

Контролируемый синтез полимеров в блоке и эмульсии в присутствии нитроксильных радикалов и их источников

Лазарев М.А.

аспирант

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
lazarev@ichem.unn.ru

В конце XX начале XXI века в синтетической химии полимеров появилось и активно развивается новое направление – контролируемая/"живая" радикальная полимеризация (КРП). Применение этого подхода расширяет возможности не только в синтезе традиционных полимеров, но также позволяет получать различные макромолекулярные структуры, такие как привитые и блок-сополимеры, сверхразветвленные полимеры и пр. Таким образом, открывает возможность макромолекулярного дизайна в целом.

Макромолекулярные нитроксильные радикалы, образующиеся из спиновой ловушки и полимерных радикалов, позволяют проводить процесс КРП при значительно более низких температурах 50-100°C [1], чем низкомолекулярные нитроксилы – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил [2] (120-140°C).

В нашей работе для блочной и эмульсионной полимеризации были использованы, как уже апробированные агенты КРП (нитроны и нитрозосоединения), так и изучены новые нитроксильные радикалы и их источники – производные имидазола. Так нами были использованы 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил (N1), 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксил (N2), 2,2,4,5,5-пентаметил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил (N3), 2,2,5-триметил-4,5-дифенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил (N4), 1,2,2,4,5,5-гексаметил-2,5-дигидроимидазол-1-оксид (N5), 2,2-диметил-5-фенил-4Н-имидазол-3-оксид (N6). Как видно из приведенных химических формул N1-N4 являются нитроксильными радикалами и N2, N5, N6 – циклическими нитронами.

Установлено, что нитроксильные радикалы N1-N4 проявляют себя как агенты КРП стирола в блоке лишь при 100-130°C. При более низких температурах полимеризация ингибируется. Нитроны N5 и N6 способны участвовать в процессе полимеризации, в том числе, при более низких температурах, однако вне зависимости от температуры значения полидисперсности полимеров, полученных в их присутствии, слишком высоки для "живой" полимеризации 2.0-4.0 и выше, чем в случае нециклических нитронов [1]. Соединение N2 представляет собой и нитрон, и нитроксил одновременно. Так как скорость присоединения радикала к нитроксилу выше, чем к нитронной группе, то закономерности полимеризации в присутствии N2 ближе к таким в присутствии нитроксидов, чем нитронов.

Для эмульсионной полимеризации стирола были применены SфенилN-третбутилнитрон, 2-метил-2-нитрозопропан (МНП) и нитрозодурол. Установлено, что нитрон является более эффективной регулирующей добавкой. В случае МНП вне зависимости от температуры и концентрации вплоть до 1 мол% наблюдается многомодальная зависимость молекулярно-массового распределения (ММР), что говорит о нескольких механизмах обрыва цепи. В присутствии двух других регуляторов кривые ММР унимодальны.

Полимеры, полученные с использованием предложенных регуляторов роста цепи по механизму КРП, были использованы как макроинициаторы для получения блок-сополимеров с метилметакрилатом и акрилонитрилом. Установлено, что основным продуктом является блок-сополимер, а гомополимеры присутствуют в незначительном количестве.

1. Гришин Д. Ф. и др // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41-А. № 4. С. 609-614.
2. Georges M. K. et al. // Macromolecules 1993. V. 26. N 11. P. 2987-2988.