

УДК 665.7.038

НОВЫЕ ИНИФЕРТЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАЛКИЛАКРИЛАТОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

Ф.А.Насиров, С.Р.Рафиева, А.М.Асланбейли, М.Х.Мамедов,
А.М.Тагиева, Р.Ф.Фарзалиев, Н.Ф.Джанибеков

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева,
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30, e-mail: jnazil@mail.ru; j.nazil@yahoo.com

Разработаны новые инифертеры – регуляторы роста полимерной цепи на базе алкиларилксантогенатов, с целью получения поли-2-этилгексилакрилатов с заданной молекулярной массой (ММ) и узким молекулярно-массовым распределением (ММР). С использованием этих инифертеров методом RAFT-полимеризации удастся получить поли-2-этилгексилакрилаты с ММ от 20 до 70 тыс. и ММР – от 1.12 до 1.29.

Ключевые слова: полимеризация, инифертеры, алкиларилксантогенаты, RAFT-полимеризация, “живая” радикальная полимеризация.

Контролируемый синтез полимеров с заданной молекулярной массой (ММ) и узким молекулярно-массовым распределением (ММР) является приоритетным направлением современной химии.

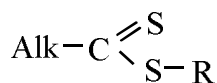
Для этой цели используется «живая» ионная полимеризация. Однако этим способом невозможно четко контролировать ММ полимера, и, вследствие чего, полученные полимеры получают в широком ММР. Для регулирования ММ и получения полимеров с узким ММР в последние годы широко используются инифертеры - регуляторы полимерной цепи, проводящие процесс полимеризации

с обратимой передачей цепи (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer - RAFT) [1-5].

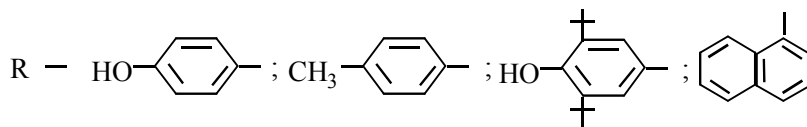
В качестве инифертера используют азотсодержащие соединения, в частности фенилазотрифенилметан, алкилдитиокарбонаты и т.д. [6,7].

С целью расширения ассортиментов инифертеров нами были разработаны алкиларилксантогенаты для получения 2-этилгексилакрилата с регулируемой ММ и узким ММР.

Для этой цели нами были синтезированы S-алкиларилксантогенаты, формулы:



Alk = $-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$



Характеристики S-алкиларилксантогенатов представлены в таблице 1.

Синтезированные инифертеры были исследованы в процессе получения 2-этилгексилакрилата (ЭГА).

Полимеризацию ЭГА проводили с применением различных инициаторов (I)

(ПБ, ДАК, Гипериз, ТБПЭГ, ДТБП, ДМВН) и агентов передачи цепей (АПЦ) для RAFT-полимеризации (RAFT-1 – RAFT-10) в присутствии разных растворителей (толуол, бензол, о-ксилол, п-ксилол) и без них (в массе).

Таблица 1. Характеристика синтезированных соединений

№	Химическая формула	Название	Выход, %	Т _{пл.} , °С	ММ	Содержание S, %		Обозначение
						Найд.	Расч.	
1		S-этил-4-гидроксифенилксантогенат	96.18	151-153	214	33.02	29.91	RAFT-4
2		S-бутил-4-метилфенилксантогенат	92.87	168-170	240	26.13	26.7	RAFT-5
3		S-бутил-4-гидроксифенилксантогенат	96.14	135-137	244	26.51	26.23	RAFT-6
4		S-этил-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенилксантогенат	96.37	145-150	326	19.31	19.61	RAFT-7
5		S-бутил-3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенилксантогенат	95.48	141-143	354	19.21	18.08	RAFT-8
6		S-бутил-нафталинксантогенат	97.9	171-173	276	22.89	23.19	RAFT-9
7		S-бутил-бензоилкарбоксихсантогенат	95.14	121-124	270	24.11	23.70	RAFT-10

RAFT-полимеризацию проводили при условиях: $[M]_0 = 4.0$ моль/л; $[I]_0 = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[RAFT]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $T = 80^\circ\text{C}$ мин; $\tau = 360$ мин. Полученные результаты сведены в табл.2.

Как видно из табл.2, все применяемые RAFT-агенты проявили себя как

эффективные агенты передачи цепи для RAFT-полимеризации и в результате получены гомополимеры с выходом 85-97% масс., молекулярными массами M_n и ММР в интервале 55-68 тыс. и 1.12-1.64, соответственно.

Таблица 2. Результаты гомополимеризации ЭГА с использованием RAFT-агентов. Условия полимеризации: $[M]_0=4,0$ моль/л; $[I]_0=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[RAFT]_0=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $T=80^\circ\text{C}$; $\tau=360$ мин.

№	Инициатор	RAFT	Растворитель	Выход, %	$M_w \cdot 10^3$	$M_n \cdot 10^3$	M_w/M_n
1	ПБ	RAFT-4	Толуол	93	81	63	1.28
2	Гипериз	RAFT-5	Бензол	92	88	68	1.12
3	ДАК	RAFT-7	о-ксилол	97	76	68	1.29
4	ТБПЭГ	RAFT-8	п-Ксилол	89	85	60	1.42
5*	ДТБП	RAFT-9	-	87	84	55	1.52
6*	ДМВН	RAFT-10	-	85	103	63	1.64
7**	ДАК	-	-	95	295	70	4.22

Примечание: *процесс проводили без применения растворителя (в массе)
**процесс проводили без применения инициатора

При классической радикальной гомополимеризации без применения RAFT-агента образуются полимеры с выходом 95%, ММ - $M_n=70$ тыс. и ММР – 4.22.

Низкие значения ММР при применении RAFT-агентов указывают на осуществление реакции RAFT-полимеризации по механизму “живых” цепей.

Было изучено влияние различных факторов - концентрации инициатора $[RAFT]_0$, температуры, времени, соотношения компонентов на выход, молекулярную массу (M_n) и на молекулярно-массовое распределение (ММР) поли-2-этилгексилакрилата (ПЭГА).

В качестве примера приведены результаты исследований с применением инициатора RAFT-3.

Влияние соотношения $[RAFT-3]_0/[ДАК]_0$

В этом случае $[ДАК]_0=1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а $[ЭГА]_0/[ДАК]_0=const$. Как видно из рис. 1,

с увеличением концентрации $[RAFT-3]_0$ снижается M_n полимера. При соотношениях $[RAFT-3]_0/[ДАК]_0$ 5.0; 10.0 и 15.0 значение M_n линейно увеличивается в зависимости от конверсии мономера и приближается к значениям $M_{n(теор.)}$. Линейная зависимость M_n от конверсии мономера указывает на стабильность концентрации активных центров и отсутствие реакции обрыва цепи, что хорошо согласуется с механизмом “живой” радикальной полимеризации. При $[RAFT-3]_0/[ДАК]_0=1.5$ не удается контролировать M_n . При высокой конверсии (>60%) значение M_n оказывается намного ниже, чем $M_{n(теор.)}$, что указывает на большее число активных реагирующих цепей, что было предсказано. Другим объяснением факта различия в значениях M_n и $M_{n(теор.)}$ ПЭГА может служить наличие необратимого обрыва цепи (или же диспропорционирования).

Как видно из рис.2, повышение соотношения $[\text{RAFT-3}]_0/[\text{ДАК}]_0$ также оказывает влияние и на ММР полимера. При значениях $[\text{RAFT-3}]_0/[\text{ДАК}]_0$, равных 5.0; 10.0 и 15.0 ММР полимера уменьшается, что также хорошо согласуется с механизмом контролируемой

полимеризации. Но, при значении $[\text{RAFT-3}]_0/[\text{ДАК}]_0=1.5$ после конверсии 60% обнаруживается увеличение ММР, которое указывает на протекание реакции необратимого обрыва цепи полимера, и имеет место обычная радикальная полимеризация.

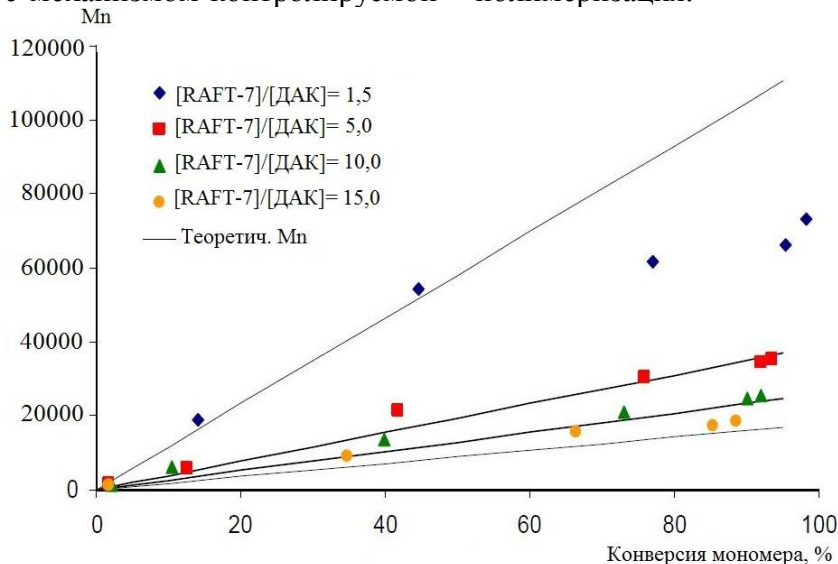


Рис.1. Зависимость M_n полибутилакрилата от конверсии.

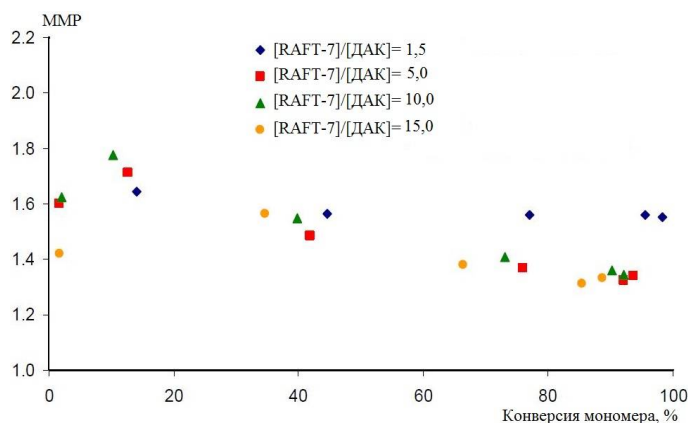


Рис.2. Зависимость ММР полибутилакрилата от конверсии.

Из результатов этих экспериментов можно заключить, что:

- M_n ПЭГА уменьшается с увеличением концентрации $[\text{RAFT-3}]_0$;

- Оптимальным значением соотношения $[\text{RAFT-3}]_0/[\text{ДАК}]_0$ является 10.0:1, при котором значение M_n оказывается близким к $M_{n(\text{теор.})}$.

Влияние соотношения $[\text{ЭГА}]_0/[\text{RAFT-3}]_0$

Для изучения влияния этого параметра полимеризация была проведена в условиях: $[\text{ДАК}]_0=1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{RAFT}]_0/[\text{ДАК}]_0=\text{const.}=5.0$; а $[\text{ЭГА}]_0/[\text{RAFT-3}]_0=300-680$. Как видно из рис.3, увеличение соотношения $[\text{ЭГА}]_0/[\text{RAFT-3}]_0$ от 300 до 680 приводит к линейному увеличению M_n от 36000 до 73300. ММР всех полученных полимеров оказывается ниже 1.5, что характеризует

процесс как контролируемая/”живая” полимеризация.

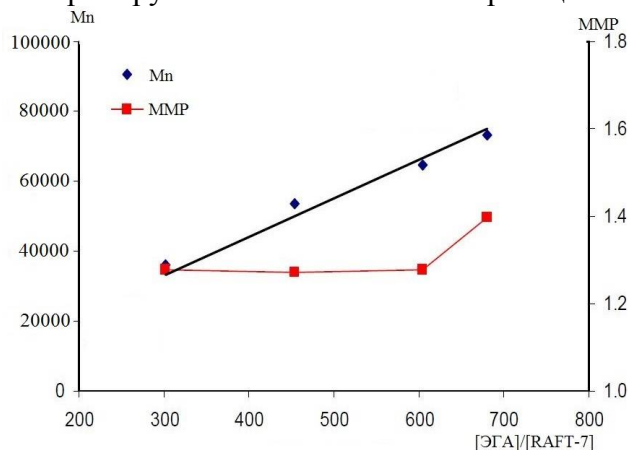


Рис.3. Зависимость M_n и MMP полимера от [ЭГА]₀/[RAFT-3]₀.

Удается контролировать изменение ММ полимера изменением соотношения [ЭГА]₀/[RAFT-3]₀. Рис.4 показывает, что значения M_n для всех полимеров оказываются близкими к M_{n(теор.)}.

[ЭГА]₀/[RAFT-3]₀ в указанном интервале приводит к некоторому снижению конверсии мономера (от 91% до 87% за 5 час.), что может свидетельствовать о протекании необратимого обрыва цепи с временем (Рис.5).

Увеличение соотношения

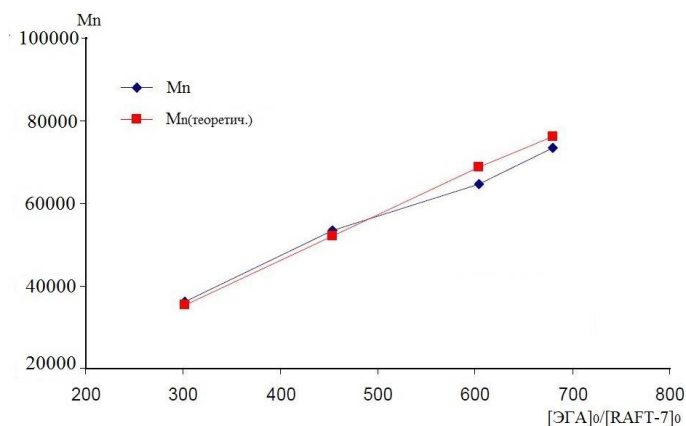


Рис.4. Контролирование ММ полимера изменением соотношения [ЭГА]₀/[RAFT-3]₀.

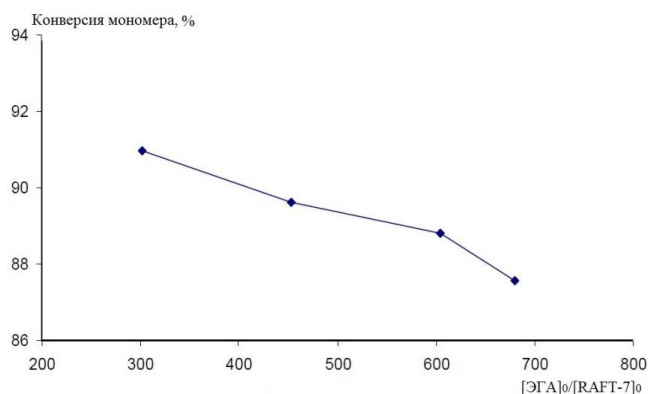


Рис.5. Зависимость конверсии мономера от [ЭГА]₀/[RAFT-3]₀ при τ=5 час.

Результаты этих экспериментов позволяют сделать заключение, что:

- Высокое начальное соотношение $[ЭГА]_0/[RAFT-3]_0$ приводит к получению высокой молекулярной массы, но конверсия полимера при этом оказывается ниже за тот же период времени;

- Уменьшение соотношения $[ЭГА]_0/[RAFT-3]_0$ приводит к некоторому улучшению контроля над молекулярной массой ПЭГА;

- Увеличение соотношения $[ЭГА]_0/[RAFT-3]_0$ не оказывает существенного влияния на значение ММР полимера.

Влияние температуры

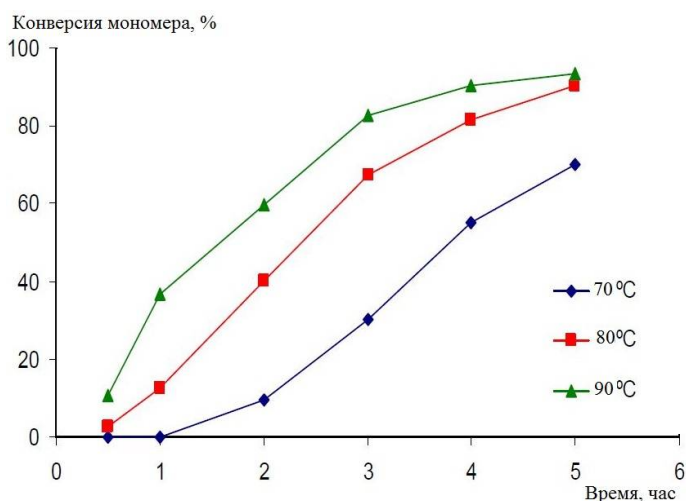


Рис.6. Кинетика полимеризации ЭГА при температурах 70, 80 и 90°C.

При 80 и 90°C 90%-ная конверсия достигается за 5 и 4 час. соответственно, что обусловлено высокими кинетическими параметрами.

В зависимости от температуры обнаруживается линейное увеличение значения M_n в зависимости от конверсии мономера (рис.7) — хорошее согласие с механизмом контролируемой/”живой” полимеризации. Из рис.7 видно, что период индукции, обнаруженный при 70°C, не оказывает существенное влияние на ММ полимера, которая увеличивается линейно в зависимости от конверсии мономера.

Как видно из рис. 8, при 70 и 80°C обнаруживается некоторое уменьшение значения ММР, что свидетельствует о протекании процесса RAFT-полимеризации

RAFT-полимеризация ЭГА была проведена при температурах 70, 80 и 90°C. Результаты экспериментов показаны на рис.6. При 70°C за 5 час. достигается только 70%-ная конверсия ЭГА. В этом случае обнаруживается период ингибирования, равный 1 часу, что может быть объяснено следующими причинами:

- Медленное образование радикального интермедиата из первоначального RAFT-агента;

- Медленное образование радикального интермедиата из полимерного RAFT-агента;

- Медленное реиницирование начального активного радикала (R^*).

ЭГА по контролируемому механизму. При 90°C с конверсией мономера ММР полимера снижается и достигает 1.41 при 80%-ной конверсии. Выше конверсии 80% ММР начинает увеличиваться, что может быть следствием протекания необратимого обрыва цепи полимера, когда концентрация мономера снижается в реакционной зоне.

Оптимальной температурой RAFT-полимеризации ЭГА также была выбрана 80°C, что исходит из следующий параметров:

- Быстрая кинетика при нужной конверсии мономера;

- Хороший контроль над процессом RAFT-полимеризации ЭГА, приводящий к низким значениям ММР;

- Строгая корреляция между M_n и $M_{n(теор.)}$.

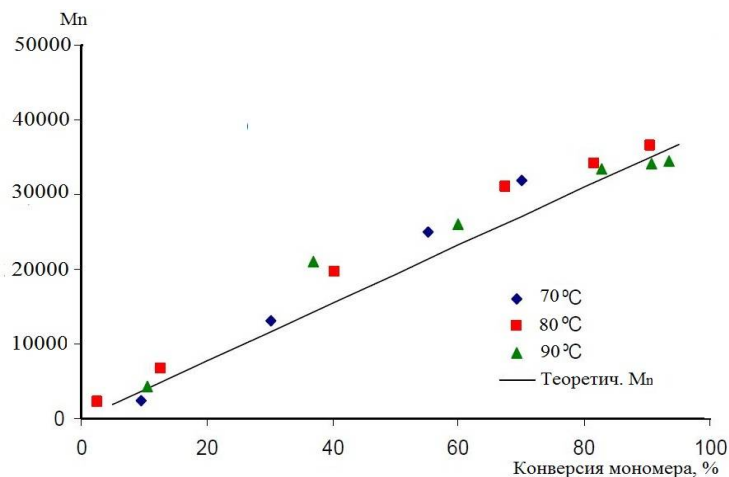


Рис.7. Зависимость ММ полимера от конверсии ЭГА при температурах 70, 80 и 90°C.

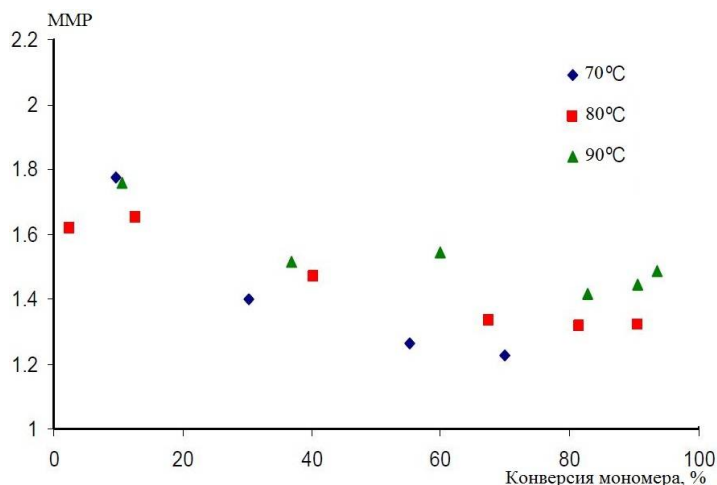


Рис.7. Зависимость ММР полимера от конверсии ЭГА при температурах 70, 80 и 90°C.

Обобщая выше отмеченное можно заключить, что подбирая концентрацию инициатора, температуру, время и соотношение компонентов можно синтезировать поли-2-этилгексилакрилаты с желаемой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением.

Полиакрилатеры с такими показателями являются высокоэффективными вязкостными присадками, одновременно улучшающие антидепрессорные и термомеханические свойства синтетических и минеральных промышленных масел.

REFERENCES

1. Matyaszerovski K., Mueller A.H.E. Naming of Controlled Living, Polymerization and «Living»

Polymerization. *Polym. Prepr., Am.Chem.Soc., Div. Polym. Chem.* 1997, 38(1), p.6-9.

2. Zune C., Jerome R. Anionic Polymerization of Metacryl Monomers: Characterization of the Propagating Species. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, 24(5), pp.631-644.
3. Baskaran D. Strategic Developments of Living Anionic polymerization of Alkyl(Meth)Acrylates. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, pp.521-581.
4. Zhang D., Ortiz C. Synthesis and Single Molecule Spectroscopy of Graft Copolymers. *Macromolecules*, 2004, 37(11), pp.4271-4282.
5. Robinson K.L., Khan M.A., de Paz Banez M.V., Wang X.S., Armes S.P. Controlled Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate by ATRP at Ambient Temperature. *Macromolecules*, 2001, 34 (10), pp.3155-3158.
6. Weaver J.V.M., Bannister I., Robinson K.L., Bories-Azeau X., Armes S.P., Smallridge M., McKenna P. Stimulus-Responsive Water-Soluble Polymers Based on 2-Hydroxyethyl Methacrylate. *Macromolecules*, 2004, 37 (7), pp.2395-2403.
7. Zhang D., Ortiz C. Synthesis and Single Molecule Force Spectroscopy of Graft Copolymers of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate-g-Ethylene Glycol). *Macromolecules*, 2004, 37 (11), pp.4271-4282.

NEW INIFERTERS FOR PRODUCING POLYALKYLACRYLATES WITH REGULATED MOLAR MASS

**F.A.Nasirov, S.R.Rafiyeva, A.M.Aslanbeyli, M.Kh.Mamedov,
R.F.Farzaliyev, A.M.Tagiyeva, N.F.Janibayov**

*Y.G.Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes, National Academy of Sciences of Azerbaijan
AZ 1025, Baku, Hodjaly Ave., 30, e-mail: jnazil@mail.ru; j.nazil@yahoo.com*

New iniferters have been developed on the basis of alkylarilxantogenates – regulators for growing polymer chains to obtain poly-2-ethylhexylacrylates with designated molar mass (MM) and molar mass distribution (MMD). By using these iniferters with RAFT-polymerization method there have been produced poly-2-ethylhexylacrylates with MM- from 20000 to 70000 and MMD- from 1.12 to 1.29.

Keywords: *polymerization, iniferters, alkylarilxantogenates, RAFT-polymerization*

TƏNZİMLƏNƏN MOLYAR KÜTLƏLİ POLİALKİLAKRİLATLARIN ALINMASI ÜÇÜN YENİ İNİFERTERLƏR

**F.Ə.Nəsirov, S.R.Rəfiyeva, A.M.Aslanbəyli, M.X.Məmmədov, A.M.Tağıyeva,
R.F.Fərzəliyev, N.F.Canibəyov**

*AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: jnazil@mail.ru; j.nazil@yahoo.com*

Verilən molyar kütlə (MK) və dar molekul kütlə paylaşması (MKP) olan poli-2-etilheksilakrilatların alınma məqsədi ilə alkilarilksantogenatların əsasında polimer zəncirini tənzimləyən yeni iniferterlər işlənmişdir. Bu iniferterlərin istifadəsindən RAFT-polimerləşmə üsulu ilə MK 20-70 min və MKP – 1.12-1.29 olan poli-2-etilheksilakrilatlar alınmışdır.

Açar sözlər: *polimerləşmə, iniferter, alkilarilksantogenat, RAFT-polimerləşmə.*

Поступила в редакцию 25.04.2016.