520 с.
- [9] Энциклопедия полимеров. Т.1 / Под ред. В.А. Каргина. М.: Сов. энциклопедия, 1972. С. 932.
- [10] Емельянов Д.Н., Панова Г.Д., Рябов А.В. Практикум по методам исследования высокомолекулярных соединений. Горький: Изд-во Горьков. гос. ун-та, 1963. 89 с.
- [11] Арулин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьков. гос. ун-та, 1970. Вып. 2. С. 74–77.
- [12] Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В. // *ЖФХ*. 1999. Т. 73. № 5. С. 800–805.
- [13] Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика углеводородных полимеров: Автореф. докт. дис. Н.Новгород, 2002. 52 с.
- [14] Рафигов С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963. 357 с.
- [15] Бельский Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 344 с.
- [16] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
- [17] Kelen T., Tudos F. // *J. Polym. Sci.* 1977. V. 15. P. 3047–3074.
- [18] Беганцова Ю.Е., Мальшиев А.С., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. // *Высокомолекуляр. соединения*. 2002. Т. 44А. № 4. С. 560–566.
- [19] Шостаковский М.Ф., Хомутов А.М., Сидельковская Ф.П. // *Изв. АН СССР. ОХН*. 1961. С. 2222–2225.
- [20] Bork J.F., Coleman L.E. // *J. Polym. Sci.* 1960. V. 43. P. 418–421.
- [21] Хэм Д. Соплимеризация / Под ред. В.А.Кабанова. М.: Химия, 1971. 616 с.
- [22] Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984. 188 с.