

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 9, с. 1589–1612

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):542.952:546.21

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА КАК НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ¹

© 2008 г. С. А. Курочкин, В. П. Грачев, Г. В. Королев

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

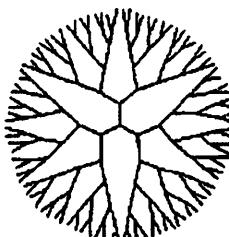
Поступила в редакцию 05.07.2007 г.

Принята в печать 18.01.2008 г.

Впервые предложено синтезировать макромолекулы гиперразветвленной архитектуры методом трехмерной радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии кислорода, являющегося сильным ингибитором цепных свободнорадикальных процессов. Ингибиция радикальной полимеризации молекулярным кислородом обеспечивает уменьшение длины первичной полимерной цепи с “подвешенными” на ней двойными связями, что позволяет вплоть до конверсии 100% избежать образования нерастворимого геля, наблюдаемого при конверсии менее 1% при протекании трехмерной радикальной полимеризации в обычных условиях. На основе кинетической схемы, включающей около 100 элементарных реакций, изучено влияние температуры и концентрации реагентов на кинетические характеристики процесса и на структурные параметры гиперразветвленных полимеров из метакриловых и стиролоподобных мономеров. Найдены оптимальные условия, позволяющие с достаточно высоким выходом синтезировать гиперразветвленные полимеры заданной архитектуры и функциональности, определяемой наличием кислородсодержащих групп в первичной полимерной цепи и на ее концах.

В последнее время гиперразветвленные полимеры (ГРП) привлекают к себе все больший интерес. Это связано прежде всего с наличием у них уникальных свойств (высокая растворимость и термодинамическая совместимость, низкая вязкость растворов, способность макромолекул ГРП служить в качестве наноконтейнеров для “гостевых” молекул и т.д.), открывающих широкие возможности практического применения ГРП в различных областях техники, медицины и биологии [1, 2].

Исторически сложилось так, что уникальность свойств ГРП впервые была обнаружена у дендримеров, частного примера ГРП с регулярной структурной организацией [3, 4]:



Синтез дендримеров осуществляется многостадийным способом. На каждой стадии необходимо проводить как минимум две реакции – присоединение новых мономерных блоков и снятие защиты функциональных групп [4]. Использование мономеров той же природы с незащищенными функциональными группами позволяет синтезировать ГРП одностадийным способом. При этом структура образующихся полимеров менее

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32543).

E-mail: oligo@icp.ac.ru (Курочкин Сергей Александрович).

регулярна, однако их свойства сопоставимы с уникальными свойствами дендримеров [5].

Наряду с подходами, использующими в качестве основной химической реакции ступенчатую полимеризацию [4, 5], в последнее время активно исследуют способы получения ГРП методом цепной свободнорадикальной полимеризации [5]. В указанных работах можно выделить два основных направления: синтез ГРП на основе специально синтезируемых мономеров (так называемых инимеров) по механизму винильной полимеризации с самоконденсацией [6–11]; синтез ГРП методом трехмерной радикальной полимеризации поливинильных мономеров в условиях образования коротких первичных полимерных цепей [12–21].

Первый вариант синтеза ГРП по механизму винильной полимеризации с самоконденсацией в принципе имеет схожие черты со ступенчатой полимеризацией. Второе направление имеет свои специфические особенности.

Во-первых, проведение радикальной полимеризации поливинильных мономеров при обычных условиях приводит к сеткообразованию уже при конверсии менее 1%. Поэтому необходимо создавать условия, при которых критическая конверсия гелеобразования сдвигается в сторону увеличения вплоть до конверсии 100%. Это условие обеспечивается интенсификацией реакции обрыва материальной цепи. Из теории радикальной полимеризации [22] известно, что скорость обрыва материальной цепи можно увеличить либо повышением скорости инициирования, либо введением в полимеризующуюся систему ингибиторов или агентов и катализаторов передачи цепи. Еще один развивающийся подход к получению ГРП методом радикальной полимеризации поливинильных мономеров – перевод процесса радикальной полимеризации в режим “живых” цепей [19–21]. В данном случае первичная полимерная цепь (ППЦ) растет линейно с конверсией (в отличие от обычной радикальной полимеризации, когда ППЦ приобретает свое конечное значение практически мгновенно), что также является эффективным средством контроля длины материальной цепи. В последние годы была разработана новая теория гелеобразования [23–25] применительно к трехмерной радикальной полимеризации. Эта теория является альтернативной известной тео-

рии Флори–Штокмайера, применение которой в области трехмерной радикальной полимеризации необоснованно и неправомерно. Новая теория позволяет определять условия (концентрация реагентов, температура и т.д.) проведения трехмерной радикальной полимеризации для получения ГРП перечисленными выше способами с максимальным выходом, который непосредственно определяется критической конверсией гелеобразования.

Во-вторых, получаемые методом трехмерной радикальной полимеризации – это сложный полидисперсный продукт, содержащий как ППЦ в отдельности, так и макромолекулы, состоящие из десятков и сотен объединившихся цепей. При получении ГРП методом трехмерной радикальной полимеризации состояние полимеризующейся системы, из которой выделяют целевой полимерный продукт, всегда соответствует предгелевому состоянию, т.е. такому состоянию, когда непрерывной трехмерной сетки еще не образовалось. Чем ближе состояние полимеризующейся системы к точке геля, тем более разветвленными и более полидисперсными будут полученные ГРП [21]. Более того, ММР таких полимеров имеет мультимодальный характер [20].

В-третьих, получаемые методом трехмерной радикальной полимеризации ГРП будут неизбежно иметь такие структурные дефекты, как циклы различной величины из-за взаимодействия растущего полимерного радикала с “подвешенной” двойной связью своей же макромолекулы. Очевидно, что с конверсией вероятность образования циклических структур будет возрастать вследствие увеличения гибкости полимерной цепи и образования макромолекулярного клубка с повышенной локальной концентрацией собственных “подвешенных” двойных связей, в то время как концентрация мономера в общем объеме будет уменьшаться.

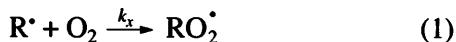
Тем не менее, такие полимеры по ряду свойств не уступают ГРП, синтезированным методами ступенчатой трехмерной полимеризации.

Анализируя литературу, можно проследить еще одну тенденцию в развитии области синтеза ГРП – упрощение процесса их получения и стремление использовать широкодоступное технологически значимое сырье, а не специально синтези-

руемые мономеры, которые еще более удорожают ГРП на их основе [5].

Следуя указанной тенденции, мы впервые предложили синтезировать ГРП с функциональными кислородсодержащими группами радикальной полимеризацией виниловых мономеров в присутствии кислорода. В качестве мономеров при этом выступают широко распространенные продукты: поливинильные соединения (олигоэфир(мет)акрилаты, дивинилбензол и другие) в сочетании с моновинильными соединениями ((мет)акрилаты, стирол и т.д.) во всевозможных комбинациях.

Кислород является чрезвычайно эффективным акцептором углеродцентрированных свободных радикалов: значение константы скорости k_x приведенной ниже реакции лежит в пределах $(2\text{--}3) \times 10^9$ л/моль с [26]:



В случае радикальной полимеризации виниловых мономеров O_2 играет роль ингибитора, эффективность которого зависит от реакционной способности двойной связи данного мономера по отношению к радикалу RO_2^\cdot . Как правило, численное значение константы скорости k_r реакции (2) в 10–100 раз меньше, чем константы k_p реакции (3):



(R^\cdot – углеродцентрированный радикал). Очевидно, что чем меньше величина k_r/k_p , тем выше эффективность O_2 как ингибитора. При $k_r : k_p = 1$ ингибирующий эффект O_2 исчезает вовсе. При $k_r : k_p < 1$ присутствие кислорода в полимеризационной системе уменьшает длину ППЦ и может быть использовано для этой цели в процессах синтеза ГРП.

Более того, в присутствии кислорода в полимеризационной системе возникают процессы, квалифицируемые как радикально-инициированное окисление виниловых мономеров. Они хорошо изучены [27, 28] и приводят к формированию в образующихся полимерах кислородсодержащих функциональных групп

$\Rightarrow\text{COH}$, $-\text{C(O)OH}$, $\Rightarrow\text{COOH}$, $\Rightarrow\text{C-O-C}\leftarrow$, $\Rightarrow\text{C-OO-C}\leftarrow$, альдегидных и кетонных.

И, наконец, в присутствии кислорода в полимеризационной системе образуются вещества, являющиеся радикально-цепными инициаторами (пероксины, гидропероксины), поэтому при синтезе ГРП резко снижается или вообще отпадает необходимость использования традиционных инициаторов. Такие ГРП можно применять в радикальной полимеризации как полинициаторы с соответствующим положительным эффектом [29, 30].

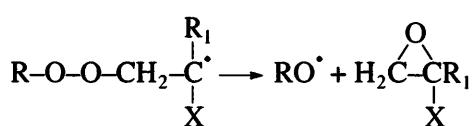
Следовательно, использование при синтезе ГРП доступного и дешевого реагента (кислорода) открывает возможность одновременно и регулировать длину цепи (и соответственно степень разветвленности), и формировать в макромолекулах ГРП кислородсодержащие функциональные группы. С технологической и экономической точки зрения данный метод представляется достаточно перспективным для получения ГРП с широким набором функциональных групп. При этом вариация макромолекулярного скелета ГРП ограничена лишь разнообразием виниловых мономеров.

Цель настоящей работы – теоретическое изучение влияния условий (температура, концентрации реагентов) на кинетические характеристики процесса и на структурные параметры ГРП, синтезируемых методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода на основе метакриловых и стиролоподобных мономеров, и поиск оптимальных условий синтеза. Основными критериями выбора оптимальных условий являются наибольший выход полимерного продукта наиболее разветвленной структуры при максимальной скорости процесса. Для этого нами была составлена кинетическая схема, включающая наиболее значимые элементарные реакции, описывающие процесс окислительной полимеризации виниловых мономеров. Численно решена система обыкновенных дифференциальных уравнений для мгновенных скоростей изменения концентраций начальных реагентов, промежуточных частиц, конечных продуктов и функциональных групп в соответствии с выбранной схемой процесса.

КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА

В Приложении представлена кинетическая схема процесса трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода с соответствующим набором констант скорости элементарных реакций для двух рассматриваемых нами типов мономеров: метакрилатов и стиролоподобных мономеров. Рассмотрен случай сополимеризации дивинильных мономеров в сочетании с моновинильными в растворе *o*-ксилола. В данном случае полагаем, что реакционная способность всех винильных групп (две двойные связи в дивинильном соединении, "подвешенная" двойная связь, двойная связь моновинильного соединения) одинакова для однотипных мономеров. Так же одинакова реакционная способность свободных радикалов, образующихся в реакциях роста цепи по этим винильным группам, т.е. константы сополимеризации полагаем равными единице.

Величина константы скорости реакции присоединения кислорода к С-центрированному радикалу (П3) указывает на высокую эффективность кислорода как ингибитора радикальной полимеризации. Однако радикалы RO_2^\cdot способны по реакции (П4) реагировать с двойной связью мономеров, регенерируя таким образом кинетическую и материальную цепи. Образующиеся при этом С-центрированные радикалы являются неустойчивыми и могут мономолекулярно распадаться (реакция (П5)) с образованием радикала RO^\cdot и эпоксидной группы на месте двойной связи мономера [26]:



($\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$).

В результате в зависимости от того, что представляет собой X (фрагмент моновинильного мономера, либо фрагмент дивинильного мономера с непрореагировавшей двойной связью или с образовавшейся ранее на ее месте эпоксидной группой, либо фрагмент дивинильного мономера, входящего в состав полимерной цепи), могут образовываться различные продукты, содержащие эпоксидную группу (низкомолекулярное соединение с эпоксидной группой, либо низкомолекулярное соединение с двойной связью и с эпоксидной

группой или с двумя эпоксидными группами, либо полимерная цепь с "подвешенной" эпоксидной группой соответственно). Следовательно, полученные таким образом ГРП будут содержать в своей структуре "подвешенные" эпоксидные группы.

Если С-центрированные радикалы, образующиеся по реакции (П4), не распадаются по реакции (П5), а продолжают расти, то полимерная цепочка будет содержать пероксидные группы, которые также являются лабильными. При их распаде (реакции (П6), (П7)) образуются свободные радикалы RO^\cdot , способные инициировать полимеризацию, повышая тем самым скорость процесса. Инициирование этими пероксидными группами характеризуется своей собственной эффективностью f . В случае неэффективного распада (с точки зрения инициирования) на концах первичных полимерных цепей будут образовываться различные кислородсодержащие функциональные группы z_0 (гидроксильные, альдегидные и карбоксильные группы).

Вследствие высокой реакционной способности радикалов RO_2^\cdot они могут реагировать с насыщенными углеводородами, отрывая от них атом водорода. При этом кинетическая цепь продолжается, а на конце оборвавшейся ППЦ образуется гидропероксид (реакция (П8)). В результате термического и индуцированного распада гидропероксидов (реакции (П9)–(П12)) также формируются кислородсодержащие функциональные группы (в основном гидроксильные). Образующиеся при этом свободные радикалы RO^\cdot , будучи сильно реакционноспособными, могут также отрывать атом водорода от углеводородной молекулы (реакция (П13)) или же инициировать процесс полимеризации по реакции (П14). Если в качестве углеводорода RH в реакциях выступают фрагменты полимерной цепи, то получаемые полимеры будут иметь дополнительное разветвление.

В данной схеме полагаем, что квадратичный обрыв цепей во всех случаях (реакции (П15)–(П25) кроме реакции (П22)) происходит путем рекомбинации соответствующих свободных радикалов.

Согласно этой кинетической схеме, была составлена система дифференциальных уравнений

для скоростей изменения исходных реагентов, промежуточных веществ и частиц, конечных продуктов и функциональных групп:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[I]}{dt} &= k_i[I] \\
 -\frac{d[M_1]}{dt} &= \\
 &= k_p[M_1]([R^\cdot] + [R_1^\cdot] + [R_2^\cdot] + [R_2^{ep\cdot}] + [R_2^{ep*}]) + \\
 &\quad + k_r[M_1][RO_2^\cdot] + k'_r[M_1][ROOH] + \\
 &\quad + k'_p[M_1]([RO^\cdot] + [HO^\cdot]) \\
 -\frac{d[M_2]}{dt} &= \\
 &= 2k_p[M_2]([R^\cdot] + [R_1^\cdot] + [R_2^\cdot] + [R_2^{ep\cdot}] + [R_2^{ep*}]) + \\
 &\quad + 2k_r[M_2][RO_2^\cdot] + 2k'_r[M_2][ROOH] + \\
 &\quad + 2k'_p[M_2]([RO^\cdot] + [HO^\cdot]) \\
 -\frac{d[M'_2]}{dt} &= \\
 &= k_p[M'_2]([R^\cdot] + [R_1^\cdot] + [R_2^\cdot] + [R_2^{ep\cdot}] + [R_2^{ep*}]) + \\
 &\quad + k_r[M'_2][RO_2^\cdot] + k'_r[M'_2][ROOH] + \\
 &\quad + k'_p[M'_2]([RO^\cdot] + [HO^\cdot]) - \\
 &\quad - 2k_p[M_2]([R^\cdot] + [R_1^\cdot] + [R_2^\cdot] + [R_2^{ep\cdot}] + [R_2^{ep*}]) - \\
 &\quad - k_p[R_2^\cdot]([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\
 &\quad - k_x[R_2^\cdot][O_2] - 2k'_r[M_2][ROOH] - \\
 &\quad - k_{dr}[R_2^\cdot][ROOH] - 2k'_p[M_2]([RO^\cdot] + [HO^\cdot]) - \\
 &\quad - k_{15-17}[R_2^\cdot]([R^\cdot] + [R_1^\cdot] + 2[R_2^\cdot] + [R_2^{ep\cdot}] + [R_2^{ep*}]) - \\
 &\quad - k_{20}[RO_2^\cdot][R_2^\cdot] - k_{21}[RO^\cdot][R_2^\cdot] - k_{25}[HO^\cdot][R_2^\cdot] \\
 -\frac{d[M_2^{ep}]}{dt} &=
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= k_p[M_2^{ep}][[R^\cdot] + [R_1^\cdot] + [R_2^\cdot] + [R_2^{ep\cdot}] + [R_2^{ep*}]) + \\
 &\quad + k_r[M_2^{ep}][RO_2^\cdot] + k'_r[M_2^{ep}][ROOH] + \\
 &\quad + k'_p[M_2^{ep}][[RO^\cdot] + [HO^\cdot]) + k_{iz}[R_2^\cdot] \\
 \frac{d[R^\cdot]}{dt} &= 2k_i[I] + k_p([R_1^\cdot] + [R_2^\cdot] + [R_2^{ep\cdot}] + [R_2^{ep*}]) \times \\
 &\quad \times ([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) + k_{tr}[RO_2^\cdot][RH] + \\
 &\quad + k'_r[ROOH]([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) + \\
 &\quad + k'_r[RO^\cdot][RH] + k'_p([RO^\cdot] + [HO^\cdot]) \times \\
 &\quad \times ([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\
 &\quad - k_x[R^\cdot][O_2] - k_{dr}[R^\cdot][ROOH] - \\
 &\quad - k_{15}[R^\cdot](2[R^\cdot] + [R_1^\cdot] + [R_2^\cdot] + [R_2^{ep\cdot}] + [R_2^{ep*}]) - \\
 &\quad - k_{20}[R^\cdot][RO_2^\cdot] - k_{21}[R^\cdot][RO^\cdot] - k_{25}[R^\cdot][HO^\cdot] \\
 \frac{d[R_1^\cdot]}{dt} &= k_r[RO_2^\cdot][M_1] - \\
 &\quad - k_p[R_1^\cdot]([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\
 &\quad - k_x[R_1^\cdot][O_2] - k_{iz}[R_1^\cdot] - k_{dr}[R_1^\cdot][ROOH] - \\
 &\quad - k_{15-16}[R_1^\cdot]([R^\cdot] + 2[R_1^\cdot] + [R_2^\cdot] + [R_2^{ep\cdot}] + [R_2^{ep*}]) - \\
 &\quad - k_{20}[R_1^\cdot][RO_2^\cdot] - k_{21}[R_1^\cdot][RO^\cdot] - k_{25}[R_1^\cdot][HO^\cdot] \\
 \frac{d[R_2^\cdot]}{dt} &= 2k_r[RO_2^\cdot][M_2] - \\
 &\quad - k_p[R_2^\cdot]([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\
 &\quad - k_x[R_2^\cdot][O_2] - k_{iz}[R_2^\cdot] - k_{dr}[R_2^\cdot][ROOH] - \\
 &\quad - k_{15-17}[R_2^\cdot]([R^\cdot] + [R_1^\cdot] + 2[R_2^\cdot] + [R_2^{ep\cdot}] + [R_2^{ep*}]) - \\
 &\quad - k_{20}[R_2^\cdot][RO_2^\cdot] - k_{21}[R_2^\cdot][RO^\cdot] - k_{25}[R_2^\cdot][HO^\cdot]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_2^{\cdot\cdot}]}{dt} &= k_r[RO_2^{\cdot}][M'_2] - \\ &- k_p[R_2^{\cdot\cdot}](M_1 + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\ &- k_x[R_2^{\cdot\cdot}][O_2] - k_{iz}[R_2^{\cdot\cdot}] - k_{dR}[R_2^{\cdot\cdot}][ROOH] - \\ &- k_{15-18}[R_2^{\cdot\cdot}](R^{\cdot} + R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + 2[R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) - \\ &- k_{20}[R_2^{\cdot\cdot}][RO_2^{\cdot}] - k_{21}[R_2^{\cdot\cdot}][RO^{\cdot}] - k_{25}[R_2^{\cdot\cdot}][HO^{\cdot}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_2^{ep\bullet}]}{dt} &= k_r[RO_2^{\cdot}][M_2^{ep}] - \\ &- k_p[R_2^{ep\bullet}](M_1 + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- k_x[R_2^{ep\bullet}][O_2] - k_{iz}[R_2^{ep\bullet}] - k_{dR}[R_2^{ep\bullet}][ROOH] - \\ &- k_{15-19}[R_2^{ep\bullet}](R^{\cdot} + R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + 2[R_2^{ep\bullet}]) - \\ &- k_{20}[R_2^{ep\bullet}][RO_2^{\cdot}] - k_{21}[R_2^{ep\bullet}][RO^{\cdot}] - k_{25}[R_2^{ep\bullet}][HO^{\cdot}] \end{aligned}$$

$$\frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} =$$

$$= k_x[O_2](R^{\cdot} + R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) +$$

$$+ k_d^{\prime\prime}[ROOH]^2 - k_r[RO_2^{\cdot}](M_1 + 2[M_2] +$$

$$+ [M'_2] + [M_2^{ep}]) - k_{tr}[RO_2^{\cdot}][RH] -$$

$$- k_{20}[RO_2^{\cdot}](R^{\cdot} + R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + 2[R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) -$$

$$- 2k_{22}[RO_2^{\cdot}]^2 - k_{23}[RO_2^{\cdot}][RO^{\cdot}] - k_{25}[RO_2^{\cdot}][HO^{\cdot}]$$

$$\frac{d[RO^{\cdot}]}{dt} = k_{iz}(R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) +$$

$$+ 2fk_d[PG] + k_d'[ROOH] + k_d^{\prime\prime}[ROOH]^2 +$$

$$+ k_r'[ROOH](M_1 + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) +$$

$$+ k_{dR}[ROOH](R^{\cdot} + R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) -$$

$$- k_{tr}'[RO^{\cdot}][RH] -$$

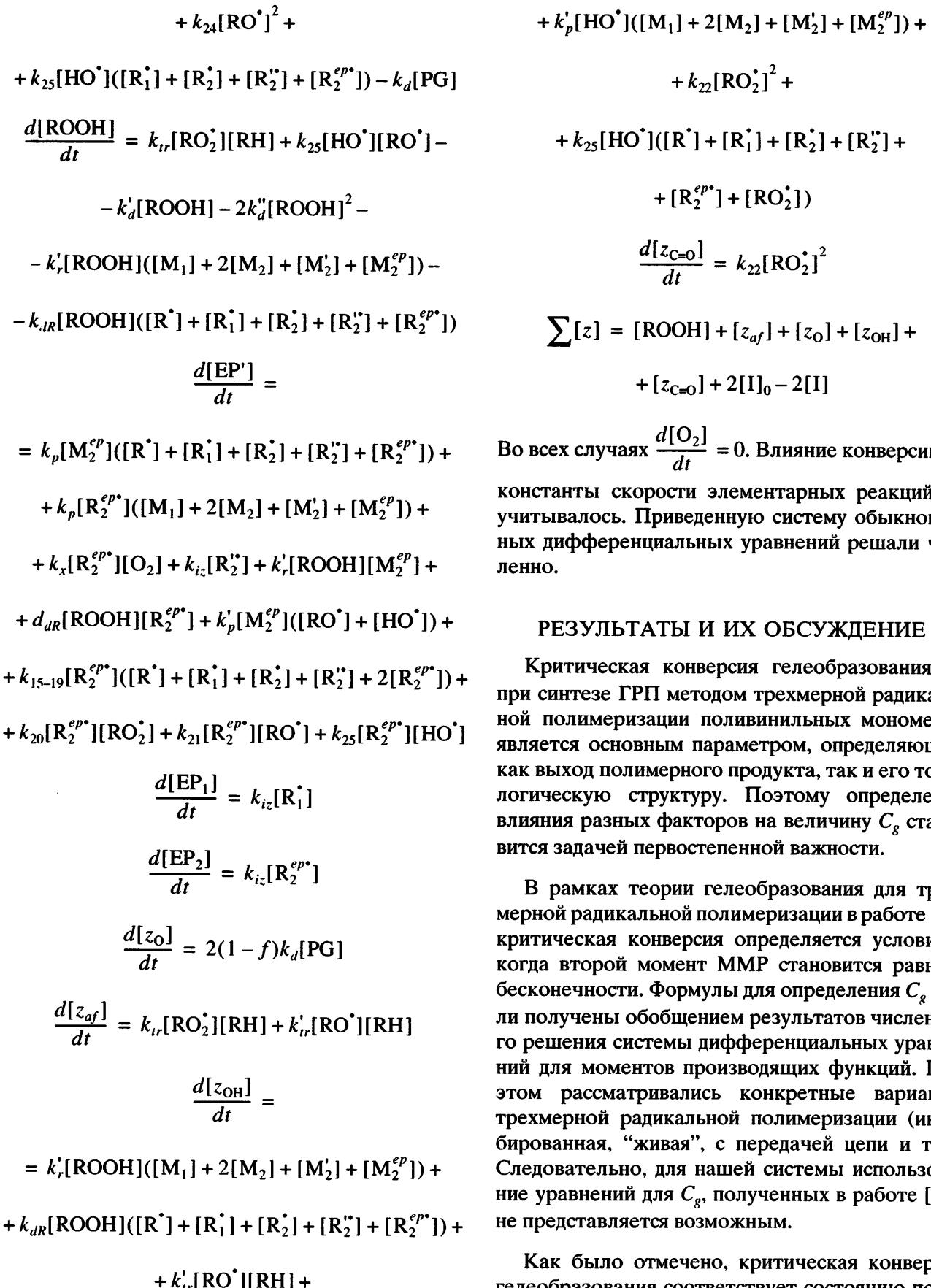
$$\begin{aligned} &- k_p'[RO^{\cdot}](M_1 + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\ &- k_{21}[RO^{\cdot}](R^{\cdot} + R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) - \\ &- k_{23}[RO^{\cdot}][RO_2^{\cdot}] - 2k_{24}[RO^{\cdot}]^2 - k_{25}[RO^{\cdot}][HO^{\cdot}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[HO^{\cdot}]}{dt} &= k_d'[ROOH] - \\ &- k_p'[HO^{\cdot}](M_1 + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\ &- k_{25}[HO^{\cdot}](R^{\cdot} + R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}] + \\ &\quad + [RO_2^{\cdot}] + [RO^{\cdot}]) \end{aligned}$$

$$\frac{d[RH]}{dt} = k_{tr}[RO_2^{\cdot}][RH] + k_{tr}'[RO^{\cdot}][RH]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[J]}{dt} &= k_p[M'_2](R^{\cdot} + R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) + \\ &+ k_p[R_2^{\cdot\cdot}](M_1 + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) + \\ &+ k_x[R_2^{\cdot\cdot}][O_2] + k_r'[ROOH][M'_2] + \\ &+ k_{dR}[ROOH][R_2^{\cdot\cdot}] + k_p'[M'_2](RO^{\cdot}) + [HO^{\cdot}]) + \\ &+ k_{15-18}[R_2^{\cdot\cdot}](R^{\cdot} + R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + 2[R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) + \\ &+ k_{20}[RO_2^{\cdot}][R_2^{\cdot\cdot}] + k_{21}[RO^{\cdot}][R_2^{\cdot\cdot}] + k_{25}[HO^{\cdot}][R_2^{\cdot\cdot}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[PG]}{dt} &= k_p(R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) \times \\ &\times (M_1 + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) + \\ &+ k_x[O_2](R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) + \\ &+ k_{dR}[ROOH](R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) + \\ &+ k_{15-19}(R^{\cdot} + 2R_1^{\cdot} + 2R_2^{\cdot} + 2[R_2^{\cdot\cdot}] + 2[R_2^{ep\bullet}]) \times \\ &\times (R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) + k_{20}[RO_2^{\cdot}](R^{\cdot} + \\ &+ 2R_1^{\cdot} + 2R_2^{\cdot} + 2[R_2^{\cdot\cdot}] + 2[R_2^{ep\bullet}]) + \\ &+ k_{21}[RO^{\cdot}](R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + [R_2^{\cdot\cdot}] + [R_2^{ep\bullet}]) + \end{aligned}$$



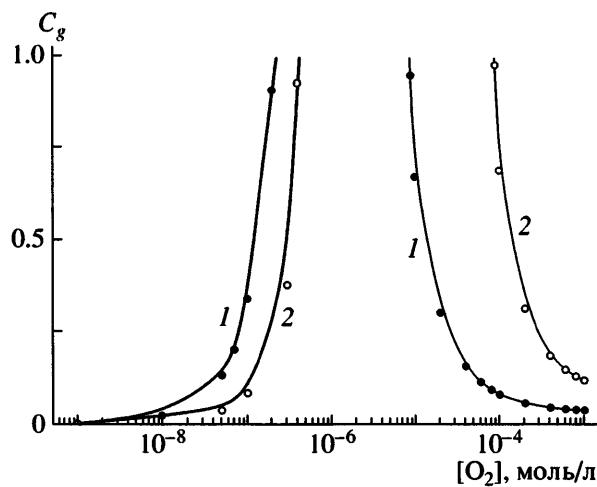


Рис. 1. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от стационарной концентрации растворенного кислорода для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л. Здесь и при дальнейших расчетах $[\text{RH}]_0 = 10$ моль/л.

меризующейся системы, когда второй момент ММР и соответственно среднемассовая степень полимеризации становятся равными бесконечности. В работах [20, 31] показано, что бесконечное значение \bar{P}_w (при условии равной длины всех ППЦ) соответствует моменту, когда концентрация узлов сшивки равна концентрации полимерных молекул, включающей как концентрацию отдельных несшитых ППЦ, так и концентрацию макромолекул, состоящих из объединившихся ППЦ:

$$[\text{POL}] = [\text{J}], \quad (4)$$

где $[\text{POL}] = [\text{ППЦ}] - [\text{J}]$. Однако надо помнить, что ширина распределения ППЦ в нашем случае больше единицы, и из-за различия количества “подвешенных” двойных связей влияет на их статистическое соединение, поэтому данный подход дает лишь приближенную оценку C_g , значение которой всегда будет завышено.

Необходимо отметить, что указанный подход не учитывает и циклизацию при образовании разветвленных макромолекул.

Таким образом, используя равенство (4) для определения C_g , необходимо иметь данные о $[\text{ППЦ}]$ и $[\text{J}]$ в ходе полимеризации. В нашей работе они получены численным решением представ-

ленной выше системы дифференциальных уравнений.

Кроме определения C_g представляют интерес структурные параметры образующихся полимерных продуктов – среднее количество мономерных звеньев в составе макромолекулы \bar{P}_n , средняя плотность разветвления f_b (доля узловых звеньев), среднее количество “подвешенных” двойных связей $(\overline{M'_2})_n$, “подвешенных” эпоксидных групп $(\overline{\text{EP}'})_n$, пероксидных групп $(\overline{\text{PG}})_n$, приходящихся на макромолекулу, а также относительное содержание различных функциональных групп на концах первичных полимерных цепей. К ним относятся нефункционализированные z_{af} , гидропероксидные ROOH , гидроксильные z_{OH} , альдегидные $z_{\text{C=O}}$, а также кислородсодержащие (гидроксильные, альдегидные и карбоксильные) группы z_0 (объединенные одним символом), которые образуются при распаде полимерных пероксидов и не могут быть идентифицированы в рамках предложенной схемы.

Ниже представлены результаты исследования влияния условий (температуры, концентрации исходных реагентов) на перечисленные параметры при трехмерной радикальной окислительной полимеризации метакриловых и стиролоподобных мономеров.

Влияние стационарной концентрации растворенного кислорода и температуры

Стиролоподобные дивинильные мономеры. При синтезе ГРП окислительной полимеризацией в составе полимерной цепи образуются пероксидные группы, скорость распада которых зависит от температуры. Расчет проводили для двух значений температуры $T_1 = 58^\circ\text{C}$ и $T_2 = 95^\circ\text{C}$, при которых константы скорости распада полимерных пероксидов, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров, следующие: $k_{d1} = 1 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ и $k_{d2} = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [27]. В первом случае распад пероксидов будет незначителен, во втором полимерные пероксиды будут интенсивно распадаться, существенно увеличивая скорость инициирования.

На рис. 1 представлены результаты расчетов по влиянию стационарной концентрации раствор-

ренного кислорода на величину C_g для двух температур T_1 и T_2 . Видно, что при малых концентрациях растворенного кислорода ($<1 \times 10^{-9}$ моль/л) гелеобразование наступает при конверсии менее 1%. При увеличении концентрации $[O_2]$ заметно повышается C_g . Это ожидаемый результат укорачивания длины первичной полимерной цепи за счет ингибирующего действия кислорода. В области концентраций $[O_2] = 1 \times 10^{-7}$ моль/л увеличение концентрации кислорода приводит к нелинейному росту C_g до значений $C_g > 100\%$ (гель не образуется). Однако отсутствие гелеобразования имеет место лишь до концентраций растворенного кислорода $\sim 1 \times 10^{-5}$ моль/л. Дальнейшее увеличение $[O_2]$ вызывает снижение C_g .

Инверсионная зависимость C_g от $[O_2]$ является следствием целого ряда факторов. Во-первых, длина ППЦ, а следовательно, и величина C_g , определяется в основном скоростью реакции передачи цепи радикалом RO^\cdot на углеводород RH (П13) $\bar{P}_n^{\text{ППЦ}} = w_p/k_{tr}^\cdot [RO^\cdot][RH]$. Во-вторых, присутствие в системе RO^\cdot обеспечивается в основном реакцией изомеризации полистирилпероксильного радикала (П5). В-третьих, концентрация полистирилпероксильных радикалов возрастает с увеличением стационарной концентрации растворенного кислорода, поэтому при невысоких $[O_2]$ повышается C_g с увеличением $[O_2]$. Однако при некоторой $[O_2]$ с реакцией изомеризации начинает конкурировать реакция полистирилпероксильного радикала с кислородом (П3). В результате концентрация RO^\cdot падает, а длина ППЦ с ростом $[O_2]$ увеличивается, снижая C_g .

Влияние температуры на величину C_g также имеет свои особенности. При малых концентрациях растворенного кислорода до переходной области с повышением температуры при одинаковых $[O_2]$ C_g уменьшается. При концентрациях $[O_2]$ выше переходной области наблюдается обратная ситуация – рост C_g с увеличением температуры. В первом случае повышение температуры увеличивает константу скорости реакции роста цепи k_p на С-центрированных радикалах. В результате растет длина ППЦ, следовательно, C_g снижается. Во втором случае главенствующую роль играет наличие большого количества пероксидных групп в составе полимерной цепи, которые с по-

вышением температуры интенсивнее распадаются, тем самым укорачивая длину ППЦ и повышая величину C_g .

Для сопоставления структурных параметров ГРП, образующихся при различных режимах окисления, их сравнение необходимо проводить в момент, соответствующий гель-точке, поэтому далее в тексте все рассматриваемые параметры приведены для C_g . Следует помнить, что C_g , определяемые из условия (4), на самом деле соответствуют состоянию, когда система находится далеко за реальной гель-точкой, и сравниваемые параметры позволяют судить лишь о степени влияния на них тех или иных факторов.

В табл. 1 представлены структурные параметры ГРП, полученных окислительной полимеризацией стиролоподобных мономеров при разных стационарных концентрациях кислорода для двух температур. Видно, что при концентрациях кислорода до переходной области образующиеся полимеры представляют собой в основном карбоцепи с редкими включениями в полимерную цепь пероксидных групп O–O. В полимерах, образующихся при более высоких концентрациях кислорода, практически на каждое мономерное звено приходится одна пероксидная группа.

Из данных по средней плотности разветвления f_b видно, что более разветвленными будут макромолекулы, образующиеся при концентрациях $[O_2]$, близких к переходной области. Вне этой области образующиеся макромолекулы будут сильно различаться по своему составу. При больших $[O_2]$ полимерные цепи будут содержать большое количество пероксидных звеньев, при малых $[O_2]$ их содержание незначительно.

Отметим, что содержание “подвешенных” эпоксидных групп во всех случаях мало и не превышает в среднем одной эпоксидной группы на макромолекулу. Уточним, что речь идет о некоторой средней макромолекуле, состоящей из двух ППЦ. Однако следует помнить, что в точке гелеобразования показатель полидисперсности равен бесконечности, и при синтезе ГРП методом трехмерной радикальной полимеризации в полимеризующейся системе до C_g имеется некоторая доля макромолекул, состоящая из десятков и сотен ППЦ. Следовательно, высокомолекулярные фракции полимерного продукта могут содержать

Таблица 1. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных дивинильных мономеров при разной концентрации кислорода ($[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с $^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л)

$[O_2]$, моль/л	$T, ^\circ C$	\bar{P}_n	f_b	$(PG)_n$	$(M'_2)_n$	$(EP')_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
				ед/макромолекулу			ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_O	$z_{C=O}$
1×10^{-3}	58	50.8	0.039	50.6	48.7	0.009	39.51	7.70	49.39	1.09	2.31
1×10^{-3}	95	17.3	0.116	16.4	14.7	0.067	27.19	13.65	40.59	18.02	0.54
4×10^{-4}	58	44.0	0.045	43.3	41.4	0.022	34.14	13.38	49.38	1.11	1.99
4×10^{-4}	95	12.2	0.164	10.9	9.2	0.154	19.67	21.94	41.31	16.61	0.46
1×10^{-4}	58	26.4	0.076	25.1	23.2	0.087	20.80	27.48	49.34	1.17	1.21
1×10^{-4}	95	4.9	0.408	3.3	1.2	0.601	10.72	29.16	39.51	20.14	0.47
4×10^{-5}	58	15.4	0.130	13.7	11.7	0.215	12.40	36.32	49.25	1.26	0.72
1×10^{-5}	58	5.9	0.339	3.9	1.4	0.809	6.04	42.19	48.22	3.19	0.36
3×10^{-7}	95	8.6	0.233	0.07	4.2	0.551	1.20	48.64	49.92	0.22	0.02
1×10^{-7}	58	9.4	0.213	0.19	4.9	0.132	0.90	48.90	50.13	0.02	0.06
1×10^{-9}	58	18.6	0.108	0.19	14.3	0.241	0.01	48.42	50.31	0.006	0.03
1×10^{-9}	95	51.8	0.039	0.07	47.9	0.078	2.63	47.06	50.29	0.02	0.003

большее количество “подвешенных” эпоксидных групп.

Анализ данных по относительному содержанию функциональных групп на концах ППЦ указывает на возможность регулирования функциональности образующихся ГРП изменением режи-

ма окисления. Так, при повышении концентрации кислорода после переходной области относительное содержание гидропероксидных групп ROOH увеличивается, а содержание гидроксильных групп z_{OH} при этом уменьшается. Относительное содержание нефункционализированных концов z_{af} практически остается постоянным; при $95^\circ C$ их относительное содержание в среднем на 10% ниже, чем при $58^\circ C$. Содержание функциональных кислородсодержащих групп z_O , образующихся при распаде полипероксидов, наоборот, при более высокой температуре больше на ~15–20%.

При концентрациях кислорода ниже переходной области относительное содержание функциональных групп меняется слабо с изменением $[O_2]$, и на концах ППЦ примерно с равной вероятностью можно обнаружить нефункционализированные атомные группы и гидроксильные группы. Температурное влияние на эти параметры также очень слабое.

Важнейшей характеристикой любого процесса является его скорость. На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при разных концентрациях $[O_2]$ для 58 и $95^\circ C$ соответственно в координатах приведенная по текущей концентрации двойных связей скорость полимеризации $w/[M]$ –конверсия C .

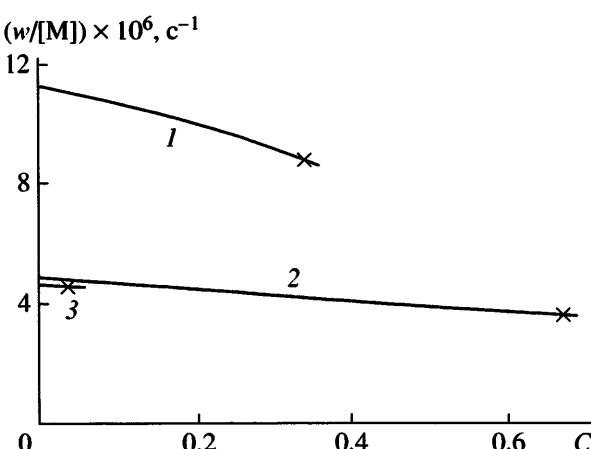


Рис. 2. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при стационарной концентрации растворенного кислорода $[O_2] = 1 \times 10^{-7}$ (1), 1×10^{-5} (2) и 1×10^{-3} моль/л (3). $T = 58^\circ C$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с $^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л. Здесь и на рис. 3, 5, 6, 8, 9, 11, 13, 14, 16, 19, 20 и 23 крестиками показан момент гелеобразования.

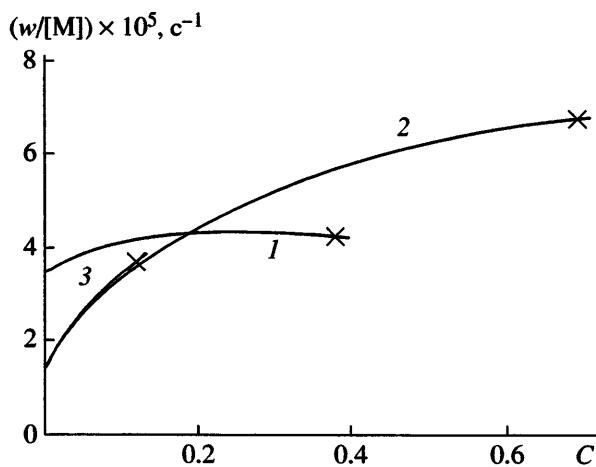


Рис. 3. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при стационарной концентрации растворенного кислорода $[O_2] = 3 \times 10^{-7}$ (1), 1×10^{-4} (2) и 1×10^{-3} моль/л (3). $T = 95^\circ\text{C}$, $[I_0] = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

Видно (рис. 2), что при 58°C концентрация кислорода слабо влияет на скорость полимеризации. Увеличение $[O_2]$ на два порядка с 10^{-7} до 10^{-5} моль/л (соответствующих нижней и верхней границам переходной области) приводит к уменьшению начальной скорости менее чем в 2.5 раза. Дальнейшее увеличение $[O_2]$ практически не влияет на $(w/[M])_0$. С конверсией скорость полимеризации падает, что связано с уменьшением концентрации инициатора.

При 95°C (рис. 3) начальные скорости полимеризации также уменьшаются с ростом концентрации $[O_2]$. С конверсией скорость полимеризации повышается, что вызвано дополнительным интенсивным инициированием за счет распада полипероксидных и гидропероксидных групп.

Таким образом, для получения высокого выхода наиболее разветвленных полимеров стационарная концентрация растворенного кислорода при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров должна находиться вблизи переходной области. Для синтеза ГРП с низким содержанием пероксидных групп – слева от нее, с высоким – справа. Изменение концентрации кислорода после переходной области может быть использовано для варьирования относительного со-

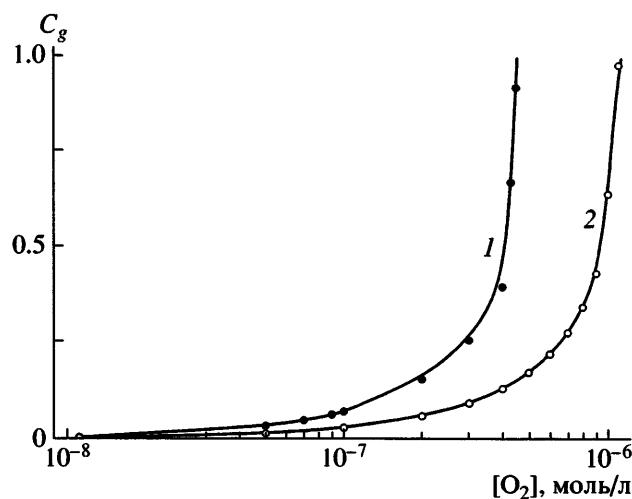


Рис. 4. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации метакрилатов от стационарной концентрации растворенного кислорода для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[I_0] = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

держания функциональных групп на концах ППЦ.

Диметакрилаты. Расчет процесса окислительной полимеризации для метакриловых мономеров вели при тех же температурах, что и для стиролоподобных мономеров – 58 и 95°C . Константы скорости распада полимерных пероксидов, образующихся при окислительной полимеризации метакрилатов, при этих температурах равны соответственно 1.44×10^{-6} и $4.20 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [27].

Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации диметакрилового мономера от стационарной концентрации растворенного кислорода представлена на рис. 4. Видно, что в случае метакриловых мономеров кислород при низких концентрациях играет роль типичного ингибитора, укорачивая длину материальной цепи. Однако в отличие от окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров для метакрилатов не наблюдается переходной области, после которой C_g начинает снижаться с ростом $[O_2]$, по крайней мере это верно в пределах концентрации растворенного кислорода до 1×10^{-3} моль/л (равновесная концентрация растворенного кислорода в ксилоле при атмосферном давлении воздуха). Скорость полимеризации при высоких концентрациях $[O_2] \geq 10^{-3}$ моль/л падает

Таблица 2. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации диметакрилатов при разной концентрации кислорода ($[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с $^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л)

$[O_2]$, моль/л	$T, ^\circ C$	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{PG})_n$	$(\overline{M'_2})_n$	$(\overline{EP'})_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
				ед/макромолекулу			ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_O	$z_{C=O}$
5×10^{-8}	58	61.3	0.033	0.0054	58.4	0.025	27.15	21.18	50.15	0.001	1.51
1×10^{-7}	58	30.2	0.066	0.0030	27.36	0.051	26.20	22.28	50.00	0.002	1.52
1×10^{-7}	95	73.7	0.027	0.0024	70.6	0.023	27.88	21.80	50.07	0.001	0.25
2×10^{-7}	58	14.6	0.137	0.0015	11.7	0.104	24.07	24.76	49.74	0.005	1.43
3×10^{-7}	95	23.3	0.086	0.0013	20.5	0.068	24.60	25.19	49.82	0.004	0.38
4×10^{-7}	58	6.3	0.317	0.0007	3.4	0.213	18.32	31.33	48.92	0.002	1.42
6×10^{-7}	95	10.5	0.190	0.0009	7.7	0.139	19.44	30.44	49.52	0.01	0.60
9×10^{-7}	95	5.8	0.345	0.0006	3.0	0.218	13.39	36.52	49.24	0.02	0.84

до значений $< 1 \times 10^{-6}$ моль/л с, совершенно неприемлемых с точки зрения практической реализации процесса, поэтому расчеты были ограничены $[O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

Влияние температуры на C_g при окислительной полимеризации метакрилатов аналогично ее влиянию на C_g при полимеризации стиролоподобных мономеров.

В табл. 2 приведены структурные параметры образующихся ГРП. Как и при полимеризации стиролоподобных мономеров, при концентра-

ях кислорода до переходной области содержание пероксидных групп в разветвленных полиметакрилатах невелико. Практически на каждое мономерное звено также приходится одна “подвешенная” двойная связь. “Подвешенных” эпоксидных групп мало.

Отличие полиметакрилатов от полистиролов наблюдается в относительном содержании функциональных концевых групп. Если в случае полимеризации стиролоподобных мономеров в этой области концентраций $[O_2]$ на концах ППЦ в основном в равной доле образуются гидроксильные группы и нефункционализированные атомные группы, то при полимеризации метакрилатов одна половина концов содержит нефункционализированные атомные группы, а вторая половина разделена главным образом между гидропероксидными и гидроксильными группами.

Степень разветвленности таких полимеров будет тем больше, чем выше концентрация $[O_2]$. Однако при высоких концентрациях кислорода ($> 1 \times 10^{-6}$ моль/л) будет происходить образование большого количества низкомолекулярных веществ с длиной материальной цепи, равной ~ 1 , которые являются нежелательными побочными продуктами.

На рис. 5 и 6 приведены кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при разной концентрации кислорода для 58 и 95°C соответственно. Представленные закономерности подчиняются классическому уравнению для на-

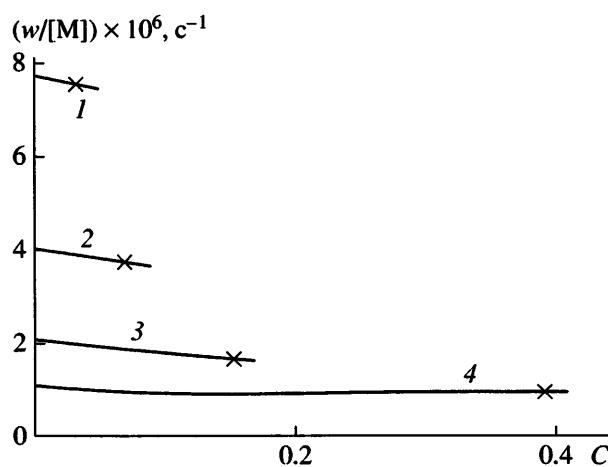


Рис. 5. Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при стационарной концентрации растворенного кислорода $[O_2] = 5 \times 10^{-8}$ (1), 1×10^{-7} (2), 2×10^{-7} (3) и 4×10^{-7} моль/л (4). $T = 58^\circ C$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с $^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

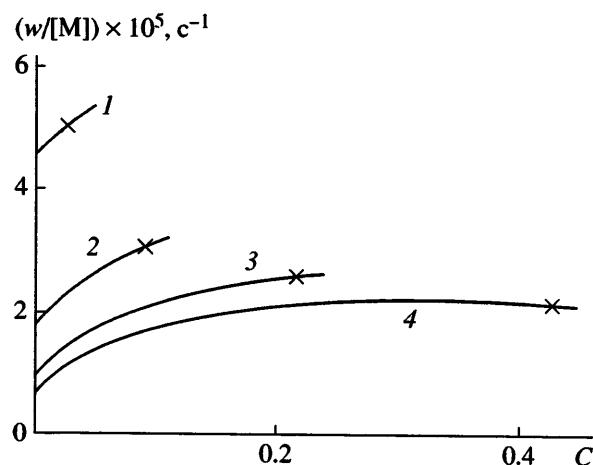


Рис. 6. Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при стационарной концентрации растворенного кислорода $[O_2] = 1 \times 10^{-7}$ (1), 3×10^{-7} (2), 6×10^{-7} (3) и 9×10^{-7} моль/л (4). $T = 95^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с⁻¹, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

чальной скорости полимеризации в присутствии сильного ингибитора, в данном случае кислорода:

$$\frac{w}{[M]} = \frac{k_p w_i}{k_x [O_2]} \quad (5)$$

Скорость инициирования полимеризации, проводимой в присутствии O_2 , определяется в основном тремя слагаемыми:

$$w_i = 2k_i[I] + k_r[M][RO_2^\cdot] + k_{ir}'[RH][RO^\cdot] \quad (6)$$

Концентрации пероксильных RO_2^\cdot и алкоксильных RO^\cdot радикалов при изменении $[O_2]$ в 2 раза изменяются всего на 0.5–2%. При 58°C , согласно уравнению (6), по мере расходования инициатора и мономера скорость процесса падает, как и в случае дивинилбензола. При 95°C уравнение (6) должно быть дополнено еще одним слагаемым, ответственным за дополнительное инициирование за счет распада пероксидных (реакция (П7)) и гидропероксидных групп (реакции (П9)–(П12)), поэтому по мере их накопления с конверсией скорость инициирования и скорость полимеризации увеличиваются. Это также подтверждается меньшим относительным содержанием $ROOH$ по сравнению с процессом окислительной полимеризации при 58°C (табл. 2).

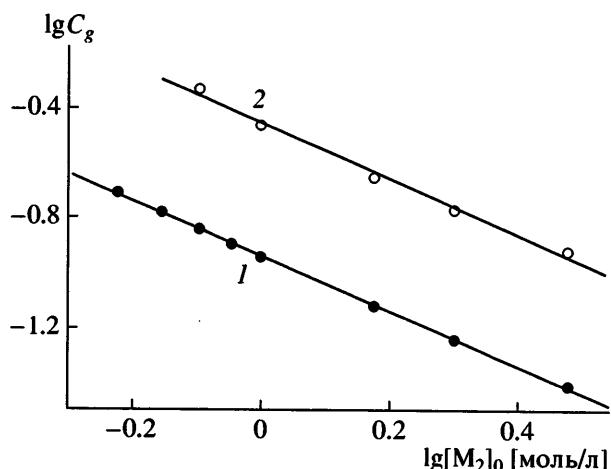


Рис. 7. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от начальной концентрации дивинильного соединения для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с⁻¹, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

Таким образом, при полимеризации метакриловых мономеров варьирование $[O_2]$ не позволяет широко изменять структуру образующихся ГРП. В частности синтез ГРП с большим содержанием пероксидных групп в цепи на основе метакрилатов невозможен. Причиной тому служит высокая энергия активации реакции регенерации цепи радикалами RO_2^\cdot .

Влияние начальной концентрации дивинильного соединения M_2

Стиролоподобные мономеры. Для дальнейшего изучения окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров нами была выбрана концентрация растворенного кислорода $[O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, так как в этой области в максимальной степени проявляется специфика окислительной полимеризации наличием большого количества функциональных кислородсодержащих групп в молекулах ГРП.

На рис. 7 приведена зависимость C_g от начальной концентрации дивинильного соединения стиролоподобной природы (например, дивинилбензол) для двух температур в логарифмических координатах. Зависимости линейные и описываются выражениями

Таблица 3. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при разной начальной концентрации дивинильного соединения M_2 в растворителе ($[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с⁻¹, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л)

$[M_2]_0$, моль/л	$T, ^\circ C$	\bar{P}_n	f_h	$(PG)_n$	$(M'_2)_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
				ед/макромолекулу	ROOH	z_{OH}	z_{df}	z_O	$z_{C=O}$	
3.0	58	50.8	0.039	50.6	48.7	39.51	7.70	49.39	1.09	2.31
3.0	95	17.3	0.116	16.4	14.7	27.19	13.65	40.59	18.02	0.54
1.5	58	26.4	0.076	26.2	24.3	41.76	5.35	49.35	1.34	2.39
1.5	95	9.5	0.211	8.8	7.1	31.47	8.45	39.64	19.82	0.61
0.8	58	14.0	0.143	13.9	11.9	42.97	4.03	49.20	1.28	2.36
0.8	95	4.5	0.444	3.9	2.3	33.28	5.14	38.06	22.83	0.69

$$C_g^{58} = 10^{-0.94} [M_2]_0^{-1.001}$$

$$C_g^{95} = 10^{-0.45} [M_2]_0^{-1.027}$$

Величина C_g обратно пропорциональна начальной концентрации дивинильного соединения, что находится в полном согласии с теоретическими выражениями для C_g при полимеризации дивинильных соединений в присутствии обычных ингибиторов [25].

Зависимость структурных параметров образующихся ГРП от начальной концентрации дивинильного мономера представлена в табл. 3. Видно, что в изученных пределах начальная концен-

трация $[M_2]_0$ существенно не влияет на относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ. Очевидное падение длины материальной цепи \bar{P}_n и соответственно количества пероксидных групп и "подвешенных" двойных связей с уменьшением $[M_2]_0$ связано с понижением скорости реакции регенерации цепи радикалами RO_2^\cdot ($w_{(4)} = k_r [RO_2^\cdot][M]$), которая в данной области концентраций кислорода определяет рост полимерной цепи.

На рис. 8 и 9 представлены кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при разной начальной кон-

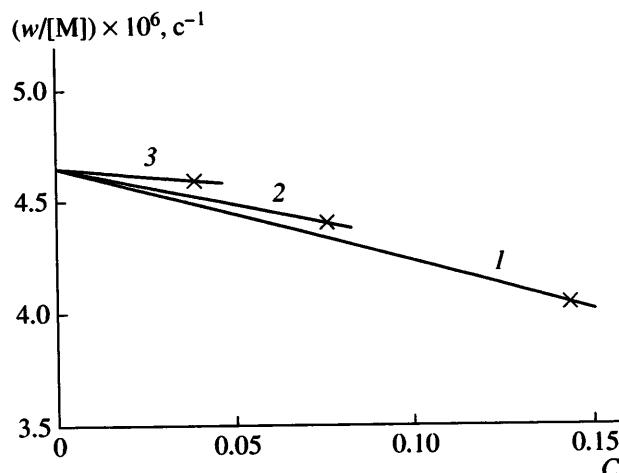


Рис. 8. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при начальной концентрации дивинильного соединения $[M_2]_0 = 0.8$ (1), 1.5 (2) и 3 моль/л (3). $T = 58^\circ C$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с⁻¹, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

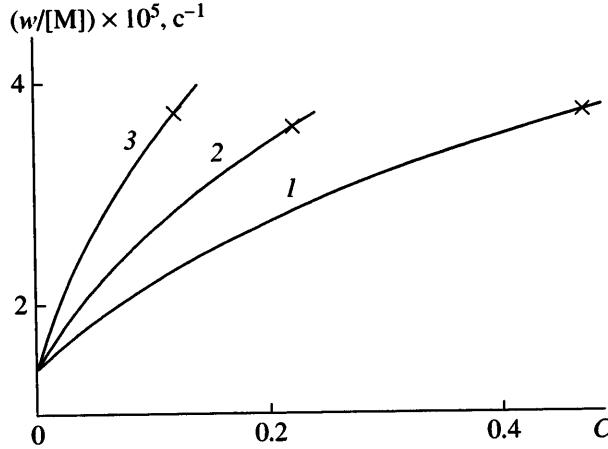


Рис. 9. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при начальной концентрации дивинильного соединения $[M_2]_0 = 0.8$ (1), 1.5 (2) и 3 моль/л (3). $T = 95^\circ C$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с⁻¹, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

центрации дивинильного соединения для 58 и 95°C соответственно. Начальные приведенные скорости полимеризации для всех исходных концентраций $[M_2]_0$ равны и определяются концентрацией инициатора и O_2 . Изменение ее в ходе полимеризации связано с изменением скорости инициирования. При низкой температуре основной вклад в скорость инициирования вносит введенный низкомолекулярный инициатор, который расходуется, с чем и связано уменьшение приведенной скорости полимеризации по ходу процесса. Темп уменьшения зависит от $[M_2]_0$. При разных концентрациях мономера в системе образуется при одной и той же конверсии разное количество пероксидных групп, пропорциональное $[M_2]$, которые при распаде увеличивают скорость инициирования, и соответственно $w/[M]$ тем больше, чем большее концентрация $[M_2]_0$.

При высокой температуре вклад распада пероксидных групп в скорость инициирования гораздо выше, поэтому приведенная скорость полимеризации с конверсией увеличивается.

Таким образом, C_g при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров обратно пропорциональна $[M_2]_0$. Средняя плотность разветвления имеет такую же зависимость от $[M_2]_0$. Иными словами, уменьшение $[M_2]_0$ будет приводить одновременно к увеличению выхода полимерного продукта и плотности разветвления образующихся макромолекул. Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ слабо зависит от $[M_2]_0$. Однако следует помнить, что при разбавлении дивинильного соединения повышается вероятность циклизации [25], к тому же снижается скорость полимеризации и соответственно увеличивается продолжительность синтеза. При этом снижение скорости будет происходить за счет двух факторов – уменьшения скорости реакции роста и скорости инициирования

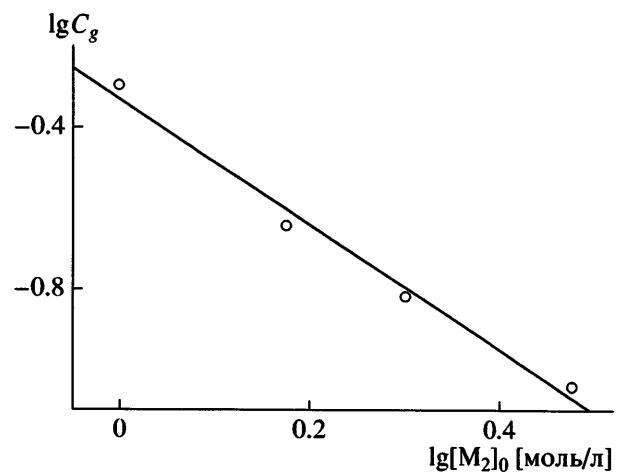


Рис. 10. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации метакрилатов от начальной концентрации дивинильного соединения при $T_2 = 95^\circ\text{C}$. $[I]_0 = 0.01 \text{ моль/л}$ при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7} \text{ моль/л}$, $[M_1]_0 = 0 \text{ моль/л}$.

ния полипероксидами. Наличие циклов в структуре макромолекул является дефектом и в большинстве случаев нежелательно.

Метакрилаты. Влияние исходной концентрации диметакрилата на параметры процесса синтеза ГРП изучали для $T = 95^\circ\text{C}$ при $[O_2] = 3 \times 10^{-7} \text{ моль/л}$.

Изменение C_g в зависимости от начальной концентрации диметакрилата показано на рис. 10. В логарифмических координатах наблюдается удовлетворительное спрямление зависимости, которая подчиняется уравнению

$$C_g^{95} = 10^{-0.33} [M_2]_0^{-1.55}$$

В табл. 4 приведены результаты расчетов структурных параметров образующихся ГРП. Видно, что с уменьшением $[M_2]_0$ относительное

Таблица 4. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации метакрилатов при разной начальной концентрации их в растворителе ($[I]_0 = 0.01 \text{ моль/л}$ при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7} \text{ моль/л}$, $[M_1]_0 = 0 \text{ моль/л}$, $[RH]_0 = 10 \text{ моль/л}$, $T = 95^\circ\text{C}$)

$[M_2]_0$, моль/л	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{PG})_n$	$(\overline{M'_2})_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
			ед/макромолекулу	ROOH	$z_{\text{ОН}}$	z_{af}	z_{O}	$z_{\text{C=O}}$	
3.0	23.3	0.086	0.0013	20.5	24.60	25.19	49.82	0.004	0.38
1.5	9.6	0.208	0.0009	7.1	22.62	27.18	49.72	0.009	0.47
1.0	4.3	0.465	0.0005	2.0	13.37	36.46	49.68	0.018	0.48

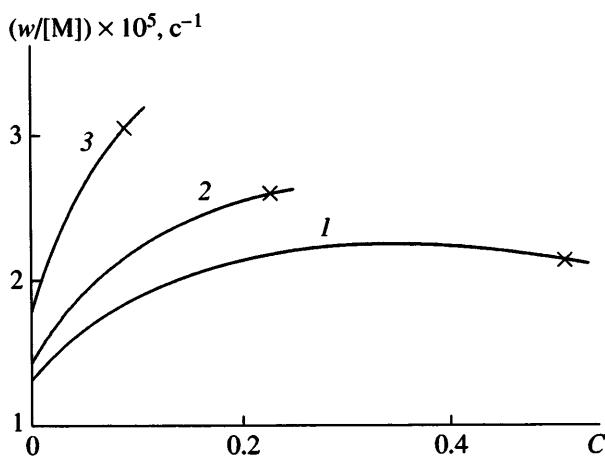


Рис. 11. Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при начальной концентрации дивинильного соединения $[M_2]_0 = 1$ (1), 1.5 (2) и 3 моль/л (3). $T = 95^\circ\text{C}$. $[\Pi]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

содержание гидропероксидных групп на концах ППЦ уменьшается, а доля гидроксильных групп при этом увеличивается.

Данные по влиянию исходной концентрации диметакрилата на приведенную скорость полимеризации представлены на рис. 11. Характер кривых близок к аналогичным зависимостям для стиролоподобных мономеров. Однако начальные скорости при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров совпадают для всех трех концентраций (рис. 9), а при полимеризации метакрилатов они растут с увеличением $[M_2]_0$.

Причина такого различия состоит в следующем. Окислительная полимеризация стиролоподобных мономеров рассматривается при концентрациях кислорода, лежащих после переходной области, когда скорость полимеризации в основном определяется реакцией регенерации цепи радикалом RO_2^\cdot , а его концентрация не зависит от концентрации двойных связей мономера. При полимеризации метакрилатов концентрация кислорода соответствует допереходной области, когда мономер расходуется преимущественно по реакции с углеродцентрированным радикалом, а скорость его образования, согласно уравнению (6), зависит в свою очередь от концентрации мономера

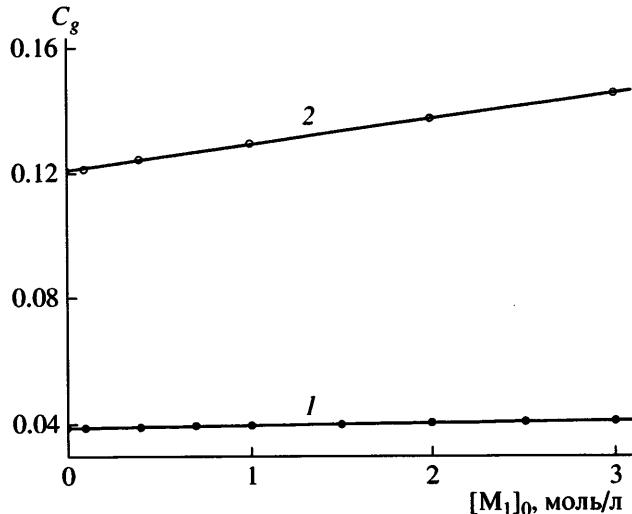


Рис. 12. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от начальной концентрации моновинильного соединения для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[\Pi]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л.

и увеличивается с ее ростом вследствие повышения скорости регенерации цепи радикалами RO_2^\cdot .

Таким образом, в случае окислительной полимеризации метакриловых мономеров влияние начальной концентрации диметакрилата на критическую конверсию и структурные параметры образующихся ГРП более сильное, чем влияние концентрации дивинильного соединения при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров.

Влияние начальной концентрации моновинильного соединения M_1

Стиролоподобные мономеры. В расчетах для данного раздела концентрация дивинильного соединения $[M_2]_0 = 3$ моль/л.

На рис. 12 показана зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от начальной концентрации моновинильного соединения (стирола) $[M_1]_0$. Видно, что влияние $[M_1]_0$ на C_g слабое. Наблюдается небольшой рост C_g с повышением $[M_1]_0$. Связано это прежде всего с увеличением количества пероксидов в полимерной цепи, так как в результате этого вероятность разрыва ППЦ возрастает, а количество “подвешен-

Таблица 5. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при разной начальной концентрации моновинильного соединения M_1 ($[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с $^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л)

$[M_1]_0$, моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{\text{PG}})_n$	$(\overline{\text{M}}'_2)_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
				ед/макромолекулу	ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_O	$z_{\text{C=O}}$	
3	58	72.2	0.028	71.9	46.0	37.41	9.67	49.08	1.63	2.20
3	95	21.5	0.093	20.3	11.8	22.66	16.38	38.67	21.72	0.57
1	58	58.3	0.034	57.9	47.7	38.78	8.40	49.28	1.27	2.27
1	95	18.9	0.106	17.8	13.6	25.46	14.71	39.86	19.41	0.55
0	58	50.8	0.039	50.6	48.7	39.51	7.70	49.39	1.09	2.31
0	95	17.3	0.116	16.4	14.7	27.19	13.65	40.59	18.02	0.54

ных” двойных связей остается тем же. Уравнения прямой, проведенной через экспериментальные точки, определяют зависимость C_g от $[M_1]_0$ для двух температур:

$$C_g^{58} = 0.039 + 7.71 \times 10^{-4} [M_1]_0$$

$$C_g^{95} = 0.121 + 8.48 \times 10^{-3} [M_1]_0$$

Изменение структурных параметров образующихся ГРП при варьировании начальной концентрации $[M_1]_0$ представлено в табл. 5. Видно, что при повышении $[M_1]_0$ длина полимерной цепи растет. Увеличивается при этом и количество пероксидных групп, а количество “подвешенных” двойных связей остается практически неизмен-

ным. Иными словами, происходит уменьшение плотности как реакционноспособных “подвесок” на ППЦ, так и плотности разветвления. Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ при этом не претерпевает каких-либо существенных изменений.

Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров с добавкой моновинильного соединения разной концентрации показаны на рис. 13 и 14 для 58 и 95°C соответственно. Из рисунков следует, что в обоих случаях приведенная скорость полимеризации растет с добавкой моновинильного соединения.

Таким образом, добавка моновинильного соединения может способствовать повышению ско-

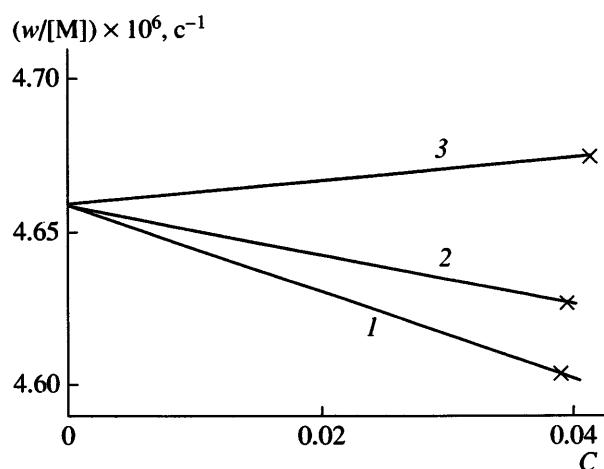


Рис. 13. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при начальной концентрации моновинильного соединения $[M_1]_0 = 0$ (1), 1 (2) и 3 моль/л (3). $T = 58^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с $^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л.

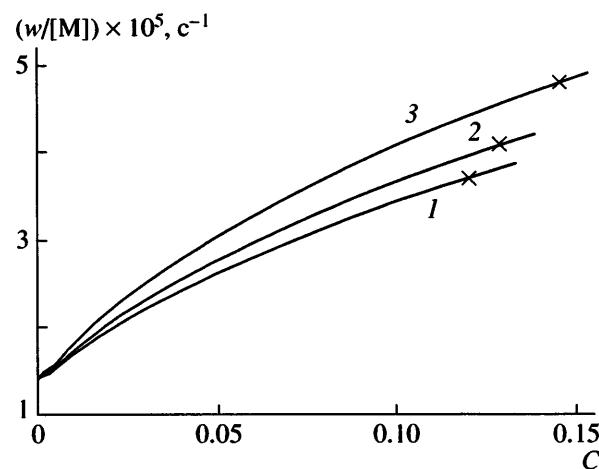


Рис. 14. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при начальной концентрации моновинильного соединения $[M_1]_0 = 0$ (1), 1 (2) и 3 моль/л (3). $T = 95^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5}$ с $^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л.

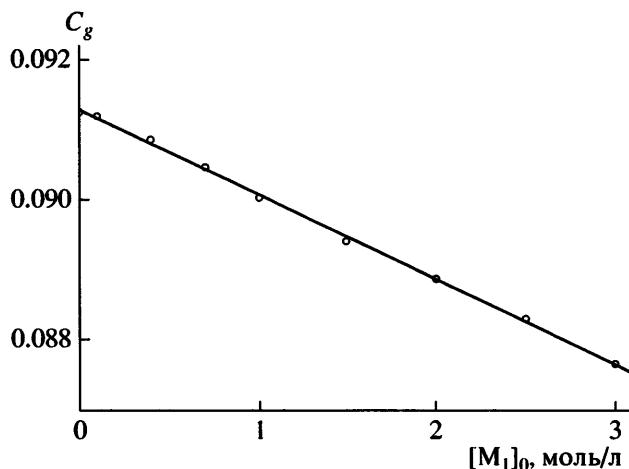


Рис. 15. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации метакрилатов от начальной концентрации моновинильного соединения. $T_2 = 95^\circ\text{C}$, $[\text{I}]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[\text{M}_2]_0 = 3$ моль/л.

ности полимеризации и уменьшению плотности разветвлений и содержания “подвешенных” двойных связей.

Метакрилаты. Для метакрилатов зависимость C_g от $[\text{M}_1]_0$ для $T = 95^\circ\text{C}$ представлена на рис. 15. Как и для стиролоподобных мономеров эта зависимость очень слабая

$$C_g^{95} = 0.0913 + 1.21 \times 10^{-3} [\text{M}_1]_0$$

Структурные параметры образующихся ГРП приведены в табл. 6. Видно, что кроме длины полимерной цепи все остальные структурные параметры мало меняются. Увеличение \bar{P}_n с добавкой M_1 , как и для стиролоподобных мономеров, приводит к уменьшению плотности разветвления.

Таблица 6. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации метакрилатов при разной начальной концентрации моновинильного соединения M_1 ($[\text{I}]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[\text{M}_2]_0 = 3$ моль/л, $[\text{RH}]_0 = 10$ моль/л, $T = 95^\circ\text{C}$)

$[\text{M}_1]_0$, моль/л	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{\text{PG}})_n$	$(\overline{\text{M}'_2})_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
			ед/макромолекулу		ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_{O}	$z_{\text{C=O}}$
3	36.1	0.055	0.0017	21.3	21.19	28.65	49.82	0.004	0.34
1	27.5	0.073	0.0014	20.8	23.32	26.49	49.82	0.004	0.37
0	23.3	0.086	0.0013	20.5	24.60	25.19	49.82	0.004	0.38

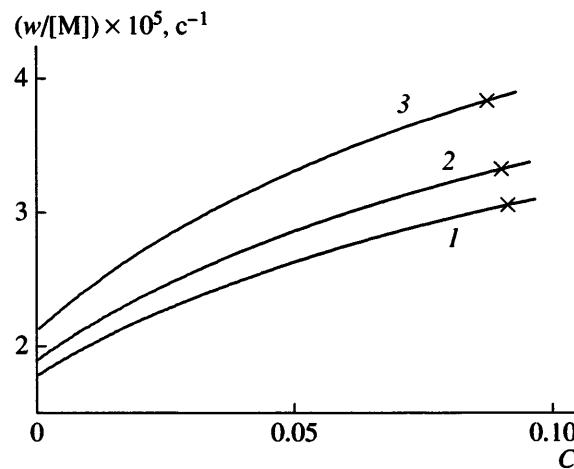


Рис. 16. Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при начальной концентрации моновинильного соединения $[\text{M}_1]_0 = 0$ (1), 1 (2) и 3 моль/л (3). $T = 95^\circ\text{C}$, $[\text{I}]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[\text{M}_2]_0 = 3$ моль/л.

На рис. 16 изображены кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов в присутствии разных добавок монометакрилата при 95°C . При увеличении концентрации $[\text{M}_1]_0$ возрастает приведенная скорость полимеризации.

Видно, что характер всех закономерностей по влиянию моновинильного соединения на кинетические и структурные параметры при окислительной полимеризации одинаков как для стиролоподобных мономеров, так и для метакрилатов.

Влияние природы и начальной концентрации инициатора

В данном разделе рассматривается влияние константы скорости инициирования при одинаковой начальной концентрации инициатора (влияние природы инициатора) и влияние начальной

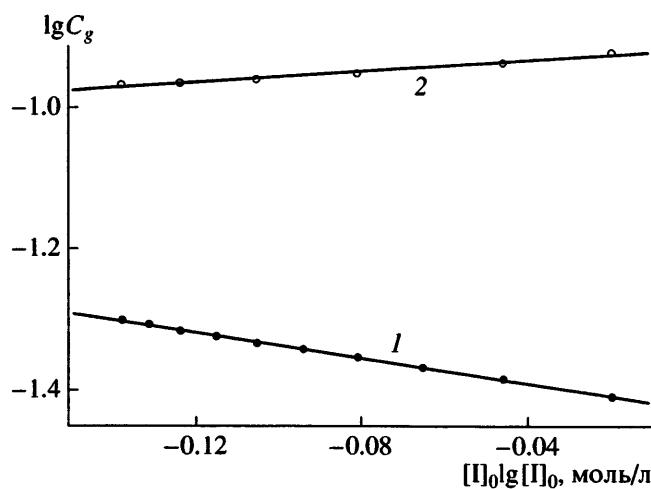


Рис. 17. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от начальной концентрации инициатора для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{M}_2]_0 = 3 \text{ моль/л}$, $[\text{M}_1]_0 = 0 \text{ моль/л}$. По оси абсцисс $[\Pi]_0$ уменьшается.

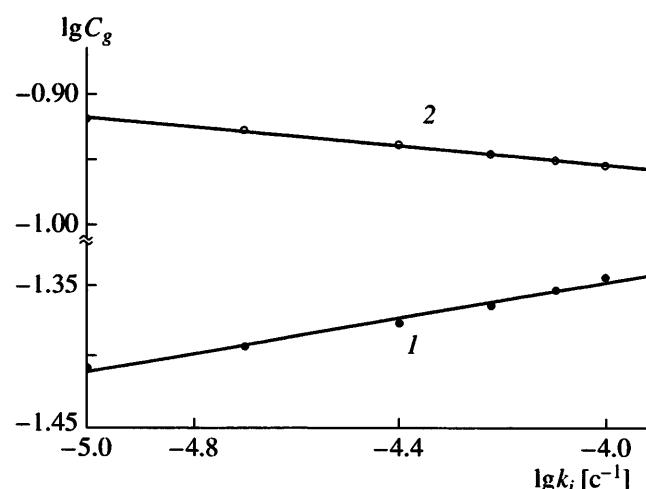


Рис. 18. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от константы скорости инициирования для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[\Pi]_0 = 0.01 \text{ моль/л}$, $[\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{M}_2]_0 = 3 \text{ моль/л}$, $[\text{M}_1]_0 = 0 \text{ моль/л}$.

концентрации инициатора при одинаковой константе скорости инициирования.

Стиролоподобные мономеры. На рис. 17 и 18 в спрямляющих координатах показаны зависимости C_g от начальной концентрации инициатора и его природы (разная инициирующая способность) соответственно. Из тангенсов углов наклона прямых определены соответствующие зависимости от начальной концентрации инициатора

$$C_g^{58} = 10^{-1.42} [\Pi]_0^{-0.90[\Pi]_0}$$

$$C_g^{95} = 10^{-0.91} [\Pi]_0^{0.41[\Pi]_0}$$

и природы инициатора

$$C_g^{58} = 10^{-1.09} k_i^{0.063}$$

$$C_g^{95} = 10^{-1.10} k_i^{-0.036}$$

Влияние этих двух факторов на величину C_g незначительно.

В табл. 7 представлены структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров. Видно, что увеличение скорости инициирования приводит к небольшому снижению длины полимерной

Таблица 7. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных дивинильных мономеров при разных природе и начальной концентрации инициатора ($[\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{M}_2]_0 = 3 \text{ моль/л}$, $[\text{M}_1]_0 = 0 \text{ моль/л}$, $[\text{RH}]_0 = 10 \text{ моль/л}$)

$[\Pi]_0$, моль/л	k_i , с^{-1}	T , $^\circ\text{C}$	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{\text{PG}})_n$	$(\overline{\text{M}}'_2)_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
					ед/макромолекулу	ROOH	z_{OH}	$z_{\text{af'}}$	z_{O}	$z_{\text{C=O}}$	
0.01	1×10^{-5}	58	50.8	0.039	50.6	48.7	39.51	7.70	49.39	1.09	2.31
0.01	1×10^{-5}	95	17.3	0.116	16.4	14.7	27.19	13.65	40.59	18.02	0.54
0.11	1×10^{-5}	58	41.8	0.048	41.7	39.7	32.73	10.72	49.88	0.33	6.34
0.11	1×10^{-5}	95	18.6	0.108	17.7	15.9	29.21	14.78	44.59	10.33	1.08
0.01	1×10^{-4}	58	43.3	0.046	43.1	41.1	33.75	10.30	49.78	0.39	5.78
0.01	1×10^{-4}	95	18.5	0.108	17.6	15.8	29.00	14.64	44.13	11.24	0.99

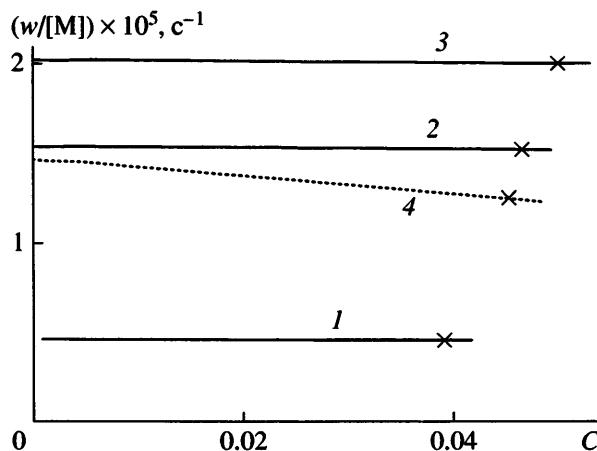


Рис. 19. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при $[I]_0 = 0.01$ (1), 0.11 (2), 0.19 моль/л (3) и $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а также при $[I]_0 = 0.01$ моль/л и $k_i = 1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (4). $T = 58^\circ\text{C}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

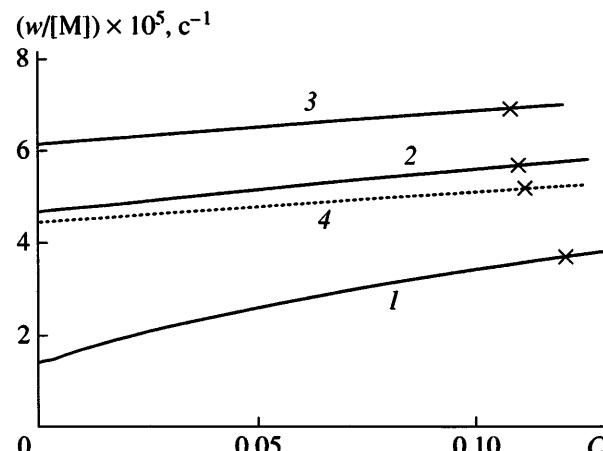


Рис. 20. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при $[I]_0 = 0.01$ (1), 0.11 (2), 0.19 моль/л (3) и $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а также при $[I]_0 = 0.01$ моль/л и $k_i = 1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (4). $T = 95^\circ\text{C}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

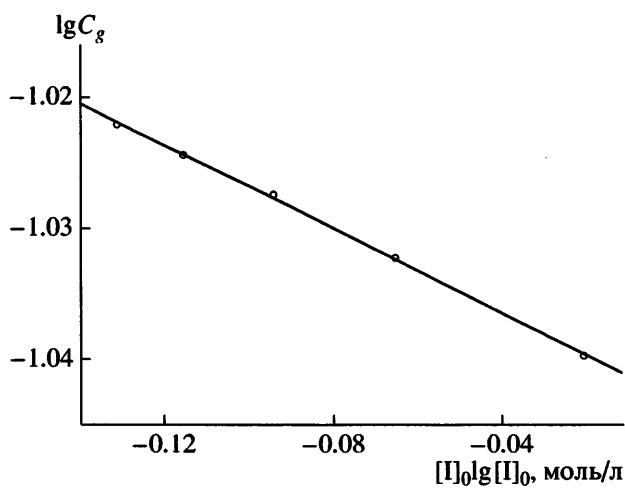


Рис. 21. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации метакрилатов от начальной концентрации инициатора. $T_2 = 95^\circ\text{C}$, $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л. По оси абсцисс $[I]_0$ уменьшается.

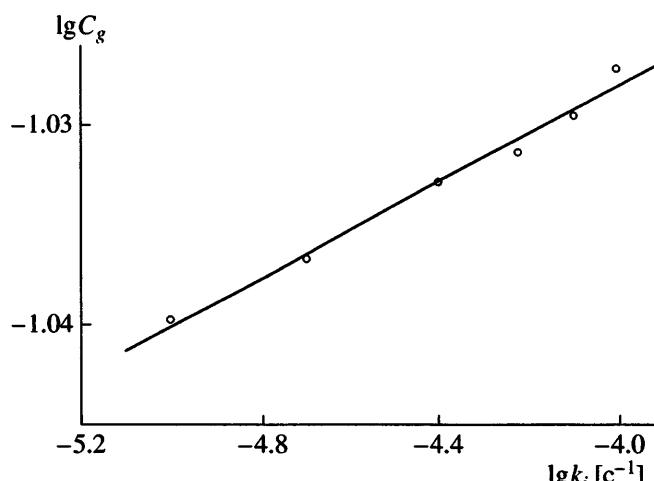


Рис. 22. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации метакрилатов от константы скорости инициирования. $T_2 = 95^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

цепи при 58°C и практически не оказывает влияния на \bar{P}_n при 95°C . Такая же закономерность характерна и для влияния скорости инициирования на количество пероксидных групп и “подвешенных” двойных связей. Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, как показывают данные расчета, при варьировании скорости инициирования в указанных пределах изменяется слабо.

На рис. 19 и 20 изображены кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при разной скорости инициирования для 58 и 95°C соответственно. Видно, что повышение скорости инициирования способствует увеличению скорости процесса на протяжении всего хода полимеризации.

Метакрилаты. Зависимости величины C_g от начальной концентрации инициатора и констан-

Таблица 8. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации диметакрилатов при разных природе и начальной концентрации инициатора ($[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л, $T = 95^\circ\text{C}$)

$[I]_0$, моль/л	k_i , с^{-1}	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{\text{PG}})_n$	$(\overline{\text{M}_2})_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
				ед/макромолекулу	ROOH	$z_{\text{ОН}}$	z_{af}	z_0	$z_{\text{C=O}}$	
0.01	1×10^{-5}	23.3	0.086	0.0013	20.5	24.60	25.19	49.82	0.004	0.38
0.09	1×10^{-5}	22.7	0.088	0.0025	19.9	24.11	25.09	49.97	0.004	0.82
0.01	1×10^{-4}	22.7	0.088	0.0025	19.9	24.10	25.09	49.97	0.004	0.83

ты скорости инициирования при окислительной полимеризации метакриловых мономеров при 95°C приведены на рис. 21 и 22. Эти зависимости описываются следующими выражениями:

$$C_g^{95} = 10^{-1.04} [I]_0^{-0.159} [I]_0$$

$$C_g^{95} = 10^{-0.98} k_i^{0.012}$$

О структурных параметрах ГРП, образующихся при разных скоростях инициирования, позволяют судить данные табл. 8. Видно, что увеличение скорости инициирования практически не вносит каких-либо заметных изменений в структуру образующихся ГРП.

Изменение скорости полимеризации при варьировании скорости инициирования показано на рис. 23. Повышение скорости инициирования на

~ 1 порядок приводит почти к троекратному увеличению приведенной скорости полимеризации.

Таким образом, как для стиролоподобных мономеров, так и для метакрилатов изменение скорости инициирования незначительно влияет на структурные параметры образующихся ГРП, и поэтому может использоваться как средство для регулирования скорости полимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше теоретические закономерности позволяют сформулировать рекомендации для практической реализации синтеза ГРП предложенным способом.

Чтобы обеспечить высокий выход полимерного продукта, концентрацию растворенного кислорода необходимо поддерживать близкой к переходной области (для стиролоподобных мономеров) или к предельной $[O_2]$ (для метакрилатов). При полимеризации стиролоподобных мономеров при $[O_2]$ перед переходной областью будут образовываться преимущественно карбоцепи, при $[O_2]$ после переходной области – цепи с перемежающимися мономерными и пероксидными (лабильными) звеньями.

Разбавление дивинильного мономера обоих типов растворителем позволяет увеличивать как выход полимера (обратно пропорционально концентрации M_2), так и степень разветвленности образующихся макромолекул.

Добавление в систему моновинильного мономера будет приводить к повышению ММ, а также к уменьшению степени разветвленности и количества “подвешенных” двойных связей. На выход полимера добавка моновинильного мономера

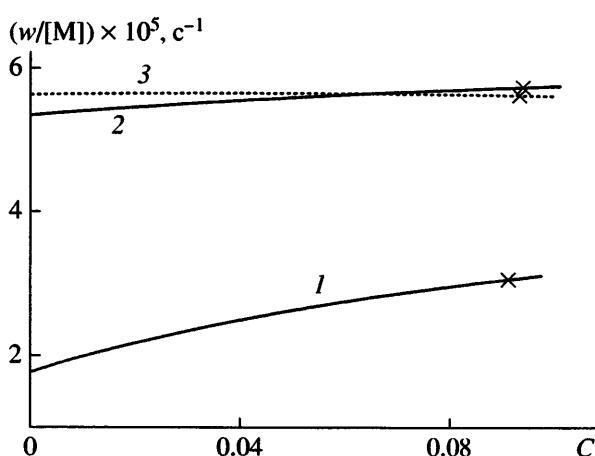


Рис. 23. Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при $[I]_0 = 0.01$ (1), 0.09 моль/л (2) и $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а также при $[I]_0 = 0.01$ моль/л и $k_i = 1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (3). $T = 95^\circ\text{C}$, $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

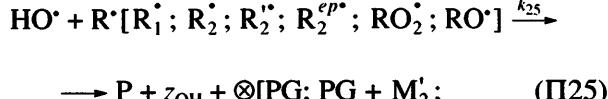
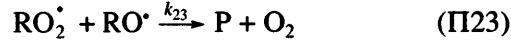
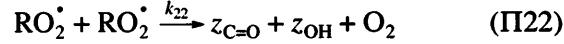
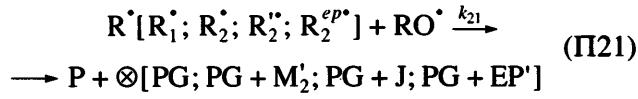
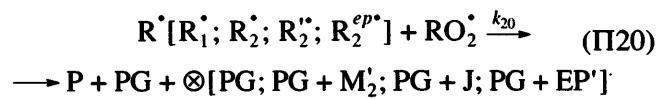
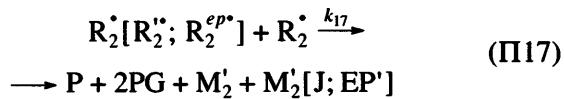
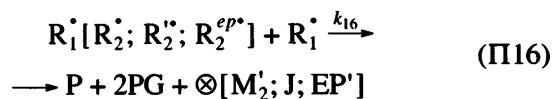
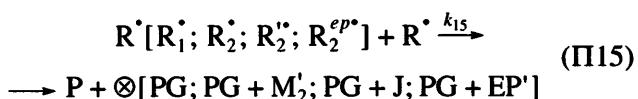
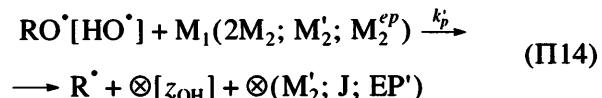
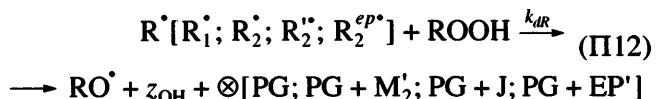
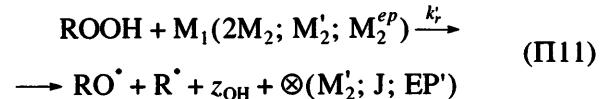
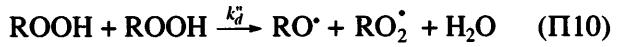
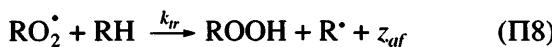
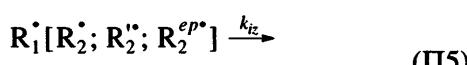
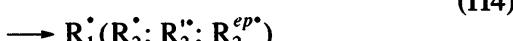
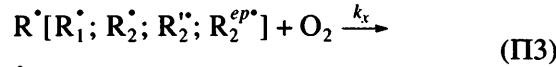
(при постоянной концентрации дивинильного) не влияет.

Для регулирования скоростного режима процесса хорошим инструментом является варьирование концентрации и природы инициатора, так как при этом выход и структура ГРП остаются неизменными.

Повышение температуры позволяет сдвигать оптимальные концентрации растворенного кислорода в сторону увеличения, что может быть полезно для более строгого поддержания режима окисления. Рост температуры способствует также увеличению относительного содержания концевых кислородсодержащих групп, образующихся при распаде пероксидов в цепи полимера.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Кинетическая схема радикальной полимеризации дивинильных мономеров в сочетании с моновинильными в присутствии кислорода



Здесь символ \otimes указывает на отсутствие продукта реакции при участии в ней реагента, стоящего в соответствующей позиции в левой части уравнения; I – инициатор; R[•] – С-центрированный радикал с предшествующим мономерным звеном, не разделенным пероксидной группой; R₁[•] – С-центрированный радикал, образующийся при присоединении радикала RO₂[•] к двойной связи моновинильного соединения M₁; R₂[•] – С-центрированный радикал, образующийся при присоединении радикала RO₂[•] к двойной связи дивинильного соединения M₂; R₂^{••} – С-центрированный радикал, образующийся при присоединении радикала RO₂[•] к “подвешенной” двойной связи M₂[•]; R₂^{ep•} – С-центрированный радикал, образующийся при присоединении радикала RO₂[•] к двойной связи соединения M₂^{ep}, имеющего одну двойную связь и одну эпоксидную группу, которая образуется по реакции (П9); PG – пероксидная группа в составе полимерной цепи $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}\equiv$; J – узел сшивки двух ППЦ; EP[•] – “подвешенная” эпоксидная группа; EP₁ – низкомолекулярное соединение с одной эпоксидной группой; EP₂ – низкомолекулярное соединение с двумя эпоксидными группами; z₀ – конец ППЦ, образующийся при распаде пероксидной группы в полимере; z_{af} – конец ППЦ, не имеющий кислородсодержащей функциональной группы; z_{OH} – конец ППЦ с гидроксильной функциональной группой; z_{C=O} – конец ППЦ с альдегидной функциональной группой.

Константы скорости реакций:

k_i , с⁻¹ – варьируется в эксперименте; $k_x = 2.5 \times 10^9$ л/моль с [26]; $k_{tr} = 5.87 \times 10^8 \exp(-53000/RT)$ л/моль с [26]; $k_d' = 10^{10.62} \exp(-122200/RT)$ с⁻¹ [26]; $k_d'' = 10^{4.86} \exp(-80700/RT)$ л/моль с [26]; $k_{dR} = 10^9 \exp(-37900/RT)$ л/моль с [26]; $k_{tr}' = 10^6$ л/моль с [26]; $k_p' = 10^5$ л/моль с [26]; $k_{22} = 1.3 \times 10^9 \exp(-9400/RT)$ л/моль с [26]; $k_{15} = k_{16} = k_{17} = k_{18} = k_{19} = k_{20} = k_{21} = k_{24} = 10^7$ л/моль с; $k_{23} = 10^6$ л/моль с; $k_{25} = 10^8$ л/моль с.

Для стиролоподобных мономеров $k_p = 1.057 \times 10^7 \exp(-30487/RT)$ [32], $k_r = 4.7 \times$

$\times 10^7 \exp(-35100/RT)$ [26], $k_{iz} = 10^{12.5} \exp(-53600/RT)$ [26], $k_d = 9.3 \times 10^{12} \exp(-126500/RT)$ [27], $f = [1.46 \times 10^9 \exp(-110000/RT)]/k_d$ [27], $k_r' = 1.2 \times 10^4 \exp(-72000/RT)$ [26].

Для метакриловых мономеров $k_p = 2.5 \times 10^6 \exp(-22600/RT)$ [33], $k_r = 8.3 \times 10^8 \exp(-53500/RT)$ [26], $k_{iz} = 10^{12.1} \exp(-33900/RT)$ [26], $k_d = 5.3 \times 10^8 \exp(-92300/RT)$ [27], $f = [2.6 \times 10^{10} \exp(-110200/RT)]/k_d$ [27], $k_r' = 10^{5.01} \exp(-78200/RT)$ [26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Могилевич М.М. Трехмерная радиальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. СПб: Химиздат, 2006.
2. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.
3. Музрафов А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
4. Музрафов А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
5. Королев Г.В., Бубнова М.Л. // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357.
6. Müller A.H.E., Yan D., Wulkow M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7015.
7. Yan D., Müller A.H.E., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7024.
8. Hawker C.J., Fréchet J.M.J., Grubbs R.B., Dao J. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 43. P. 10763.
9. Voit B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 14. P. 2505.
10. Ishizu K., Ohta Y., Kawauchi S. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3781.
11. Ishizu K., Shibuya T., Kawauchi S. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 10. P. 3505.
12. Sato T., Sato N., Seno M., Hirano T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 19. P. 3038.
13. Sato T., Ihara H., Hirano T., Seno M. // Polymer. 2004. V. 45. № 22. P. 7491.
14. Sato T., Arima Y., Seno M., Hirano T. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 5. P. 1627.

15. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.
16. Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A. // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.
17. Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 2096.
18. Курмаз С.В., Грачев В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 8. С. 1480.
19. Liu B., Kazlauciunas A., Guthrie J.T., Perrier S. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 6. P. 2131.
20. Kurochkin S.A., Kosticyn A.V., Grachev V.P., Korolev G.V. // Abstrs Book of 1 European Chemistry Congress. Budapest, Hungary, 2006.
21. Курочкин С.А., Грачев В.П., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 347.
22. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
23. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 43. № 1. С. 5.
24. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 1. С. 58.
25. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
26. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005.
27. Могилевич М.М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.
28. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия, 1990.
29. Кучанов С.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1346.
30. Иванчев С.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1368.
31. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 11. P. 3096.
32. Кузуб Л.И., Перегудов Н.И., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1791.
33. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибиование цепных реакций. Черноголовка, 1996.

Three-Dimensional Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers in the Presence of Oxygen as a New Method of Preparing Hyperbranched Polymers: A Theoretical Calculation

S. A. Kurochkin, V. P. Grachev, and **G. V. Korolev**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

e-mail: oligo@icp.ac.ru

Abstract—Hyperbranched macromolecules have been first synthesized by the three-dimensional free-radical polymerization of vinyl monomers in the presence of oxygen, which is known to be a strong inhibitor of free-radical chain processes. The inhibition of free-radical polymerization by molecular oxygen results in the shortening of primary polymer chains with pendant double bonds. As a consequence, the formation of insoluble gel, which develops at conversions of less than 1%, when the crosslinking free-radical polymerization is carried out under ordinary conditions, may be avoided up to a conversion of 100%. In terms of the kinetic scheme, including nearly 100 elementary reactions, the effects of temperature and concentration of reagents on the kinetic parameters of the process and the structural parameters of hyperbranched polymers based on methacrylate and styrene-like monomers have been studied. Optimal conditions that make it possible to synthesize hyperbranched polymers of the desired architecture and functionality at a sufficiently high yield, which are specified by the occurrence of oxygen-containing groups in primary polymer chains and at its ends, have been estimated.