

УДК 541(64+24)

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛИГОМЕРОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ**

Минько С. С., Кузаев А. И., Пучин В. А., Воронов С. А.

Методом ГПХ исследованы параметры ММР олигомеров стирола и 1,3-бутадиена, полученных в присутствии окислительно-восстановительных систем функциональный гидропероксид – бензоин – нафтенат железа. Установлено, что функции ММР олигомеров унимодальны и характеризуются отношением $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,4-1,6$; среднечисленная функциональность олигомеров составляет 1,5–1,8. Показано, что образование дефектных по функциональности молекул обусловлено протеканием реакции передачи цепи на гидропероксид. Теоретически обоснована возможность регулирования ММР олигомеров с конверсией мономера.

Свойства линейных и шитых полимеров, полученных на основе олигомеров с концевыми реакционноспособными группами, определяются в основном такими молекулярными характеристиками последних, как ММР и распределение по типам функциональности (РТФ) [1].

В последнее время были проведены исследования по синтезу олигомеров методом радикальной полимеризации, инициированной окислительно-восстановительными системами (ОВС), состоящими из функционального гидропероксида, бензоина и нафтената железа [2–4]. В связи с этим представляет интерес изучение параметров ММР и РТФ олигомеров и возможности их регулирования в таких процессах.

Цель настоящей работы – изучение молекулярных характеристик олигомеров на основе 1,3-бутадиена и стирола, синтезированных в присутствии ОВС.

Исходные функциональные гидропероксиды $ROOH$ ($R=(CH_3)_3C-OO-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-$ (I), $C_6H_5-C(CH_3)_2-$ (II), $HOCH_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-$ (III) содержали не менее 99% основного вещества. Использовали нафтенат железа (III) с содержанием железа 13,12%, бензоин марки ч.д.а. Мономеры и растворители очищали по известным методикам.

Полимеризацию проводили в градуированных стеклянных ампулах; кинетику изучали dilatометрически. Определение гидроксильных групп проводили методами ацетилирования [5] и изоцианатным [6], а пероксидных – iodометрическим [7]. Параметры ММР определяли методом ГПХ на приборе фирмы «Уотерс». Элэент – ТГФ, скорость его подачи 1,2 мл/мин, 298 К. Методики по калибровке колонок и расчету величин \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z и их отношений описаны ранее [8, 9].

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы олигомеров, синтезированных в присутствии ОВС с участием функциональных гидропероксидов. Условия синтеза олигомеров приведены в табл. 1, а их молекулярные параметры в табл. 2–4. Полученные данные показывают, что настоящий способ позволяет получать олигомеры с $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,4-1,6$ и $\bar{f}_n=1,5-1,8$, в то время как для олигомеров, синтезированных в присутствии инициаторов пероксидного класса, характерно $\bar{M}_w/\bar{M}_n>1,6$ и $\bar{f}_n>2$ [10, 11].

При синтезе полимеров методом радикальной полимеризации в присутствии инициаторов, обеспечивающих введение функциональных групп на стадии инициирования при условии рекомбинационного обрыва цепей, функциональность образующихся молекул равняется двум, а мгновенная

Таблица 1

Условия синтеза олигомеров в присутствии ОВС в растворе бензола при 333 К

Опыт, №	Мономер	Гидропероксид	[ROOH]	Нафтенат Fe(III) · 10 ⁴	[B]	Время полимеризации, ч	Конверсия, %
			кмоль · м ³				
1	Стирол	I	0,07	4,55	0,035	8,2	32
2	»	I	0,07	10,20	0,035	8,2	37
3	Бутадиен	I	0,15	1,0	0,10	60	19,0
4	»	III	0,15	1,0	0,10	60	19,5

Примечание. Концентрация стирола и бутадиена составляет 4 и 6 кмоль · м³ соответственно. Б — бензоин.

Таблица 2

Молекулярные характеристики ПС, полученного с использованием гидропероксида I при [ROOH]=0,70, [B]=0,035 кмоль/м³ и различных концентрациях нафтената Fe(III) при 333 К

[Нафтенат Fe(III)] · 10 ⁴ , кмоль · м ³	Конверсия, %	\bar{M}_n	$\bar{M}_n \cdot \bar{M}_w \cdot \bar{M}_z$	$M_{n_0}^*$	$M_{n_0}^{**}$
4,55	32	21 500	1 : 1,81 : 2,84	35 460	23 500
6,82	33	20 300	1 : 1,85 : 2,91	33 590	22 660
10,20	37	18 600	1 : 1,81 : 2,90	27 400	19 670

* Рассчитано по уравнению (3а).

** Рассчитано с учетом константы передачи на гидропероксид C_{ROOH} (табл. 5) и констант передачи на бензоин $C_B = 4 \cdot 10^{-3}$ и мономер $C_M = 6 \cdot 10^{-5}$.

Таблица 3

Молекулярные характеристики олигобутадиенов, синтезированных в присутствии различных гидропероксидов *

Гидропероксид	Конверсия, %	\bar{M}_n	$\bar{M}_n \cdot \bar{M}_w \cdot \bar{M}_z$	$\bar{\eta}_n \pm 0,15$
I	19,5	2500	1 : 1,37 : 2,24	1,70
II	19,0	2830	1 : 1,46 : 2,60	1,65
III	18,9	3210	1 : 1,50 : 2,74	1,65

* Условия полимеризации аналогичны опыту 3 табл. 1, растворитель — диоксан.

Таблица 4

Молекулярные характеристики олигобутадиенов, синтезированных в различных растворителях в присутствии гидропероксида III *

Растворитель	Конверсия, %	\bar{M}_n	$\bar{M}_n \cdot \bar{M}_w \cdot \bar{M}_z$	$\bar{\eta}_n \pm 0,15$
Бензол	19,0	3210	1 : 1,50 : 2,74	1,65
Толуол	19,5	2930	1 : 1,38 : 2,38	1,68
Диоксан	18,9	2820	1 : 1,46 : 2,37	1,60
Метилэтилкетон	17,8	3170	1 : 1,40 : 2,27	1,60

* Условия полимеризации аналогичны опыту 3 табл. 1.

функция ММР полимера описывается распределением Шульца [12]

$$q_n(M) = \gamma^2 M e^{-\gamma M}, \quad (1)$$

где
$$\gamma = \frac{1}{P_n M_0}, \quad P_n = \frac{2(k_p/k_0^{1/2})[M]}{k_t^{1/2}[I]^{1/2}}$$

Для данной функции ММР характерно соотношение $\bar{M}_n : \bar{M}_w : \bar{M}_z = 1 : 1,5 : 2$. Отклонение функции ММР от теоретической и возникновение

РТФ у олигомеров обусловлено протеканием реакций передачи цепи на компоненты реакционной смеси и зависимостью констант элементарных реакций от степени полимеризации и конверсии мономера [13]. Вместе с тем изменение функции ММР с конверсией мономера связано (см. уравнение (1)) с изменением отношения $[M] : [I]$ или в общем случае $v_n : v_i$, где v_n и v_i — скорости полимеризации и инициирования соответственно. Приближение функции ММР получаемого полимера к теоретической осуществляется путем поддержания постоянства отношения $v_n : v_i$ по ходу процесса полимеризации. Это достигается несколькими путями: порционным вводом инициатора по ходу процесса или проведением полимеризации в неизотермическом режиме. Осуществление процесса в нестационарном режиме для регулирования ММР олигомеров требует специальных сложных расчетов, и поэтому часто программу ввода компонентов подбирают эмпирически [14].

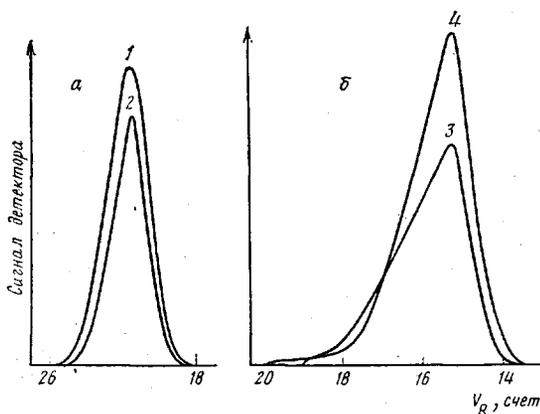


Рис. 1

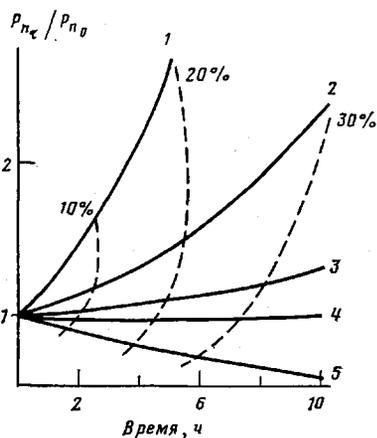


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы олигомеров стирола (а) и 1,3-бутадиена (б). Обозначения соответствуют номерам опытов в табл. 1

Рис. 2. Зависимости P_n/P_{n_0} от времени, рассчитанные для температуры 333 К при $[B]_0$ [нафтенат Fe(III)] $_0 = 1,932 \cdot 10^{-5}$ (кмоль \cdot м 3) 2 и концентрациях бензоина 0,01 (1), 0,02 (2), 0,035 (3), 0,05 (4) и 1,0 кмоль \cdot м 3 (5). Штриховыми линиями соединены точки на кривых, соответствующие 10, 20 и 30% конверсии мономера

Применение ОВС позволяет по-новому подойти к проблеме регулирования ММР с конверсией мономера. В работе [2] получено уравнение для скорости полимеризации, инициированной ОВС,

$$v_n = (k_p/k_0^{1/2}) (fk_2 [B] [\text{нафтенат Fe(III)}]_0)^{1/2} [M], \quad (2)$$

где f — эффективность иницирования, k_2 — константа скорости реакции бензоина и нафтената железа (III), $[\text{нафтенат Fe(III)}]_0$ — начальная концентрация нафтената железа (III).

Из уравнения (2) можно получить выражение для средней степени полимеризации

$$P_n = P_{n_0} \exp \left(-\alpha \left[1 - \exp \left(-\frac{\beta}{2} \tau \right) \right] + \frac{\beta}{2} \tau \right), \quad (3)$$

где

$$\alpha = \frac{2k_p}{k_0^{1/2}} \left(\frac{f[B]_0}{k_2 [\text{нафтенат Fe(III)}]_0} \right)^{1/2},$$

$$\beta = k_2 [\text{нафтенат Fe(III)}]_0, \quad P_{n_0} = \frac{2k_p}{k_0^{1/2}} \frac{[M]_0}{(k_2 f [B]_0 [\text{нафтенат Fe(III)}]_0)^{1/2}}. \quad (3a)$$

Как видно из уравнения (2), скорость иницирования описывается уравнением первого порядка с эффективной константой, равной произведению k_2 и начальной концентрации нафтената железа. Следовательно, изменяя начальную концентрацию нафтената Fe(III), можно изменять эффективную константу псевдомономолекулярной реакции образования свободных радикалов в данной ОВС и тем самым при заданных P_{n_0} и T регулировать характер изменения соотношения $v_n : v_n$ с конверсией мономера.

Таким образом, особенности иницирования полимеризации ОВС позволяют теоретически обосновать возможность регулирования ММР полимеров путем изменения начального соотношения компонентов ОВС. Для сохранения постоянства ММР по ходу процесса из заданной степени полимеризации при данной температуре процесса находят произведение [нафтенат Fe(III)]₀ [B]₀ (уравнение (3а)) и затем на основании уравнения (3) находят пару [B]₀ и [нафтенат Fe(III)]₀, для которой при данных условиях полимеризации соблюдается соотношение $P_{n_t} : P_{n_0} \approx 1$. Для проведения этой операции целесообразно использовать ЭВМ.

На рис. 2 приведена диаграмма, рассчитанная на основании уравнения (3) и отражающая характер изменения средней степени полимеризации с конверсией мономера при различных исходных соотношениях бензоина и нафтената железа. Как видно из рис. 2, можно найти такое соотношение концентраций реагентов, при которых P_n практически не изменяется. Очевидно, что концентрация мономера не влияет на отношение $P_{n_t} : P_{n_0}$, а определяет произведение [B]₀ [нафтенат Fe(III)]₀.

Результаты исследований молекулярных параметров олигомеров, синтезированных при исходных концентрациях компонентов ОВС, выбранных на основании вышеизложенных предпосылок, показывают, что данный метод позволяет получать олигомеры с индексом полидисперсности, близким к теоретическому. Однако ММ полученных полимеров и их среднечисленная функциональность ниже теоретически ожидаемых. Рассчитанные на основании экспериментально определенных значений \bar{M}_n и скоростей полимеризации данные (табл. 5) свидетельствуют о том, что образование дефектных по функциональности молекул и отклонение функции ММР от теоретической обусловлено, по-видимому, в основном реакцией передачи цепи на гидропероксид. Как видно из данных табл. 5, значения константы скорости передачи цепи на гидропероксид при иницировании полимеризации стирола гидропероксидом I в различных условиях хорошо согласуются между собой и близки к литературным для гидропероксида изопропилбензола [15]. Из данных табл. 3 и 4 видно, что природа гидропероксида и растворителя не оказывает существенного влияния на молекулярные параметры олигомеров.

Таким образом, из полученных результатов следует, что уменьшение доли дефектных по функциональности молекул может быть достигнуто при проведении полимеризации в условиях, обеспечивающих снижение вклада реакции передачи цепи на гидропероксид.

Таблица 5

Расчет константы передачи цепи на гидропероксид I полистирольными радикалами *

[ROOH]	[Нафтенат Fe(III)] · 10 ⁴	[B]	$\frac{v_n}{[M]^2} \cdot 10^7$, кмоль · м ⁻² · с ⁻¹	$\frac{1}{P_n} \cdot 10^4$	σ_{ROOH}
	кмоль · м ³				
0,025	6,82	—	9,31	12,7	0,090
0,025	0,682	—	6,94	10,4	0,080
0,025	—	—	5,56	8,3	0,071
0,05	5,02	0,05	46,0	42,9	0,080

* При конверсии не более 10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Энгелис С. Г.* В кн.: Докл. I Всес. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1977, с. 179.
2. *Минько С. С., Пучин В. А., Кучер Р. В., Токарев В. С., Дикий М. А., Панченко Ю. В.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 961.
3. *Воронов С. А., Пучин В. А., Минько С. С., Токарев В. С., Ласгухин Ю. А., Мартынюк-Лотоцкая А. Н., Дикий М. А., Вайда М. С., Киселев Е. М. А.* с. 817027 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1981, № 12, с. 99.
4. *Минько С. С., Воронов С. А., Пучин В. А., Дикий М. А., Гевусь О. И. А.* с. 927805 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1982, № 18, с. 125.
5. *Царева Г. В.* Промышленность СК, 1979, № 4, с. 4.
6. *Stag P. Analyst*, 1946, v. 71, № 844, p. 557.
7. *Антоновский В. Л., Бузланова М. М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978, с. 14.
8. *Кузаев А. И.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1146.
9. *Барзыкина Р. А., Радугин В. С., Кузаев А. И., Эстрин Я. И.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1440.
10. *Баранцевич Е. Н., Картавых В. П., Драч Б. А., Иванчев С. С., Насонова Т. П., Ротенберг Э. Б.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2263.
11. *Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Белов И. Б.* Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 10, с. 711.
12. *Френкель С. Я.* Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
13. *Гладышев Г. П., Попов В. А.* Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 12.
14. *Спирин Ю. Л., Кочетов Д. П.* В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, с. 97.
15. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 114.

Львовский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
3.V.1983

Отделение Института химической
физики АН СССР

MOLECULAR CHARACTERISTICS OF OLIGOMERS SYNTHESIZED IN THE PRESENCE OF REDOX SYSTEMS

Min'ko S. S., Kuzaev A. I., Puchin V. A., Voronov S. A.

Summary

The parameters of MMD of oligomers of styrene and 1,3-butadiene synthesized in the presence of redox systems: functional hydroperoxide – benzoine – iron naphthenate have been studied by GPC method. The MMD functions of oligomers are unimodal and are characterized by the ratio $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.4-1.6$, the number-averaged functionality of oligomers is equal to 1.5-1.8. The formation of molecules of defective functionality is shown to be a result of the reaction of chain transfer to hydroperoxide. The possibility of regulation of oligomers MMD in the process of synthesis is theoretically grounded.