

Блок- и постполимеризация на основе высокомолекулярных аддуктов 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта (III)

Гусев С.И., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д.

аспирант

*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
chemicallife@yandex.ru*

Характерная особенность полимеризации в режиме живых цепей связана с тем, что выделенный на любой конверсии полимер может инициировать полимеризацию новой порции мономера, т.е. являться макроинициатором. Существенным недостатком использования нитроксильных радикалов является то, что "псевдоживая" полимеризация реализуется лишь для стирола и его производных, а полученные макроинициаторы способны к возобновлению полимеризации аналогичного (со) мономера. Использование нитроксильных радикалов, образующихся непосредственно в процессе синтеза макромолекул (*in situ*), позволяет существенно расширить круг виниловых мономеров, полимеризующихся по псевдоживому механизму. В работе [1] показано, что полимеризация стирола и (мет)акрилатов в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта (III) (ННК), способного генерировать стабильные нитроксильные радикалы *in situ*, протекает в режиме живых цепей. Целью данной работы явилось изучение возможности реализации блок-сополимеризации путем введения в (со) мономер высокомолекулярного аддукта, содержащего ННК.

С целью проверки применимости полистирола (ПС), полученного в присутствии ННК как макроинициатора была проведена пост-полимеризация. К ПС, синтезированному при 120°C ($[ННК] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л), добавляли новую порцию мономера и проводили полимеризацию при той же температуре. Концентрация "активного" ПС в стироле составляла 4.12 мас.%. На кривых молекулярно-массового распределения полученных образцов, наблюдается смещение моды ПС в сторону увеличения молекулярных масс. Введение 4.12 мас.% активного ПС в метилметакрилат приводит к образованию блок-сополимера. Кривые гелехроматограмм ПС-ПММА имеют бимодальное распределение. С увеличением конверсии, интенсивность первой моды, соответствующей исходному полимеру закономерно убывает, тогда как интенсивность второй высокомолекулярной моды возрастает. Эти изменения согласуются с предположением о том, что вторичная полимеризация в данном случае обусловлена главным образом блок-сополимеризацией, а наличие звеньев стирола в высокомолекулярной фракции, зафиксированное УФ детектором, указывает на образование блок-сополимера. О протекании блок-сополимеризации по механизму обратимого ингибирования свидетельствует также линейный рост молекулярной массы синтезированного блок-сополимера с конверсией.

Литература

1. Гусев С.И., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта (III) // Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конференции "Наука о полимерах 21-му веку", 29 января – 2 февраля 2007 г., Москва, С. 110.