

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16936**

(13) **С1**

(46) **2013.04.30**

(51) МПК

C 08F 212/08 (2006.01)

C 08F 222/06 (2006.01)

C 08F 2/06 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С
МАЛЕИНЫМ АНГИДРИДОМ МЕТОДОМ КОНТРОЛИРУЕМОЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(21) Номер заявки: а 20110875

(22) 2011.06.20

(43) 2013.02.28

(71) Заявитель: Учреждение Белорусского государственного университета "Научно-исследовательский институт физико-химических проблем" (ВУ)

(72) Авторы: Шиман Дмитрий Иванович; Костюк Сергей Викторович; Гапоник Людмила Владимировна; Лесняк Владимир Павлович; Капуцкий Федор Николаевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение Белорусского государственного университета "Научно-исследовательский институт физико-химических проблем" (ВУ)

(56) ЧЕРНАЯ Н.В. и др. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. - Минск, 2003. - С. 107.

КОСТЮК С.В. и др. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. - Минск, 2008. - Вып. 3. - С. 201.

ЛЕСНЯК В.П. и др. Журнал прикладной химии. - 2007. - Т. 80. - Вып. 5. - С. 845-850.

RU 2209214 С2, 2003.

JP 60-206808 А, 1985.

CN 101580564 А, 2009.

(57)

Способ получения сополимеров стирола с малеиновым ангидридом методом контролируемой радикальной полимеризации, включающий сополимеризацию стирола с малеиновым ангидридом в среде органического растворителя в присутствии каталитической системы, **отличающийся** тем, что в качестве каталитической системы используют пероксид бензоила/ I_2 или 2,2'-азобис(изобутиронитрил)/ I_2 , а в качестве органического растворителя - толуол, диоксан или их смесь при объемном соотношении 1:1 и сополимеризацию проводят при температуре 75-85 °С.

Изобретение относится к области химии полимеров и касается способа синтеза сополимеров стирола с малеиновым ангидридом (МА) методом контролируемой радикальной полимеризации. Сополимеры стирола с малеиновым ангидридом являются важным коммерческим продуктом и используются в промышленности, например, для изготовления полимерного клея стиромаль-5 [1, стр. 107]. Эффективность стиромалья при проклейке в водно-волокнистой суспензии зависит от состава сополимера (содержание МА в сополимере) и молекулярной массы получаемого сополимера, которая должна находиться в пределах от 5000 до 10000.

BY 16936 C1 2013.04.30

Сополимеры стирола с малеиновым ангидридом получают в промышленности радикальной полимеризацией стирола и малеинового ангидрида в растворе циклогексанона при температуре 140-150 °С в присутствии 3 мас. % АИБН. Получают преимущественно альтернативные сополимеры с высоким содержанием МА и неконтролируемой молекулярной массой. Контролируемая радикальная полимеризация позволяет получать сополимеры с заданной молекулярной массой M_n 5000-11000, узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 1,8$), с заданным содержанием МА от 1,5 до 20 % мольн., с определенными концевыми группами, что является актуальным для синтеза новых полимерных материалов (блок-сополимеры, звездообразные полимеры, полимерные сетки и др.).

Известен способ получения сополимеров стирола с малеиновым ангидридом радикальной полимеризацией стирола и МА в растворе циклогексанона при температуре 140-150 °С в присутствии 3 мас. % (пороформ ЧХК-57) [1].

Недостатком данного способа является то, что процесс полимеризации проводят при температуре 140-150 °С в растворе циклогексанона и получают сополимеры с высоким содержанием МА и неконтролируемой молекулярной массой. Для ее регулирования дополнительно вводят в процесс триэтиламин.

Задача изобретения - упрощение технологии получения сополимеров стирола с малеиновым ангидридом с заданной молекулярной массой методом контролируемой радикальной полимеризации.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения сополимеров стирола с малеиновым ангидридом с заданной молекулярной массой методом контролируемой радикальной полимеризации, включающей сополимеризацию стирола с малеиновым ангидридом в среде органического растворителя в присутствии радикальных инициаторов, в качестве каталитической системы используют пероксид бензоила (ПБ) и 2,2'-азобис(изобутиронитрил) (АИБН) в присутствии I_2 , а в качестве органического растворителя используют толуол, диоксан, а также смесь толуол/диоксан при объемном соотношении 1:1 и полимеризацию проводят при температуре 75-85 °С.

Сущность изобретения иллюстрируется примерами.

Пример 1.

Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе при интенсивном перемешивании. В реактор, предварительно продутый инертным газом, загружали 10 мл стирола, 19,2 мл растворителя (толуол), 0,11 г ПБ (1,2 % от массы мономера) и 0,0576 г йода (0,63 % от массы мономера). Затем реактор помещали в затемненную масляную баню, нагретую до заданной температуры (обычно 75-85 °С). Через определенный промежуток времени (3-6 ч) в реакционную массу вводили 0,91 мл расплава МА (соотношение стирол/МА 10/1 мольн.), перемешивали в течение 30 мин и высаждали в 4-5-кратный избыток охлажденного этилового спирта в предварительно взвешенной посуде. Полимер отделяли от осадителя центрифугированием и сушили в вакууме при 70 °С до постоянной массы. Конверсию мономера определяли гравиметрически. Выход сополимера 93 %.

Пример 2.

Сополимеризацию проводили аналогично примеру 1, отличие заключается в использовании в качестве растворителя диоксана. Выход сополимера 61 %.

Пример 3.

Сополимеризацию проводили аналогично примеру 1, отличие заключается в использовании в качестве растворителя смеси толуол/диоксан при объемном соотношении 1:1. Выход сополимера 92 %.

Пример 4.

Сополимеризацию проводили аналогично примеру 1, отличие заключается в использовании в качестве инициатора 0,0745 г АИБН (0,82 % от массы мономера). Выход сополимера 92 %.

ВУ 16936 С1 2013.04.30

Пример 5.

Сополимеризацию проводили аналогично примеру 1, отличие заключается в соотношении стирола/МА 20/1 мольн. и содержанием ПБ 0,055 г (0,6 % от массы мономера) и йода 0,029 г (0,315 % от массы мономера). Выход сополимера 70 %.

Пример 6.

Сополимеризацию проводили аналогично примеру 1, отличие заключается в соотношении стирол/МА 100/1 мольн. и содержанием ПБ 0,055 г (0,6 % от массы мономера) и йода 0,029 г (0,315 % от массы мономера). Выход сополимера 61 %.

Пример 7.

Сополимеризацию проводили аналогично примеру 1, отличие заключается в соотношении стирол/МА 20/3, растворитель диоксан. Выход сополимера 75 %.

Пример 8 (прототип).

Сополимеризацию стирола с малеиновым ангидридом проводят в реакторе при температуре 140-150 °С при их соотношении 1:1 в растворе циклогексанона. В качестве инициатора используют пороформ ЧКХ-57, который вводят в нагретую смесь в течение 60 мин в количестве 3 % от массы мономеров. Выход 50-60 %. В качестве регулятора молекулярной массы применяют триэтиламин (0,05-1,0 % от массы мономеров).

Результаты по примерам 1-8 представлены в таблице.

№ примера	Растворитель	Выход, %	M _n	M _w /M _n	F ¹ поКЧ
1	толуол	93	9540	1,73	12,4
2	диоксан	61	5710	1,82	14,9
3	толуол/диоксан	92	11850	1,7	10,7
4	толуол	92	5600	1,67	10,1
5	толуол	70	11400	1,73	9,0
6	толуол	61	11220	1,67	1,5
7	диоксан	75	4900	1,7	18,2
8 прототип	циклогексанон	50-60	5000-10000	-	40-50

Примечание:

F¹ - мольное содержание звеньев МА в сополимере.

Заявляемый способ в указанных условиях позволяет получать сополимеры стирола с МА методом контролируемой радикальной полимеризации при температуре (75-85 °С) с высоким выходом с использованием выпускаемых в промышленности радикальных инициаторов в присутствии I₂ и растворителей толуол, диоксан, а также смеси толуол/диоксан 1/1 объемн. (примеры 1-7).

Сополимеры стирола с малеиновым ангидридом представляют собой твердые вещества белого цвета, растворимые в полярных растворителях (ацетоне, тетрагидрофуране, циклогексаноне).

В результате получены сополимеры с заданной молекулярной массой (5000-11000) и содержанием малеинового ангидрида (1-20 % мольн.), а также узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 1,8$), которые могут быть использованы в синтезе новых полимерных материалов на их основе.

Источники информации:

1. Черная Н.В., Ламоткин А.И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. - Минск: БГТУ, 2003. - 345 с.