

УДК 541.64:542.952

**НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РЕАКЦИИ ИНИЦИРОВАНИЯ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ГОМОГЕННЫХ
И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

Иванчев С. С.

Обзор

Анализируются особенности протекания радикальной полимеризации с учетом элементарных реакций. Особое вниманиеделено рассмотрению кинетических аспектов и механизму протекания реакции инициирования с учетом строения используемого инициатора, природы и вязкости среды (растворителя, мономера, образующегося полимера). Рассмотрены возможности нового типа полифункциональных инициаторов радикальной полимеризации, позволяющих осуществлять многостадийный синтез макромолекул различного строения, в том числе гребнеобразных, привитых полимеров и блок-сополимеров. Анализируются кинетические особенности инициирования полимеризации полифункциональными инициаторами различного строения и конкретные возможности их применения.

Сопоставление уровня и тенденций развития производства различных полимеров методами каталитической и радикальной полимеризации показывает, что, несмотря на исключительное внимание исследователей к перспективам различных каталитических систем и их широкому внедрению, классический метод радикальной полимеризации и в настоящее время не утратил своего значения, особенно в области синтеза пластмасс. Этот метод используется при получении ПЭ и его сополимеров, полидиенов, а в производстве полихлорвинала, ПВА-пластиков, ПС и фторопластов является определяющим.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие соотношение производства ПЭ низкой плотности (ПЭНП), осуществляемого методом радикальной полимеризации (РП), ПЭ высокой плотности (ПЭВП), получаемого с использованием каталитических систем, и ПП в период 1964–1980 гг. Мы видим, что процессы радикальной полимеризации «не вытесняются» процессами каталитической полимеризации.

Широкое практическое использование радикальной полимеризации, ее «конкурентоспособность» с другими методами проведения полимеризации определяется простотой механизма и хорошей воспроизводимостью процесса, а также тем, что образующийся полимер не требует отмычки от остатков катализатора.

Наряду с этим следует всегда помнить, что особенности радикальной полимеризации приводят и к ограничениям возможностей ее использования: а) набор констант скоростей отдельных элементарных реакций практически задается химическим строением мономера, что значительно усложняет возможность контроля реакции роста цепи, управления регулярностью полимерной цепи; б) радикальная природа растущих цепей предопределяет высокую скорость реакции обрыва, что ограничивает возможности увеличения скорости процесса, если одновременно необходимо

Таблица 1

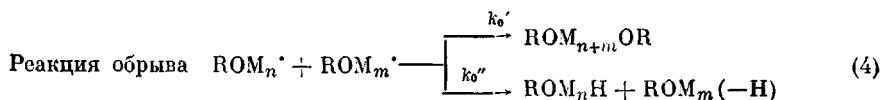
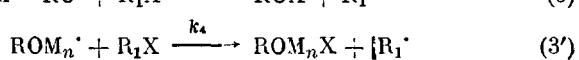
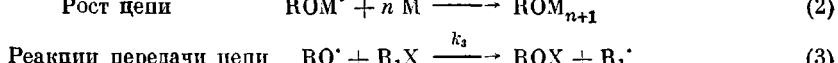
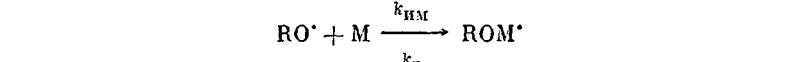
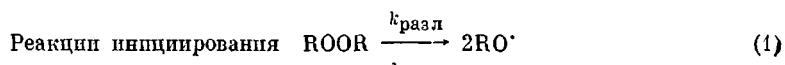
Соотношение производства ПЭНП, ПЭВП и ПП в различных странах в процентах к общему объему производства полиолефинов [1–5]

Страна	Тип полиолефинов	Годы				
		1964	1965	1970	1975	1980 (прогноз)
		выпуск, %				
СССР	ПЭНП	41,5	59,5	80,0	82,0	68,8
	ПЭВП	58,5	35,4	17,0	15,5	24,8
	ПП	--	5,1	3,0	2,5	6,4
США	ПЭНП	72,0	6,6	58,4	56,0	53,7
	ПЭВП	18,0	23,0	24,6	23,0	23,0
	ПП	10,0	11,0	17,0	21,0	23,3
ФРГ	ПЭНП	--	49,2	57,0	52,5	50,0
	ПЭВП	--	45,8	33,0	35,0	33,0
	ПП	--	5,0	10,0	12,5	17,0
Япония	ПЭНП	67,0	66,5	55,0	54,0	--
	ПЭВП	21,5	21,0	20,0	20,6	--
	ПП	11,5	12,5	25,0	25,4	--

мо сохранить достаточно большую молекулярную массу образующегося полимера.

Общая теория РП в настоящее время в достаточной степени разработана и описана во многих монографиях [6–14]. Поэтому мы остановимся только на некоторых итогах и уравнениях, вытекающих из этой теории.

Ниже приведены схемы основных элементарных реакций, имеющих место при радикальной полимеризации, инициированной перекисными соединениями — реакции инициирования, роста, передачи и обрыва цепи:



Использование условия стационарности, а также других упрощающих допущений [11, 14] позволяет получить довольно простые уравнения (5)–(9), связывающие скорость полимеризации, скорость инициирования полимеризации, среднюю длину полимерных цепей

$$v_{\text{п}} = \frac{k_p}{k_0^{\frac{1}{2}}} [\text{M}] v_{\text{и}}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_p}{k_0^{\frac{1}{2}}} \frac{[\text{M}]}{v_{\text{и}}^{\frac{1}{2}}} \quad (6)$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_p^2}{k_0} \frac{\text{M}}{v_{\text{и}}} \quad (7)$$

$$v_n = 2fk_{разл}[I] \quad (8)$$

$$v_n = 2fk_{разл}[I][M]^n, \quad (9)$$

где $0 \leq n < 1$; v_n и v_i — скорость полимеризации и скорость инициирования полимеризации, \bar{P}_n — среднечисленная длина полимерных цепей, $[M]$ и $[I]$ — концентрация мономера и инициатора; k_p , k_o , $k_{разл}$ — константы скорости роста, обрыва цепи и разложения инициатора соответственно, f — эффективность инициирования (доля радикалов, превращающихся в растущие цепи).

Эти уравнения объясняют ограниченные возможности интенсификации радикальной полимеризации путем повышения скорости инициирования и необходимость задания оптимальной, чаще всего очень низкой, концентрации инициатора в системе, определяющейся скоростью инициирования и молекулярной массой полимера.

Из уравнений (6) — (9) вытекают и основные требования, предъявляемые к инициированию процесса и к инициаторам радикальной полимеризации.

Скорость инициирования в соответствии с соотношением (8) зависит от $k_{разл}$, которая определяет температурные границы эффективного использования инициатора и зависит от химического строения перекиси и эффективности инициирования f . Величина f , в свою очередь, зависит от природы инициатора и полимеризующегося мономера.

Теория радикальной полимеризации, ее основные уравнения позволили объяснить особенности процесса, зависимость кинетики от природы мономера, условий проведения реакции, концентрации применяющегося инициатора, наличия добавок. Эти уравнения были выведены для идеальных, стационарных условий. Были определены константы полимеризации (k_p/k_o^n , k_p , k_o) для основных мономеров, разработаны методы определения скорости инициирования полимеризации, скорости распада и эффективности инициирования различных инициаторов [6, 10—14]. Следующим важным этапом в развитии представлений в области радикальной полимеризации были работы, посвященные выяснению особенностей процесса на глубоких стадиях превращения, в результате которых возникла так называемая теория гель-эффекта (эффекта Тромсдорфа), позволившая, пусть не всегда количественно, объяснить механизм процесса на глубоких стадиях превращения и прогнозировать его особенности и молекулярные характеристики образующегося полимера.

В дальнейшем в работах, посвященных изучению глубоких стадий радикальной полимеризации, была показана ограниченность основных упрощающих допущений при выводе кинетических уравнений и зависимость констант полимеризации от глубины превращения [14]; рассмотрены эффекты, связанные с образованием новой фазы в процессе полимеризации (гетерофазная полимеризация) [15—17], но затем некоторое время внимание исследователей к процессам радикальной полимеризации было ослаблено. Распространенным стало мнение, что область радикальной полимеризации как проблема истощилась, идеи и перспективы этого направления исчерпаны [18].

Однако работы последних десятилетий показали, что исследования в области радикальной полимеризации претерпели трансформацию в двух основных направлениях, породивших новые идеи, проблемы и возможности. Одно из направлений — исследование возможности химической активации мономера в процессе полимеризации с помощью добавок комплексообразователей, так называемая комплексно-радикальная полимеризация [19—23]. В результате этих работ открылась возможность вовлечь в полимеризацию мономеры, ранее не полимеризовавшиеся под действием свободных радикалов [23].

Второе направление исследований — совершенствование полимерационных процессов за счет использования новых высокоеффективных

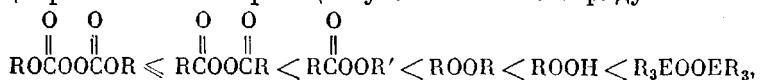
вещественных инициаторов, чаще всего перекисного типа. Это направление представляется интересным по той причине, что с его помощью оказывается возможным усовершенствование без существенных технологических и аппаратурных изменений традиционных систем и процессов полимеризации с применением известных технологических схем и принципов.

Сопоставляя эти два направления, мы видим, что прогресс в области радикальной полимеризации связан, с одной стороны, с выявлением возможностей воздействия на элементарные реакции роста и обрыва цепи за счет введения в полимеризационную систему комплексообразующих добавок, что позволяет изменять реакционность полимеризующегося мономера и растущего радикала. С другой стороны, новые результаты достигнуты за счет более детального рассмотрения особенностей другой элементарной реакции полимеризации — реакции инициирования.

Следует отметить, что в подавляющем большинстве работ по радикальной полимеризации в это время основное внимание уделялось элементарным реакциям роста и обрыва цепи и отчасти передачи цепи. Это мы наблюдали и в первых классических работах, в которых допускалось, что реакция возникновения первичных инициирующих радикалов непосредственно сменяется их превращением в растущие радикалы. И в дальнейшем в большинстве работ элементарная реакция инициирования и сами инициаторы полимеризации на фоне важных проблем, связанных с изучением особенностей реакций роста, обрыва, передачи и ингибиования, рассматривались как второстепенные, поэтому в данном сообщении мы постараемся уделить основное внимание именно стадии инициирования полимеризации и показать, сколь важной может оказаться она в некоторых случаях при определении свойств полимеров и какие новые возможности она может открыть для совершенствования технологии получения крупнотоннажных полимерных материалов.

Влияние строения инициатора. Известно, что инициирование радикальной полимеризации при использовании вещественных инициаторов, например перекисных соединений, можно представить как первичный гомолиз молекул перекиси с образованием радикалов и взаимодействие этих первичных радикалов с молекулами мономера с образованием растущих радикалов, как это показано ранее (уравнения (1), (2)). В качестве инициаторов полимеризации используются перекисные соединения различного строения (диацильные перекиси, гидроперекиси, перэфиры, алкильные перекиси, перкарбонаты, азосоединения, т. е. любые соединения, легко генерирующие свободные радикалы при термическом воздействии).

Зависимость инициирующей активности перекисных инициаторов радикальной полимеризации от их строения рассматривалась во многих работах [24–26]. В этом отношении следует подчеркнуть корреляцию между термической устойчивостью и активностью инициатора. В общем случае для перекисей разного строения термическая устойчивость в зависимости от строения и соответственно температурный интервал их применимости для инициирования полимеризации увеличиваются в ряду



где E=Si, B, Sn и др.

Что касается рекомендаций по использованию производимых промышленностью перекисных инициаторов, то они предлагаются в изданиях соответствующих фирм [27–29].

Внимания заслуживают результаты изучения влияния длины алифатической цепи перекиси на важнейшие параметры инициирования радикальной полимеризации: скорость полимеризации v_n , константу скорости разложения инициатора $k_{разл}$, константу скорости инициирования k_a и «активность» первичных радикалов в реакции взаимодействия с мономером $k_{им}$, представленные на рис. 1 [30–33].

Следует подчеркнуть, что $k_{\text{им}}$ определена в немногих работах [31–34], что связано с некоторыми экспериментальными трудностями. Приведенные на рис. 1 данные показывают, что реакционная способность радикала зависит от длины цепи только при очень коротких цепях и что нет строгой количественной корреляции между активностью радикала, скоростью инициирования процесса и скоростью распада инициатора.

Закономерности влияния строения (введение различных заместителей, изменение строения перекисной группы) применяющегося инициатора позволили сделать ряд конкретных выводов о возможности регулирования кинетики радикальной полимеризации с изменением природы инициатора, изменением характера перекисной группы, введением заместителей. В об-

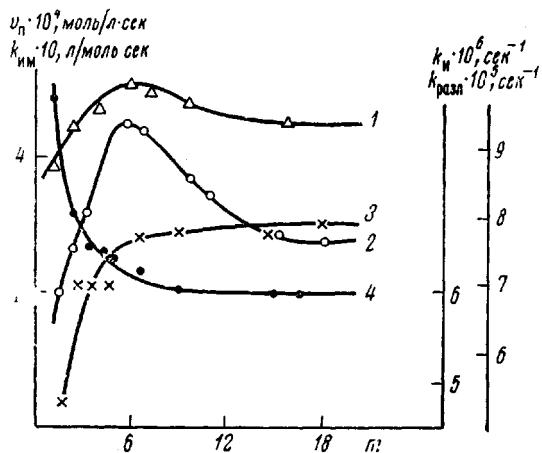
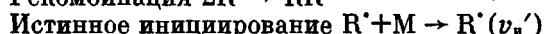
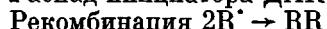
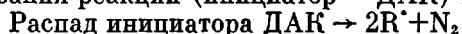


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации (1), константы скорости инициирования полимеризации $k_{\text{им}}$ (2), константы скорости термического разложения инициатора $k_{\text{разл}}$ (3) и «активности» первичных радикалов инициатора в полимеризации k_p (4) от числа метиленовых звеньев алифатического радикала в гомологическом ряду диацильных перекисей нормального строения

щем случае можно отметить, что снижение термоустойчивости инициатора часто сопровождается снижением эффективности инициирования.

Влияние среды. До недавнего времени считалось, что при радикальной полимеризации среда (растворитель) не оказывает существенного влияния на протекание процесса. Наблюдавшееся в некоторых случаях изменение скорости полимеризации, как правило, приписывали реакции передачи на растворитель и образованию радикала с отличающейся активностью, что чаще всего выражалось в изменении величины $k_p/k_o^{1/2}$.

В настоящее время в литературе накопилось достаточно экспериментального материала, указывающего на весьма сложный, а иногда и противоречивый характер влияния реакционной среды или растворителя на скорости полимеризации и инициирования [35]. Так, в работах Барнетта и сотр. [36, 37] обнаружено значительное влияние растворителей — галогенпроизводных бензола и нафтилина — на скорость полимеризации метилметакрилата, связанное с вхождением растворителя в полимер. Для объяснения этих данных авторы предположили, что определяющей является стадия инициирования, зависящая от разбавителя. Была предложена кинетическая схема, предполагающая участие растворителя в стадии инициирования реакции (инициатор — ДАК) в соответствии со схемой реакции.



Инициирование растворителя $R^\cdot + S \rightarrow RS^\cdot$

Инициирование растворителем $RS^\cdot + M \rightarrow R^\cdot + S + R(M)$

Тогда общая скорость инициирования определяется из двух слагаемых

$$v_i = v_i' + v_i'' = k'[ДАК] + k''[ДАК][S] \quad (10)$$

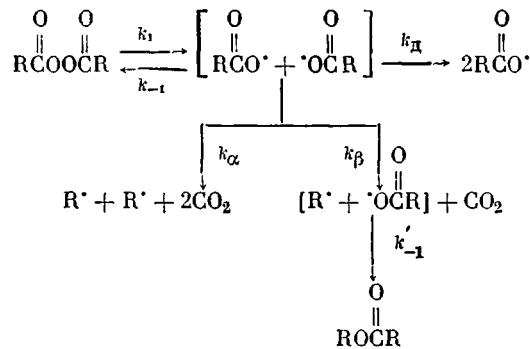
В этом случае допускается увеличение суммарной эффективности инициирования за счет инициирования полимеризации аддуктами инициатор — растворитель.

Не рассматривая те случаи, когда инициирование происходит с участием мономера, попытаемся рассмотреть критически некоторые факторы.

Если не принимать во внимание комплексообразование, то в соответствии с уравнением (8) мы можем допустить влияние среды на эффективность инициирования и константу разложения, в том числе и одновременное влияние на оба параметра.

Недавно [38] показано, что даже для такого «инертного» инициатора, как ДАК, эффективность инициирования зависит от растворителя (популярному, не все акцепторы радикалов «работают» одинаково) — в бензоле f больше, чем в циклогексане. Что касается константы разложения, то литературные данные [39—42] значительно расходятся. Если теперь эти представления рассмотреть с точки зрения «эффекта клетки», способного оказывать влияние на инициирование [43], то картина усложняется еще больше. Можно констатировать, что среда (растворитель, образующийся полимер) оказывает влияние на реакцию инициирования за счет возможного изменения $k_{разл}$ и f .

Теория «эффекта клетки» позволяет объяснить снижение $k_{разл}$ и f при увеличении вязкости среды. Так, в соответствии с приводимой ниже общей схемой реакции разложения перекисного инициатора мы видим, что при увеличении вязкости среды (уменьшении k_d — константы скорости диффузационного расхождения радикальной пары) повышается вероятность обратной рекомбинации радикалов внутри «клетки» (увеличение k_{-1}), что приводит к снижению $k_{разл}$; повышается вероятность реакции разложения первичных радикалов в «клетке» (увеличивается k_β), что может привести к непродуктивному расходованию перекиси и снижению f .



В работах [44—48] экспериментально подтверждена возможность уменьшения как константы скорости разложения перекиси, так и эффективности инициирования с повышением вязкости.

На рис. 2, взятого из [47], иллюстрируется влияние вязкости на эффективность инициирования диацильными перекисными соединениями, зависящее от размера генерируемого инициатором радикала. Это влияние существенно в области сравнительно малых вязкостей, а в дальнейшем оно нивелируется. Нивелирование влияния вязкости на эффективность инициирования связывается с проявлением радикально-акцепторного механизма выхода радикалов из «клетки» в условиях торможения диффузационного

расхождения пар радикалов [47]. В подтверждение этого представления авторы приводят сопоставление экспериментально определенных значений f с рассчитанными теоретически с учетом вязкости (макровязкости) системы. Рассчитанные значения f оказываются значительно меньше экспериментально определенных.

Недавно выполнены очень интересные работы по определению тепловой подвижности молекул различного размера в полимерной среде и растворителях с помощью явления «спинового эха» [49–51]. Так, на рис. 3 приве-

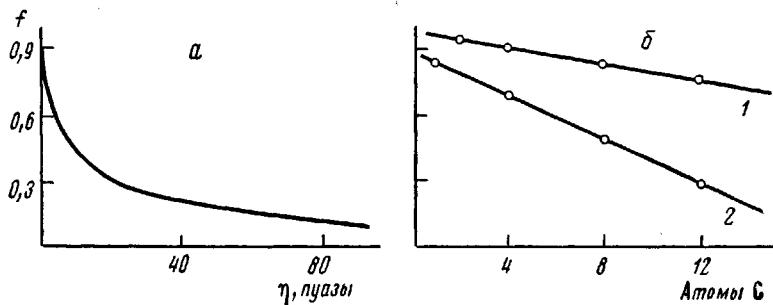


Рис. 2. Зависимость выхода радикалов при термическом разложении перекисных инициаторов: *a* – от вязкости среды, *b* – от числа атомов С в радикале, образующемся при распаде перекиси, при $\eta=1,9$ (1) и 14,6 пасзы (2)

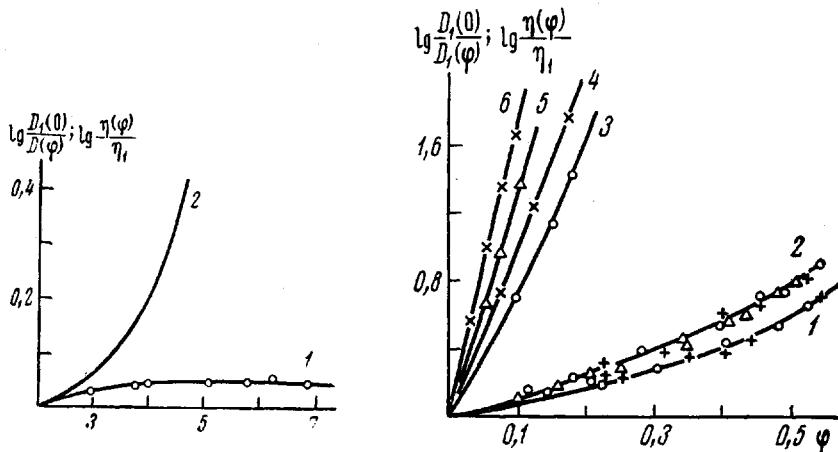


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость самодиффузии толуола (1) и макровязкости η (2) от молекулярной массы для растворов ПС (10%) в толуоле. ($D_t(0)$ – коэффициент диффузии молекул толуола в чистом толуоле; $D_t(\varphi)$ – коэффициент диффузии молекул толуола в растворе полимера; η_1 – вязкость чистого толуола; $\eta_1(\varphi)$ – вязкость толуольного раствора полимера; φ – концентрация полимера)

Рис. 4. Зависимость коэффициента самодиффузии растворителя (1, 2) и вязкости (3–6) от концентрации для растворов полизобутилена (1, 5, 6) и ПС (2–4); растворители: 3 – циклогексан, 4, 6 – бензол, 5 – толуол. Точки на кривых 1 и 2 соответствуют растворителям, обозначенным такими же точками на кривых 3–6

дена зависимость коэффициента самодиффузии D толуола в 10%-ном растворе ПС от молекулярной массы ПС и сопоставлено одновременно с изменением макровязкости среды [49]. Коэффициент самодиффузии (отношение среднего квадрата смещения молекул под действием теплового движения от времени наблюдения) отличается от коэффициента взаимной диффузии, определяемого не только подвижностью, но и активностью, или химическим потенциалом в системе. Из рис. 3 видно, что макровяз-

кость изменяется очень сильно, а D толуола как низкомолекулярного соединения вначале возрастает, а далее не меняется.

На рис. 4, иллюстрирующем зависимость коэффициентов самодиффузии в хороших и плохих растворителях [50, 51], мы видим резкое влияние концентрации растворов на $\eta(\phi)$, в то время как изменение $D(\phi)$ менее существенно. Более того, на концентрационную зависимость $D(\phi)$ не влияет изменение качества растворителя, в то время как η при этом значительно меняется.

Данные, приведенные выше, указывают на то, что в случае низкомолекулярных инициаторов изменение макро- и микровязкости очень существенно в определении скорости инициирования. Высказываемые часто представления о влиянии термодинамического качества среды на скорость инициирования полимеризации не всегда оправданы. С этой точки зрения также следует ввести поправку на понятие диффузионного и радикально-акцепторного механизмов выхода радикала при трактовке клеточного эффекта.

Недавно в работе [52] отмечен интересный случай неожиданного увеличения скорости распада перекисного соединения (гидроперекиси) с увеличением вязкости среды, которое не может быть объяснено с позиций «эффекта клетки».

Как видно из рис. 5, с увеличением вязкости среды при изменении растворителя в ряду предельных алифатических углеводородов нормального строения (гексан — гептан — октан — додекан — гексадекан) $k_{\text{разл}}$ резко увеличивается. Увеличение $k_{\text{разл}}$, хотя и менее резко выраженное, наблюдается при увеличении вязкости за счет растворенного полимера. Полученные данные объясняются изменением соотношения ассоциированной и неассоциированной форм гидроперекисей в зависимости от вязкости, смещением равновесия в сторону образования ассоциатов, скорость термолиза которых может быть значительно выше.

Тот факт, что при введении полимера, несмотря на более резкое увеличение вязкости среды по сравнению с изменением длины цепи растворителя, эффекты оказываются менее существенными, объясняется микро- или макровязкостью системы [53].

Одной из интересных тенденций в исследовании РП в последнее десятилетие является переход к использованию смесей инициаторов (например, смесь перекись бензоила — трет.бутилпербензоат, перекись лауроила — трет.бутилпербензоат, трет.бутилперпивалат — трет.бутилпербензоат — перекись трет.бутила, гидроперекись трет.бутила — кислород и др. [54]), характеризующихся различной термоустойчивостью и вследствие этого работающих с близкими скоростями инициирования в довольно широком температурном интервале. Это важно для многих технологических процессов получения ПЭ и сополимеров, ударопрочного ПС и др. Здесь следует обратить внимание на особенности, связанные с отсутствием аддитивности действия отдельных компонентов инициирующей системы.

Так, по данным патентов [55, 56], при определенном соотношении гидроперекись трет.бутила — кислород выход ПЭ при полимеризации в трубчатых реакторах при высоком давлении оказывается выше расчетного с учетом аддитивности вклада компонентов инициирующей системы в реакцию инициирования.

Полифункциональные инициаторы. Из изложенного выше следует, что хотя в теории инициирования радикальной полимеризации есть моменты,

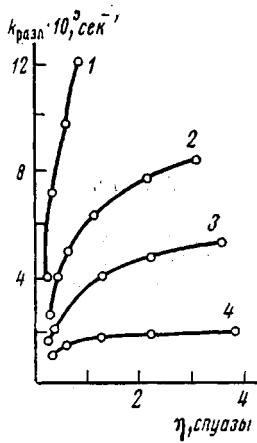


Рис. 5. Зависимость константы скорости термического разложения гидроперекиси трет.бутила от вязкости среды в предельных алифатических углеводородах при 120° (1) и в растворах ПС в хлорбензole при 130 (2), 120 (3) и 110° (4)

требующие выяснения, в целом с учетом арсенала инициаторов, работающих в самых различных температурных интервалах, возможности этого метода практически достигли предела. Так, при использовании производимых промышленностью простых инициаторов (а их около 50) или исследованных в лабораторных условиях (около 300) мы можем добиться локальных результатов, выбрать какие-либо селективно работающие системы, но существенного изменения в протекании процесса полимеризации или механизма вряд ли следует ожидать. Новые возможности, в некотором смысле уникальные и неожиданные, раскрываются при инициировании радикальной полимеризации так называемыми полифункциональными инициаторами.

Отдавая должное истории развития представлений о полифункциональных инициаторах, следует отметить, что попытки их использования в процессах полимеризации были уже в 40–50-х годах текущего столетия [57–61]. Однако в этих работах полученные результаты не были однозначными, и возможности инициаторов не были раскрыты полностью.

В качестве полифункциональных (в широком смысле) инициаторов могут быть использованы соединения, имеющие в составе своей молекулы кроме основной функциональной группы, разлагающейся с образованием свободных радикалов (например, перекисной —O—O— , азо-группы —N=N— и др.), другие функциональные группы, способные принимать участие в химических реакциях. Общие структуры такого типа соединений приведены ниже



где X, Y – функциональные группы (ОН, $\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—OH}$, $\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—OR}$, Cl, Br и др.), R, R', R'', R''' – углеводородные радикалы.

Мы видим, что это могут быть соединения, содержащие наряду с перекисной группой карбоксильные, гидроксильные, галоидные и другие группы (а); двойные или кратные связи, способные к полимеризации (б); сочетание основной радикалообразующей группы с другими радикалообразующими группами (в).

В случае использования инициаторов группы (а) легко при полимеризации получить полимеры или олигомеры с концевыми функциональными группами соответствующего строения. Такие олигомеры или полимеры можно модифицировать по концевым функциональным группам. Соединения группы (б) могут быть использованы для получения олигомеров или полимеров с концевыми кратными связями, по которым также возможна дальнейшая реакция с модификацией структуры полимера. Наряду с этим соединения группы (б) при соответствующем выборе условий проведения реакции позволяют получить сополимеры или олигомеры, содержащие перекисные группы в боковых цепях. На основе таких сополимеров, используемых в качестве полимерных инициаторов, легко получать гребнеобразные полимеры или блок-привитые сополимеры.

Полифункциональные инициаторы группы (а) нашли широкое применение в реакциях получения различных олигомеров, например жидких каучуков, с концевыми карбоксильными, гидроксильными, галоидными и даже перекисными группами. Эти реакции рассмотрены в недавно опубликованном обзоре [62], поэтому здесь не будем им уделять особого внимания.

Полифункциональные инициаторы группы (б) широко изучались в работах Т. И. Юрженко и сотр. [63]. В результате этих работ был предложен ряд подходов к получению полимеров и олигомеров, содержащих в боковой

цепи перекисные группы, способные к дальнейшим реакциям. Под руководством Т. И. Юрженко на основе диметилвинилэтинилметилтрет.бутилперекиси проверена возможность получения перекисносодержащих каучуков, способных к вулканизации без использования серы.

Нами на примере перекисных мономеров — 1-метакрилоил-1-трет.бутилпероксиэтанов и их производных изучены закономерности сополимеризации их со стиролом и акриловыми мономерами и найдены условия, позволяющие регулировать количество и распределение перекисных звеньев вдоль цепи образующегося сополимера [64]. На основе такого типа сополимеров показана возможность получения и изучены молекулярные характеристики гребнеобразных ПС [65, 66]. Изучение кинетики привитой полимеризации позволило констатировать [65], что высокие скорости сополимеризации сохраняются до глубины превращения 40–60 %, после чего скорость процесса уменьшается. Образование ответвлений в макромолекулах наиболее интенсивно идет также на средних глубинах превращения. На глубоких стадиях в основном происходит увеличение длины ответвлений без существенного изменения их количества.

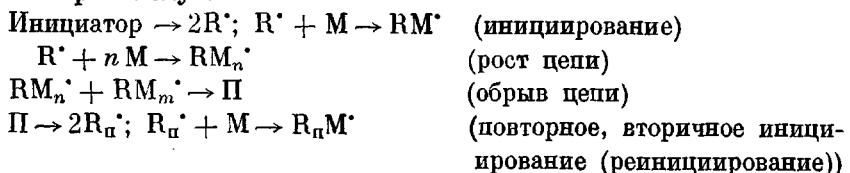
Рассмотрение соединений группы (в) в качестве инициаторов полимеризации представляет особый интерес. Существенный вклад в их изучение внесен работами Н. С. Цветкова [67–70].

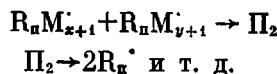
При общем рассмотрении полимеризации с участием полифункциональных инициаторов [71] последние удобно классифицировать по количеству типов функциональных групп и их взаимного влияния. Как показано экспериментально [72, 73], термостабильность такой группы, если она отделена достаточно большим углеводородным мостиком, не зависит от того, сколько их еще содержится в молекуле инициатора, и определяется в основном химической природой самой перекисной группы. При этом, если они разделены мостиками достаточно большой длины, то константа распада не будет зависеть от того, распались или нет соседние группы. В случае, когда мостики между перекисными группами такие короткие, что могут передавать индукционное влияние, термостабильность группы будет в значительной степени меняться при распаде соседних групп. В соответствии с этим все полинициаторы можно условно разделить на три группы: 1) полифункциональные инициаторы с одним типом независимых групп; 2) полифункциональные инициаторы, содержащие несколько типов независимых групп; 3) полифункциональные инициаторы, содержащие взаимозависимые группы.

Молекулы инициаторов первого типа отличаются лишь по числу групп в них. Если же имеются перекисные группы нескольких типов, то молекулы полинициатора следует различать не только по числу групп каждого из типов, но и по типу их чередования.

Процесс образования макромолекул при радикальной полимеризации, инициированной простыми монофункциональными перекисными соединениями, завершается реакцией обрыва растущего полимерного радикала с образованием макромолекул. Возможность вовлечения такой макромолекулы в реакцию продолжения цепи в обычных условиях полимеризации практически исключается.

Упрощенный механизм образования макромолекул при радикальной полимеризации, инициированной полифункциональными инициаторами, которую, как нам представляется, можно назвать полимеризационно-полирекомбинационной из-за участия образующихся на ранней стадии полимеризации макромолекул.





Ключом к осуществлению этого механизма полимеризации являются полифункциональные инициаторы, содержащие в своей молекуле несколько перекисных групп.

В настоящее время предложена количественная теория полимеризации под действием полифункциональных инициаторов с независимыми группами [71, 74]. В этом случае все перекисные группы, имеющие одинаковое строение, характеризуются одинаковой константой разложения и эффективностью инициирования независимо от того, в состав какой молекулы

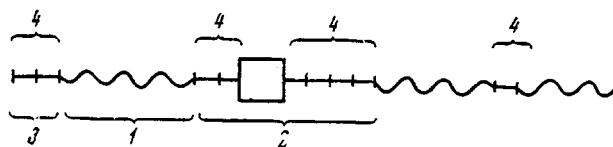


Рис. 6. Схема строения макромолекул полимера, образующихся в ходе полимеризации под действием полимерных инициаторов:

1 — элементарная полимерная цепь; 2, 3 — закрытый и полуоткрытый кластеры; 4 — перекисные блоки

они входят, и независимо от «судьбы» остальных перекисных групп этой молекулы. При полимеризации с участием инициаторов этого типа скорость инициирования будет определяться только суммарной концентрацией перекисных групп в системе независимо от того, как они распределены между молекулами инициатора. Увеличивая количество групп при сохранении их концентрации на одну такую молекулу, можно значительно повысить молекулярную массу полимера без уменьшения скорости полимеризации. Задачей теории в случае гомополимеризации является расчет ММР и средней молекулярной массы продуктов в зависимости от значений кинетических параметров (констант элементарных реакций, начальных концентраций ингредиентов) и степени конверсии.

Основная особенность механизма полимеризации в присутствии полифункциональных инициаторов заключается в образовании в ходе процесса полимеризации макромолекул, содержащих в основной цепи перекисные группы, которые в дальнейшем вновь превращаются в макрорадикалы, способные к продолжению полимеризации. Структура макромолекул, образующихся в ходе радикальной полимеризации под действием таких инициаторов, имеет сложный характер. Из рис. 6, на котором схематически представлена эта структура, видно, что макромолекулы состоят из некоторого числа элементарных полимерных цепей, разделенных перекисными кластерами, т. е. последовательностями из нескольких перекисных групп. Количество элементарных цепей в произвольно выбранной макромолекуле и их длины являются случайными величинами. Если пренебречь вкладом в молекулярную массу макромолекул от перекисных кластеров, то ММР полимера будет описываться суперпозицией распределений этих случайных величин.

Расчет ММР может быть осуществлен и кинетическим, и статистическим методами. Согласно первому, ММР находится из решения системы соответствующих кинетических уравнений для макромолекул с данным числом элементарных цепей и последующего усреднения по их длинам. Второй метод заключается в расчете вероятностей того, что наугад выбранная молекула имеет заданную длину. При этом каждая такая макромоле-

кула рассматривается как реализация некоторого случайного процесса, который является цепью Маркова. Вероятные параметры, фигурирующие в статистическом подходе, выражаются через соответствующие кинетические параметры. Естественно, что оба подхода приводят к одним и тем же результатам, но статистический метод более удобен при описании процессов с участием полинициаторов с несколькими типами перекисных групп.

Расчет полимеризации под действием полиперекисей первого типа (с одинаковыми независимыми группами) приводит к следующей зависимости среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n полимера от продолжительности процесса t , константы $k_{\text{разл}}$ и эффективности инициирования f перекисных групп

$$\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_n'} = \frac{\lambda+1}{\lambda+1-\rho} \cdot \rho = \frac{1 - \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j (1-\theta)^j}{\theta \sum_{j=1}^{\infty} j \alpha_j}; \quad \theta = f(1 - e^{-k_{\text{разл}} t}), \quad (11)$$

где θ — доля эффективно распавшихся групп, λ — вероятность обрыва диспропорционированием, α_j — доля молекул инициатора с j перекисными группами и \bar{M}_n' — молекулярная масса полимера, полученного при той же концентрации перекисных групп и прочих условиях проведения процесса с использованием монофункционального инициатора. Как следует из соотношения (11), молекулярная масса полимера должна (согласно теории) непрерывно увеличиваться от \bar{M}_n' до некоторого предельного значения

$$\bar{M}_{n\infty} = \bar{M}_n' \frac{\lambda+1}{\lambda+1-\rho_\infty}; \quad \rho_\infty = \frac{1 - \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j (1-f)^j}{\theta f \sum_{j=1}^{\infty} j \alpha_j}, \quad (12)$$

зависящего от ММ исходного полинициатора и эффективности инициирования, что подтверждается экспериментом.

Если среднее число перекисных групп в молекуле инициатора равно пяти и более, то оказывается, что процесс полимеризации имеет двухстадийный характер. На первой стадии (порядка нескольких процентов конверсии) устанавливается постоянное число макромолекул, которое в дальнейшем не меняется. Время этой стадии соответствует тому времени, когда распалась, по крайней мере, одна функциональная группа в каждой молекуле инициатора. В ходе второй стадии полимеризации процесс идет при постоянном числе молекул полимера и поэтому в ходе этой стадии должна наблюдаться пропорциональность между молекулярной массой полимера и конверсией. Такая зависимость, характерная для процессов полимеризации на «живых цепях», наблюдалась нами экспериментально (рис. 7).

Как видно из рис. 8–11, эти закономерности реализуются на практике при изучении полимеризации стирола, инициированной полифункциональными инициаторами.

Предложенная теория позволяет рассчитывать статистические характеристики не только гомо-, но и блок-сополимеров [74], для получения которых особенно удобно использование полинициаторов с перекисными группами различных типов [75–77]. В этом случае нами рассчитаны композиционная неоднородность блок-сополимеров, а также распределение молекул по числу в них блоков разных мономеров и по способу их чередования внутри макромолекул [77].

Теоретические соотношения, связывающие статистические характеристики полимеров с условиями их синтеза, позволяют научно обоснованно

подходить к вопросу получения полимерных продуктов с улучшенным комплексом свойств.

Нами последовательно были изучены особенности инициирования полимеризации различными типами полифункциональных перекисей.

Оказалось, что в том случае, когда в молекуле инициатора совмещены несколько чередующихся перекисных групп различного строения и соответственно различной реакционной способности (это — необходимое условие), возможно осуществление последовательного разложения этих перекисных групп на радикалы и, таким образом, вхождение радикалов, содержащих активные перекисные группы, в макромолекулы [73]. Эти

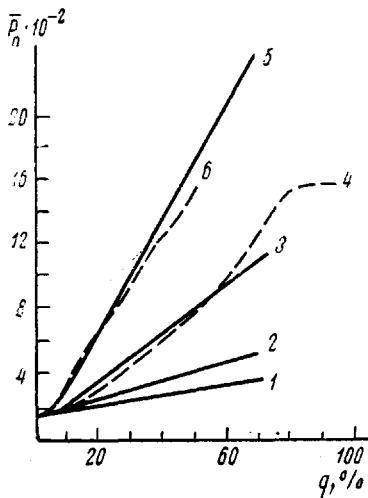


Рис. 7

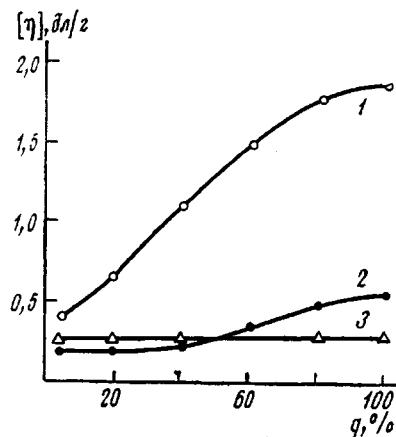


Рис. 8

Рис. 7. Изменения средней степени полимеризации с конверсией q при полимеризации стирола, инициированной олигоперекисью I общего строения $\left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOC}-\text{CH}-\text{(CH}_2)_n-\text{C}-\text{OO}\end{array}\right]_n$ с различным n при 80° и концентрации олигоперекиси $0,025$ осново-моль/л; 1–3, 5 – рассчитано теоретически при $n=1, 2, 5$ и $10,7$ соответственно; 4 и 6 – определено экспериментально для $n=5$ и $10,7$ соответственно

Рис. 8. Зависимость от конверсии характеристической вязкости полистирола, образующегося при полимеризации, инициированной олигоперекисью I, где $n=21$ (1), перекисью лауроила (2) и перекисью бензоила (3) при 70° и концентрации инициаторов $0,025$ осново-моль/л

макромолекулы содержат изолированные перекисные группы и способны превращаться в активные макрорадикалы — вовлекаться снова в процесс инициирования. В связи с этим в системе наблюдается постоянное увеличение молекулярной массы полимеров при увеличении глубины превращения, как это показано на рис. 8, что не характерно для простых инициирующих систем.

Интересно при этом подчеркнуть, что степень полимеризации в соответствии с теорией зависит также от числа перекисных групп и растет пропорционально этому числу в полиинициаторе, как это видно на рис. 9.

Вхождение перекисных групп в образующиеся макромолекулы ПС в изолированном состоянии при использовании полиинициаторов с чередующимися по устойчивости перекисными группами также подтверждается экспериментально. На рис. 10 показано, что при термической деструкции перекисных групп таких макромолекул в растворе в присутствии акцептора степень полимеризации снижается пропорционально времени деструкции.

Различие в константах разложения различных перекисных групп полиинициатора позволяет расширить температурный интервал проведения полимеризации или вести ее в переменном температурном режиме с повышением температуры системы за счет теплоты реакции полимеризации. Важно при этом отметить, что ММР образующегося полимера за счет особенностей механизма образования макромолекул, несмотря на широкий температурный интервал, и в этом случае может быть сравнительно нешироким.

Так, на рис. 11 приведены кривые ММР полистиролов, образующихся на разных глубинах превращения, и одновременно показано влияние уве-

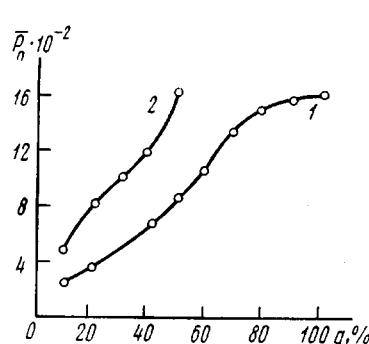


Рис. 9

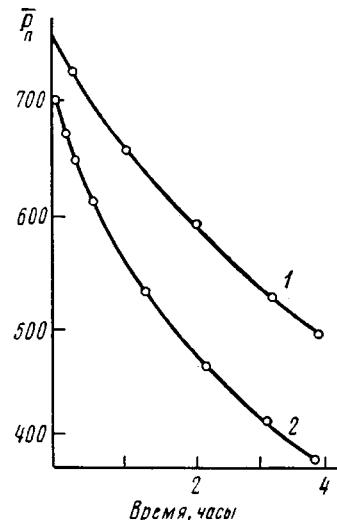


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость от конверсии средней длины цепей ПС, образующихся при полимеризации под действием олигоперекиси I, где $n=9.2$ (1) и 21.4 (2) при 70° и концентрации инициатора 0.025 осново-моль/л

Рис. 10. Изменение средней степени полимеризации «активного» ПС во времени при термическом разложении в растворе хлорбензола в присутствии иода при 70° (1) и 80° (2)

личения температуры реакции в ходе полимеризации на ММР. Бимодальность кривых ММР на начальных стадиях полимеризации в конце процесса меняется сравнительно неширокой унимодальной кривой ММР.

Рассмотрим теперь результаты исследования возможности использования полифункциональных перекисных инициаторов в условиях, близких к промышленным процессам получения некоторых крупнотоннажных полимеров [78–80].

В табл. 2 приведены результаты испытания при использовании трифункциональной перекиси $-o, o'-$ -дитрет.бутилпероксисукцинила для получения ударопрочного ПС. Как видно, удается не только форсировать процесс, но также улучшить свойства образующегося продукта: улучшается удельная ударная вязкость при сохранении перерабатываемости, увеличиваются молекулярная масса и относительное удлинение. При этом, как видно из рис. 12, удается улучшить управляемость процессом и технологичность, несмотря на его сложный гетерогенный характер.

На рис. 13 приведены результаты получения ПВА с использованием полиперекисных инициаторов [79]. Как видно, полиинициаторы позволяют повысить степень полимеризации поливинилацетата не за счет увеличения разветвленности, как это имеет место при использовании других инициаторов, а за счет удлинения основной цепи. Правда, мы должны учитывать, что обрыв цепи в этом случае идет по реакции диспропорционирования,

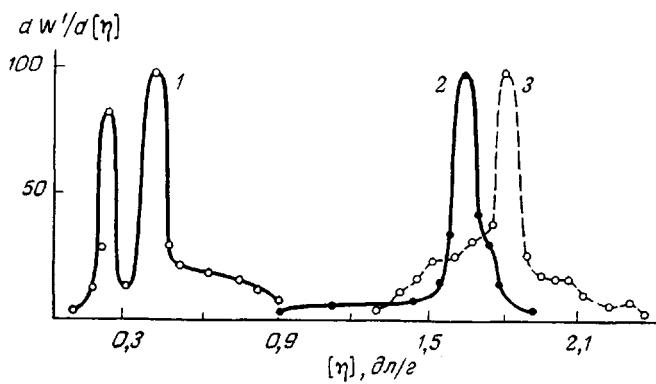


Рис. 11. Дифференциальные кривые ММР полистиролов, полученных при инициировании полимеризации олигоперекисью

$$[-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2)_7-\text{COOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}(=\text{O})-\text{OO}-]_{18}$$
 (0,0125 осново-моль/л) на начальных (1) и конечных (2, 3) стадиях превращения; конверсия 6 (1) и 100% (2, 3), температура полимеризации 60° (1, 3) и переменный режим 60–80° (1, 2)

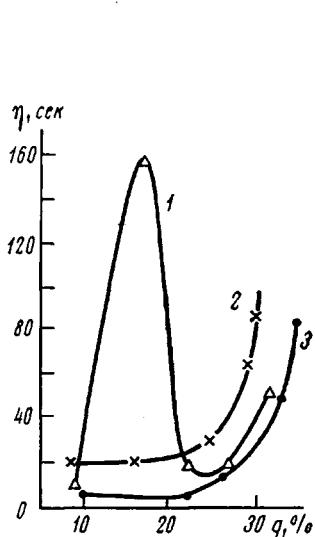


Рис. 12

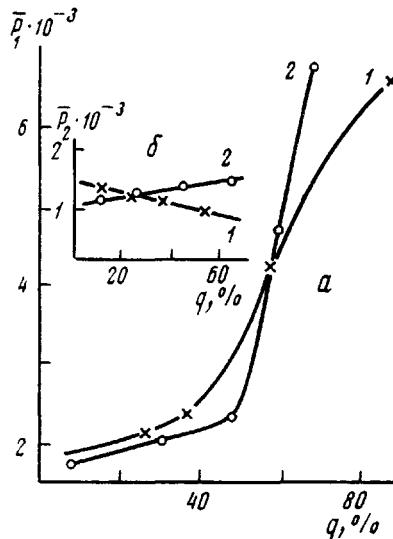


Рис. 13

Рис. 12. Изменение вязкости системы η по Фордукку от конверсии при сополимеризации стирола с каучуком (5% каучука) в присутствии перекиси бензоила (1) и перекиси o,o' -карботрет-бутилпероксикусукцинила (2, 3) при 90°; концентрация перекисей 0,00955 (1), 0,00263 (2) и 0,00953 моль/л (3) (вязкость по Фордукку – время (сек.) перемещения воздушного пузырька в трубке Фордукка длиной 110 мм, наполненной изучаемой системой)

Рис. 13. Зависимость средней степени полимеризации исходного (а) и реацетилированного ПВА (б) от конверсии мономера. Инициаторы – перекись бензоила (1) и олигоперекись I с $n=10$ (2)

и поэтому максимальный эффект роста M_n не может быть более двух, но и этот эффект имеет существенное значение.

Возможность повышения M_n без снижения скорости полимеризации подтверждена также и на примере полимеризации этилена [80].

Интересную возможность использования полифункциональных перекисей можно продемонстрировать на примере получения атмосферостойких

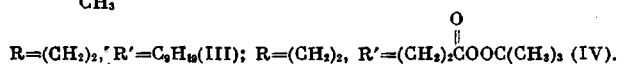
АБС-пластиков. Процесс получения АБС-пластиков — сополимера акрилонитрила и стирола с каучуком (бутадиеновым или бутилакрилатным) с улучшенными свойствами может проводиться в эмульсионных условиях. Если в процессе используются непредельные каучуки, получается пластик с хорошими физико-механическими свойствами, но с плохой атмосферостойкостью. В случае получения пластиков с хорошей атмосферостойкостью используется бутилакрилатный каучук, однако при этом физико-механические свойства полимера значительно ниже, по-видимому, из-за трудности регулирования процесса прививки сополимера на каучук. Оказалось, что возможно сочетать атмосферостойкость получаемого пластика

Таблица 2

Физико-механические свойства ударопрочного ПС, полученного на полифункциональных перекисных инициаторах

Инициатор *	Концентрация, моль/л			Гель, %	$M \cdot 10^{-3}$ расторимой части	Ударная вяз- кость, кГ·см ² /см	Относительное удлинение, %	Показатель тек- учести раст- лава, г/10 мин	Содержание остаточного мономера, %	Время, часы
	при форполи- меризации	при суспен- зионной по- лимеризации	суммарная							
IV	0,00239	0,006	0,00839	15,7	294	12,4	39	1,7	0,32	10
	0,00956	—	0,00956	13,8	260	10,4	37	2,3	0,76	8,5
	0,00956	0,00478	0,01434	15	230	11,0	40	1,9	0,39	8,5
	—	0,0216	0,0216	14,0	206	11,4	41	8,1	0,3	10
II	0,0019	0,0117	0,0136	14,8	270	10,3	46	2,5	0,91	8,5
III	0,0019	0,0109	0,0128	14,9	280	8,7	39	1,6	0,77	13
I	—	0,0085	0,0085	14,2	264	10,8	45	2,5	0,35	7,5
Смесь перекиси бензоила и трет.бутил- пербензоата	0,00263	0,01215	0,0148	19,3	178	9,5	35	2,7	0,5	10
То же	—	0,0243	0,0243	16,2	132	8,5	35	17,4	0,3	10

* Перекись $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}(\text{OOC}-\text{R}-\text{COO})\text{R}'$, где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_{15}$ (I); $\text{R}=(\text{CH}_2)_2$ и $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ (II);



с хорошими физико-механическими свойствами, если в процессе получения бутилакрилатного каучука использовать полифункциональные перекиси типа (б). Полимеризация при этом ведется в эмульсионных условиях с применением 1-метакрилол-1-трет.бутилпероксиметана как сомономера на стадии получения бутилакрилатного каучука. В результате образуется сополимерный бутилакрилатный каучук, содержащий перекисные группы в виде боковых ответвлений. Полярный характер этих групп способствует их ориентации к поверхности каучуковых частиц в эмульсии, что обеспечивает прививку сополимерных звеньев стирол — акрилонитрил к каучуковым частицам. Результаты сопоставления свойств АБС-пластиков, полученных на различных каучуках, приведены в табл. 3.

Рассмотрим теперь возможности полифункциональных перекисных инициаторов при синтезе блок-сополимеров [75–77]. Само строение блок-сополимеров, состоящих из блоков мономеров соответствующего строения, определяет подходы к их получению.

В общем случае получение блок-сополимеров сводится к последовательной двухстадийной полимеризации двух мономеров в соответствующих условиях. На первой стадии получают «форполимер», способный в дальнейшем, в среде второго мономера, трансформироваться в активные макро-

частицы, превращающиеся с присоединением второго мономера в макроцепи и далее — в макромолекулы блок-сополимера [81, 82]. Это достигается введением на первой стадии полимеризации функциональных концевых групп в состав образующегося полимера, которые в дальнейшем при полимераналогичных превращениях могут быть переведены в перекисные, гидроперекисные или другие группы, способные к генерированию радикалов. Осуществление второй стадии блок-сополимеризации, таким образом, сводится к инициированию полимеризации второго мономера этими активными полимерами, превращающимися в макрорадикалы.

Указанный выше путь синтеза блок-сополимеров связан с препартивными трудностями, ограничивающими его технологическую ценность. Поэтому большое распространение получили попытки прямого синтеза

Таблица 3
Свойства АБС-пластиков, полученных методом эмульсионной
полимеризации на различных каучуках

Каучук	Каучук в АБС- пластике, %	Предел прочности при растя- жении, кГ/см ²	Относи- тельное удлинение, %	Тепло- стойкость по Винка, °C	Ударная вязкость по Шарпи, кГ·см/см ²	
					исходного пластика	после 300 час. облучения УФ-лам- пой ПРК-2
Бутадиеновый	20–25	400	30	104	100	10
Бутилакрилатный	30	370	15	100	35	30
Бутилакрилатный, моди- фицированный пере- кисным мономером (5%)	30	375	18	97	96	96
То же, 10% перекисного мономера	30	410	17	105	103	101
То же, 20% перекисного мономера	30	375	19	97	125	110

полимера, содержащего перекисные группы в макромолекуле. Из этих попыток, как наиболее успешные, следует выделить попытки введения концевых перекисных групп при окислительно-восстановительном инициировании с использованием гидроперекисей или дигидроперекисей в качестве компонента инициирующей системы [83] и, конечно, использование полиперекисных инициаторов полимеризации.

При использовании полифункциональных перекисей различных структур могут быть получены самые различные по своей природе «преполимеры» или «активные» полимеры с концевыми перекисными группами или перекисными группами, входящими в основную цепь [70, 73, 75–77, 84, 85]. Оказалось, что наиболее интересными с точки зрения эффективности блок-сополимеризации являются полиперекиси с чередующимися различными по устойчивости перекисными группами (близко к 95% блок-сополимера, в то время как диперекиси позволяют достичь выхода блок-сополимера 40–70%, полиперекиси с одинаковыми группами — 45–70%, трифункциональные перекиси — 60–80% [77].

Блок-сополимеры могут быть получены практически из любых мономеров, способных к РП. Естественно, что на особенности блок-сополимеризации влияет строение мономера, растворимость образующегося преполимера во втором мономере, гетерофазность на стадии блок-сополимеризации.

В результате блок-сополимеризации могут получаться весьма неоднородные по молекулярной массе и составу блок-сополимеры (молекулярная неоднородность, композиционная неоднородность). Влияние полиперекиси на этот фактор рассмотрено нами недавно [77] на примере блок-сополимеризации стирола и метилметакрилата. Условия получения различных образцов блок-сополимеров и состав их сведен в табл. 4.

Таблица 4

Состав продуктов синтеза и характеристики блок-сополимеров

Блок-сополимер, №	АПС *	Весовое соотношение			Состав продуктов синтеза, %			Состав БСП **, %		[η], д.е./г
		АПС	ММА	хлорбензол	ПС	ПММА	БСП	ПС	ПММА	
1	АПС-1	1	7	10	8,0	23,5	68,5	15,8	84,2	3,04
2		1	5	10	17,2	41,4	41,4	56,0	44,0	2,30
3		2	5	10	17,8	35,3	46,9	11,1	88,9	2,40
4		1	5	0	0,2	0,3	99,5	19,0	81,0	2,60
5	АПС-2	1	7	10	8,6	18,4	73,0	18,3	81,7	1,88
6		1	5	10	10,0	43,2	46,8	32,5	67,5	1,66
7		2	5	10	2,3	38,7	59,0	27,6	72,4	1,36
8		1	5	0	1,3	2,2	96,5	--	--	3,30
9	АПС-3	1	7	10	4,7	12,3	83,0	13,3	86,7	1,52
10		1	5	10	1,0	36,0	63,0	49,0	51,0	0,90
11		2	5	10	8,2	31,8	60,0	9,3	90,7	0,80
12		1	5	0	3,1	4,8	92,1	14,0	86,0	3,25
13	АПС-4	1	7	10	9,8	18,6	71,6	15,8	84,2	3,22
14		1	5	10	3,7	28,6	67,7	24,0	76,0	2,00
15		2	5	10	3,1	34,9	62,0	35,6	64,4	1,82
16		1	5	0	4,8	8,0	90,2	21,7	78,3	3,60

* АПС — «активный» ПС — получали прямой полимеризацией стирола в массе при использовании полифункциональных инициаторов различного строения с содержанием концевых (1, 3, 4) или «внутренних» перекисных групп (2).

** БСП — блок-сополимер.

Таблица 5

Результаты определения молекулярной массы и композиционной * неоднородности некоторых поли-(стирол-блок-метилметакрилатов)

БСП, №	N, вес. %	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w^{(A)} \cdot 10^{-3}$	$M_w^{(B)} \cdot 10^{-3}$	$P \cdot 10^{-3}$	$Q \cdot 10^{-3}$	P/P_{\max}	Q/Q_{\max}
1	11,1	2220	422	2360	-162,0	55,0	0,85	0,88
2	21,0	1150	400	1300	-135,0	88,0	0,94	0,95
3	10,0	1600	1320	1590	0	118,0	0	0,96
5	19,0	1040	200	843	0	0	0	0
6	31,0	510	200	573	-69,7	56,2	0,88	0,83
7	31,0	1350	1250	1300	0	257,0	0	0,94
8	6,0	3070	1170	3050	-47,6	64,9	0,45	0,90
10	19,0	320	95	356	-36,0	20,2	0,90	0,90
11	9,0	245	22	223	~0	~0	~0	~0

* N — содержание звеньев ПС в БСП (рефрактометрия); M_w — истинная ММ блок-сополимера; M_w^A , M_w^B — составляющие ММ-блоки мономеров; P — параметр, характеризующий изменение состава макромолекул блок-сополимера с изменением их ММ; Q — характеризует среднюю композиционную неоднородность блок-сополимера (для однородного по составу блок-сополимера $P=0$, $Q=0$, P_{\max} и Q_{\max} — соответствуют случаю максимальной композиционной неоднородности для данного блок-сополимера).

В табл. 5 приведены результаты определения композиционной неоднородности полученных образцов поли-(стирол-блок-метилметакрилатов).

Как видно, полученные блок-сополимеры обогащены звеньями метилметакрилата. Они обнаруживают значительную композиционную неоднородность, причем неоднородность блок-сополимеров по составу повышается с увеличением доли активного форполимера.

Выбирая соответствующий инициатор форполимеризации, меняя концентрационные и температурные условия блок-сополимеризации как на первой, так и на второй стадии процесса, можно получать блок-сополимеры различного состава, различной неоднородности.

Приведенные выше примеры позволяют надеяться, что полифункциональные инициаторы найдут в скором будущем широкое использование в процессах радикальной полимеризации и их можно смело рекомендовать для получения реакционноспособных олигомеров, полимеров и многих многокомпонентных полимерных систем.

Завершая рассмотрение и подводя общий итог проведенного анализа, нам представляется справедливым заявление, что проблема радикальной полимеризации скрывает еще довольно много интересных возможностей как теоретического, так и практического плана, раскрытие которых является задачей исследований в ближайшем будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mod. Plast, 52, 46, 1975.
2. Chem. Engng. News, 53, № 12, 12, 1975.
3. Plast. Industr. News Japan, 20, № 3, 40, 1974; 21, № 3, 39, 1975.
4. Plast. mod. elast., 1975, № 1, 81; № 2, 71, 76; № 3, 71.
5. Europ. Plast News, 3, 7, 1976.
6. Е. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
7. Р. J. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953.
8. G. M. Barnett, Mechanism of Polymer reactions, New York – London, 1954.
9. Т. Цурута, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
10. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1960.
11. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
12. A. M. North, Kinetics of free radical polymerisation Pergamon Oxford – London – New York – Toronto, 1966.
13. J. C. Bevington, Radical polymerisation, London – New York, 1961.
14. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
15. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Успехи химии, 42, 273, 1973.
16. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 42, 827, 1973.
17. Д. Н. Борт, Докторская диссертация, Москва, МГУ им М. В. Ломоносова, 1976.
18. Х. В. Мелвилл, Предисл. к кн. Н. Грасси «Химия процессов деструкции полимеров», Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 7.
19. В. А. Кабанов, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 25.
20. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Высокомолек. соед., A13, 1321, 1971; Полимеризация ионизирующихся мономеров, «Наука», 1975.
21. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
22. M. Hirooka, H. Jabuchi, S. Kowasumi, K. Nakaguchi, J. Polymer Sci., Polymer. Chem. Ed., 11, 1281, 1973.
23. В. Ф. Корнильева, М. Н. Мастерова, Е. С. Гарина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A13, 1380, 1971.
24. В. А. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», 1972.
25. Organic Peroxides, ed. D. Swern, New York – London – Sidney – Toronto, v. I, 1970; v. II, 1971; v. III, 1972.
26. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», 1972.
27. Нихон Юши К. К., № 3, Маруноучи, Чиеда-ку, Токио.
28. Noury initiators, Delyvery program polymerisation initiators, Nederland.
29. А. В. Барабанова, Л. В. Осинова, Химическая пром-сть за рубежом, 1973, № 12, 47.
30. А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, В. И. Галибей, Докл. АН СССР, 140, 1348, 1961.
31. В. И. Галибей, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., 7, 1746, 1965.
32. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, В. И. Галибей, Докл. АН СССР, 152, 1159, 1963.
33. С. С. Иванчев, Докторская диссертация, Одесса, Одесский гос. ун-т, 1968.
34. R. Burkhart, J. Faucher, J. Polymer Sci., A2, 3103, 1964.
35. A. T. M. Canal, G. M. Guzman, Ingng Text., 39, 71, 1975.
36. G. M. Burnett, N. S. Dayfrey, J. M. Pearson, Trans. Faraday Soc., 61, 1216, 1965.
37. G. M. Burnett, G. G. Kameron, B. M. Parker, Europ. Polymer. J., 5, 251, 1969.
38. R. D. Burkhart, J. C. Merrill, J. Phys. Chem., 73, 2699, 1969.
39. L. M. Arnett, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2027, 1952.
40. E. M. Bawn, S. F. Mellish, Trans. Faraday Soc., 47, 1216, 1957.
41. A. F. Maroni, Makromolek. Chem., 105, 43, 1967.
42. Г. С. Былина, М. С. Матвеенцева, Ю. А. Ольдекоп, Ж. физ. химии, 49, 2237, 1975.
43. О. Симамура, Р. Ито, Kagaku Chem., 14, 209, 1964.
44. С. С. Иванчев, Л. В. Скубилина, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б9, 706, 1967.
45. П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 166, 158, 1966.
46. Г. П. Гладышев, П. Е. Мессерле, Т. Т. Омаров, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 168, 1093, 1966.

47. Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Л. А. Зборщик, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1500.
48. W. Pryor, K. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5409, 1970.
49. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Вестник ЛГУ, 1970, № 22, 57.
50. H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto, Trans. Faraday Soc., 56, 524, 1960.
51. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. П. Николаев, Высокомолек. соед., А13, 876, 1971.
52. С. С. Иванчев, В. В. Коноваленко, П. И. Селиванов, Докл. АН СССР, 222, 657, 1975.
53. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 163, 1191, 1965.
54. R. Ehrlich, G. Mortimer, Advances Polymer Sci., 7, 386, 1971.
55. Англ. пат. 870043, 1961.
56. Пат. США 3691145, 1972.
57. H. A. Shah, F. Leonard, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 7, 537, 1951.
58. N. A. Milas, D. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc., 68, 642, 1946.
59. G. V. Schulz, G. Meyerhoff, Makromolek. Chem., 7, 317, 1951.
60. W. Hahn, A. Fisher, Makromolek. Chem., 16, 36, 1955.
61. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Т. А. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1958, 1482.
62. Г. Н. Петров, А. Е. Калаус, И. Б. Белов, Сб. Синтетический каучук, «Химия», 1976, стр. 411.
63. Т. И. Юрженко, Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», 1969, стр. 9.
64. С. С. Иванчев, О. Н. Романцова, О. С. Романова, Высокомолек. соед., А17, 2401, 1975.
65. С. С. Иванчев, В. П. Будтов, О. Н. Романцова, В. М. Беляев, О. С. Романова, Н. Г. Подосенова, Г. А. Отрадина, Высокомолек. соед., А18, 1005, 1976.
66. В. П. Будтов, С. И. Иванчев, В. М. Беляев, О. С. Романова, Г. А. Отрадина, Высокомолек. соед., А18, 2328, 1976.
67. Н. С. Цветков, Высокомолек. соед., 3, 408, 1961.
68. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 7, 169, 1965.
69. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., А16, 1936, 1974.
70. Н. С. Цветков, Докторская диссертация, Львов, Львовский гос. ун-т, 1972.
71. С. И. Кучанов, Н. Г. Иванова, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А18, 1870, 1976.
72. С. Г. Еригова, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А11, 2082, 1969.
73. С. С. Иванчев, Ю. Л. Жеребин, Высокомолек. соед., А16, 829, 1974.
74. В. А. Иванов, С. И. Кучанов, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А19, 1684, 1977.
75. Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев, Н. М. Домарева, Высокомолек. соед., А16, 893, 1974.
76. S. S. Iwantschew, N. G. Iwanowa, J. L. Sherebin, Plaste und Kautschuk, 23, 5, 1976.
77. А. Г. Иванова, С. С. Иванчев, Н. М. Домарева, Высокомолек. соед., А18, 2788, 1976.
78. С. С. Иванчев, Т. А. Толыгина, Е. И. Егорова, Г. Д. Баллова, Л. Ф. Ивачева, Авт. свид. 378390, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 19; Пласт. массы, 1974, № 2, 13.
79. А. Я. Сорокин, Т. Д. Корнева, В. А. Кузнецова, С. С. Иванчев, Пласт. массы, 1976, № 1, 17.
80. С. С. Иванчев, В. И. Кузнецов, З. Н. Поляков, Ю. Б. Монаков, З. А. Санкина, Авт. свид. 429065, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 19.
81. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Успехи химии, 34, 454, 1965.
82. Р. Переца, Блок- и привитые сополимеры, «Мир», 1964.
83. Р. Molineux, Makromolek. Chem., 37, 165, 1960; 43, 31, 1961.
84. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Химия и химич. технол., 11, 936, 1968.
85. Т. А. Толыгина, В. И. Галибей, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А14, 1027, 1972.

NEW CONCEPTS IN THE REACTION OF RADICAL POLYMERIZATION INITIATION IN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS SYSTEMS

Ivanchev S. S.

Review

Summary

Some features of radical polymerization with allowance for elementary reactions are analyzed. Particular attention is given to the consideration of the kinetic aspects and mechanism of initiation reaction conducting with the account of the structure of the initiator used, the nature and viscosity of a medium (the solvent, monomer and polymer being formed). The possibilities of the new type radical polymerization polyfunctional initiators are discussed allowing to perform a multistage synthesis of different macromolecules including comb-like, graft polymers and block-copolymers. The kinetic features of polymerization initiation by the polyfunctional initiators of different structure are analyzed and it is shown how to use them concretely.