

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.

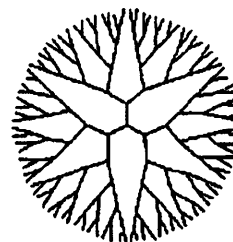
Впервые предложено синтезировать макромолекулы гиперразветвленной архитектуры методом трехмерной радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии кислорода, являющегося сильным ингибитором цепных свободнорадикальных процессов. Ингибирование радикальной полимеризации молекулярным кислородом обеспечивает уменьшение длины первичной полимерной цепи с “повешенными” 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]:

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

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



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

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 иницирования, либо введением в полимеризующую систему ингибиторов или агентов и катализаторов передачи цепи. Еще один развиваемый 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, ГРП, 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.

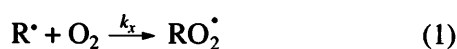
Тем не менее, такие полимеры по ряду свойств не уступают ГРП, синтезированным методами ступенчатой трехмерной полимеризации.

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 $(2-3) \times 10^9$ л/моль с [26]:

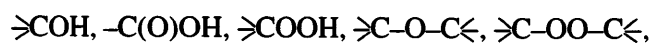


В случае радикальной полимеризации виниловых мономеров O_2 играет роль ингибитора, эффективность которого зависит от реакционной способности двойной связи данного мономера по отношению к радикалу RO_2^{\bullet} . Как правило, численное значение константы скорости k_r реакции (2) в 10–100 раз меньше,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



(R^{\bullet} – 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-иницированное окисление виниловых мономеров. Они хорошо изучены [27, 28] и приводят к формированию в образующихся полимерах кислородсодержащих функциональных групп



альдегидных и кетонных.

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

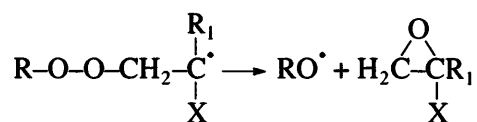
Следовательно, использование при синтезе ГРП доступного и дешевого реагента (кислорода) открывает возможность одновременно и регулировать длину цепи (и соответственно степень разветвленности), и формировать в макромолекулах ГРП кислородсодержащие функциональные группы. С технологической и экономической точек 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 одностипных мономеров. Также 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^\bullet 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^\bullet и эпоксидной группы на месте двойной связи мономера [26]:



($R_1 = H, CH_3$).

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^\bullet , способные инициировать полимеризацию, повышая тем самым скорость процесса. Иницирование этими пероксидными группами характеризуется своей собственной эффективностью *f*. В случае неэффективного распада (с точки зрения иницирования) 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^\bullet 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^\bullet , будучи сильно реакционноспособными, могут также отрывать атом водорода от углеводородной молекулы (реакция (П13)) или же реинициировать 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:

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

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

$$\begin{aligned} \frac{d[R_2^{\bullet\bullet}]}{dt} &= k_r[RO_2^{\bullet}][M_2^{\bullet}] - \\ &- k_p[R_2^{\bullet\bullet}]([M_1] + 2[M_2] + [M_2^{\bullet}] + [M_2^{ep}]) - \\ &- k_x[R_2^{\bullet\bullet}][O_2] - k_{iz}[R_2^{\bullet\bullet}] - k_{dR}[R_2^{\bullet\bullet}][ROOH] - \\ &- k_{15-18}[R_2^{\bullet\bullet}]([R^{\bullet}] + [R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + 2[R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) - \\ &- k_{20}[R_2^{\bullet\bullet}][RO_2^{\bullet}] - k_{21}[R_2^{\bullet\bullet}][RO^{\bullet}] - k_{25}[R_2^{\bullet\bullet}][HO^{\bullet}] \\ \frac{d[R_2^{ep}]}{dt} &= k_r[RO_2^{\bullet}][M_2^{ep}] - \\ &- k_p[R_2^{ep}]([M_1] + 2[M_2] + [M_2^{\bullet}] + [M_2^{ep}]) - \\ &- k_x[R_2^{ep}][O_2] - k_{iz}[R_2^{ep}] - k_{dR}[R_2^{ep}][ROOH] - \\ &- k_{15-19}[R_2^{ep}]([R^{\bullet}] + [R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + 2[R_2^{ep}]) - \\ &- k_{20}[R_2^{ep}][RO_2^{\bullet}] - k_{21}[R_2^{ep}][RO^{\bullet}] - k_{25}[R_2^{ep}][HO^{\bullet}] \\ \frac{d[RO_2^{\bullet}]}{dt} &= \\ &= k_x[O_2]([R^{\bullet}] + [R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) + \\ &+ k_d''[ROOH]^2 - k_r[RO_2^{\bullet}]([M_1] + 2[M_2] + \\ &+ [M_2^{\bullet}] + [M_2^{ep}]) - k_{ir}[RO_2^{\bullet}][RH] - \\ &- k_{20}[RO_2^{\bullet}]([R^{\bullet}] + [R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + 2[R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) - \\ &- 2k_{22}[RO_2^{\bullet}]^2 - k_{23}[RO_2^{\bullet}][RO^{\bullet}] - k_{25}[RO_2^{\bullet}][HO^{\bullet}] \\ \frac{d[RO^{\bullet}]}{dt} &= k_{iz}([R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) + \\ &+ 2fk_d[PG] + k_d'[ROOH] + k_d''[ROOH]^2 + \\ &+ k_r'[ROOH]([M_1] + 2[M_2] + [M_2^{\bullet}] + [M_2^{ep}]) + \\ &+ k_{dR}[ROOH]([R^{\bullet}] + [R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) - \\ &- k_{ir}'[RO^{\bullet}][RH] - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- k_p'[RO^{\bullet}]([M_1] + 2[M_2] + [M_2^{\bullet}] + [M_2^{ep}]) - \\ &- k_{21}[RO^{\bullet}]([R^{\bullet}] + [R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) - \\ &- k_{23}[RO^{\bullet}][RO_2^{\bullet}] - 2k_{24}[RO^{\bullet}]^2 - k_{25}[RO^{\bullet}][HO^{\bullet}] \\ \frac{d[HO^{\bullet}]}{dt} &= k_d'[ROOH] - \\ &- k_p'[HO^{\bullet}]([M_1] + 2[M_2] + [M_2^{\bullet}] + [M_2^{ep}]) - \\ &- k_{25}[HO^{\bullet}]([R^{\bullet}] + [R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}] + \\ &+ [RO_2^{\bullet}] + [RO^{\bullet}]) \\ \frac{d[RH]}{dt} &= k_{ir}[RO_2^{\bullet}][RH] + k_{ir}'[RO^{\bullet}][RH] \\ \frac{d[J]}{dt} &= k_p[M_2^{\bullet}]([R^{\bullet}] + [R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) + \\ &+ k_p[R_2^{\bullet\bullet}]([M_1] + 2[M_2] + [M_2^{\bullet}] + [M_2^{ep}]) + \\ &+ k_x[R_2^{\bullet\bullet}][O_2] + k_r'[ROOH][M_2^{\bullet}] + \\ &+ k_{dR}[ROOH][R_2^{\bullet\bullet}] + k_p[M_2^{\bullet}]([RO^{\bullet}] + [HO^{\bullet}]) + \\ &+ k_{15-18}[R_2^{\bullet\bullet}]([R^{\bullet}] + [R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + 2[R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) + \\ &+ k_{20}[RO_2^{\bullet}][R_2^{\bullet\bullet}] + k_{21}[RO^{\bullet}][R_2^{\bullet\bullet}] + k_{25}[HO^{\bullet}][R_2^{\bullet\bullet}] \\ \frac{d[PG]}{dt} &= k_p([R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) \times \\ &\times ([M_1] + 2[M_2] + [M_2^{\bullet}] + [M_2^{ep}]) + \\ &+ k_x[O_2]([R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) + \\ &+ k_{dR}[ROOH]([R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) + \\ &+ k_{15-19}([R^{\bullet}] + 2[R_1^{\bullet}] + 2[R_2^{\bullet}] + 2[R_2^{\bullet\bullet}] + 2[R_2^{ep}]) \times \\ &\times ([R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) + k_{20}[RO_2^{\bullet}]([R^{\bullet}] + \\ &+ 2[R_1^{\bullet}] + 2[R_2^{\bullet}] + 2[R_2^{\bullet\bullet}] + 2[R_2^{ep}]) + \\ &+ k_{21}[RO^{\bullet}]([R_1^{\bullet}] + [R_2^{\bullet}] + [R_2^{\bullet\bullet}] + [R_2^{ep}]) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + k_{24}[\text{RO}^\bullet]^2 + \\
& + k_{25}[\text{HO}^\bullet](\text{[R}_1^\bullet + \text{[R}_2^\bullet + \text{[R}_2^{\bullet\bullet} + \text{[R}_2^{\text{ep}^\bullet}]) - k_d[\text{PG}] \\
\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} & = k_{ir}[\text{RO}_2^\bullet][\text{RH}] + k_{25}[\text{HO}^\bullet][\text{RO}^\bullet] - \\
& - k'_d[\text{ROOH}] - 2k''_d[\text{ROOH}]^2 - \\
& - k'_r[\text{ROOH}](\text{[M}_1 + 2[\text{M}_2 + [\text{M}'_2 + [\text{M}_2^{\text{ep}^\bullet}]) - \\
& - k_{iR}[\text{ROOH}](\text{[R}^\bullet + \text{[R}_1^\bullet + \text{[R}_2^\bullet + \text{[R}_2^{\bullet\bullet} + \text{[R}_2^{\text{ep}^\bullet}]) \\
\frac{d[\text{EP}']}{dt} & = \\
& = k_p[\text{M}_2^{\text{ep}^\bullet}](\text{[R}^\bullet + \text{[R}_1^\bullet + \text{[R}_2^\bullet + \text{[R}_2^{\bullet\bullet} + \text{[R}_2^{\text{ep}^\bullet}]) + \\
& + k_p[\text{R}_2^{\text{ep}^\bullet}](\text{[M}_1 + 2[\text{M}_2 + [\text{M}'_2 + [\text{M}_2^{\text{ep}^\bullet}]) + \\
& + k_x[\text{R}_2^{\text{ep}^\bullet}][\text{O}_2] + k_{iz}[\text{R}_2^{\bullet\bullet}] + k'_r[\text{ROOH}][\text{M}_2^{\text{ep}^\bullet}] + \\
& + d_{uR}[\text{ROOH}][\text{R}_2^{\text{ep}^\bullet}] + k'_p[\text{M}_2^{\text{ep}^\bullet}](\text{[RO}^\bullet + [\text{HO}^\bullet]) + \\
& + k_{15-19}[\text{R}_2^{\text{ep}^\bullet}](\text{[R}^\bullet + \text{[R}_1^\bullet + \text{[R}_2^\bullet + \text{[R}_2^{\bullet\bullet} + 2[\text{R}_2^{\text{ep}^\bullet}]) + \\
& + k_{20}[\text{R}_2^{\text{ep}^\bullet}][\text{RO}_2^\bullet] + k_{21}[\text{R}_2^{\text{ep}^\bullet}][\text{RO}^\bullet] + k_{25}[\text{R}_2^{\text{ep}^\bullet}][\text{HO}^\bullet] \\
\frac{d[\text{EP}_1]}{dt} & = k_{iz}[\text{R}_1^\bullet] \\
\frac{d[\text{EP}_2]}{dt} & = k_{iz}[\text{R}_2^{\text{ep}^\bullet}] \\
\frac{d[z_0]}{dt} & = 2(1-f)k_d[\text{PG}] \\
\frac{d[z_{af}]}{dt} & = k_{ir}[\text{RO}_2^\bullet][\text{RH}] + k'_{ir}[\text{RO}^\bullet][\text{RH}] \\
\frac{d[z_{OH}]}{dt} & = \\
& = k'_r[\text{ROOH}](\text{[M}_1 + 2[\text{M}_2 + [\text{M}'_2 + [\text{M}_2^{\text{ep}^\bullet}]) + \\
& + k_{uR}[\text{ROOH}](\text{[R}^\bullet + \text{[R}_1^\bullet + \text{[R}_2^\bullet + \text{[R}_2^{\bullet\bullet} + \text{[R}_2^{\text{ep}^\bullet}]) + \\
& + k'_{ir}[\text{RO}^\bullet][\text{RH}] +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + k'_p[\text{HO}^\bullet](\text{[M}_1 + 2[\text{M}_2 + [\text{M}'_2 + [\text{M}_2^{\text{ep}^\bullet}]) + \\
& + k_{22}[\text{RO}_2^\bullet]^2 + \\
& + k_{25}[\text{HO}^\bullet](\text{[R}^\bullet + \text{[R}_1^\bullet + \text{[R}_2^\bullet + \text{[R}_2^{\bullet\bullet} + \\
& + [\text{R}_2^{\text{ep}^\bullet} + [\text{RO}_2^\bullet]) \\
\frac{d[z_{C=O}]}{dt} & = k_{22}[\text{RO}_2^\bullet]^2 \\
\sum [z] & = [\text{ROOH}] + [z_{af}] + [z_0] + [z_{OH}] + \\
& + [z_{C=O}] + 2[\text{I}]_0 - 2[\text{I}]
\end{aligned}$$

Во всех случаях $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 0$. Влияние конверсии на константы скорости элементарных реакций не учитывалось. Приведенную систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали численно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Критическая конверсия гелеобразования C_g при синтезе ГРП методом трехмерной радикальной полимеризации поливинильных мономеров является основным параметром, определяющим как выход полимерного продукта, так и его топологическую структуру. Поэтому определение влияния разных факторов на величину C_g становится задачей первостепенной важности.

В рамках теории гелеобразования для трехмерной радикальной полимеризации в работе [25] критическая конверсия определяется условием, когда второй момент ММР становится равным бесконечности. Формулы для определения C_g были получены обобщением результатов численного решения системы дифференциальных уравнений для моментов производящих функций. При этом рассматривались конкретные варианты трехмерной радикальной полимеризации (ингибированная, "живая", с передачей цепи и т.д.). Следовательно, для нашей системы использование уравнений для C_g , полученных в работе [25], не представляется возможным.

Как было отмечено, критическая конверсия гелеобразования соответствует состоянию поли-

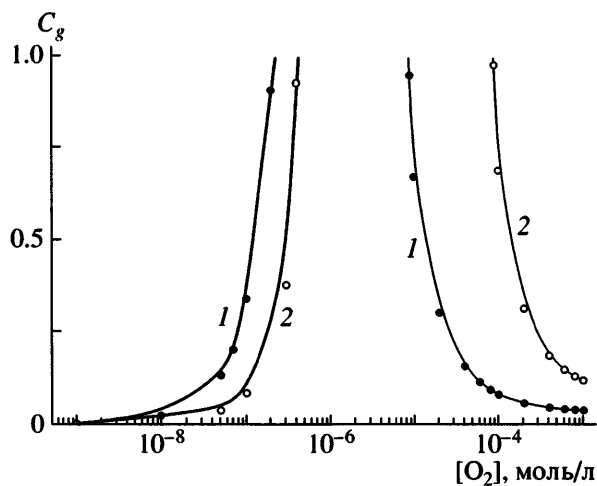


Рис. 1. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от стационарной концентрации растворенного кислорода для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$,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

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

где $[\text{POL}] = [\text{ППЦ}] - [J]$. 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 $[J]$ 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 $(\overline{EP'})_n$, пероксидных групп $(\overline{PG})_n$, 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 $z_{C=O}$, а также кислородсодержащие (гидроксильные, альдегидные и карбоксильные) группы z_O (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: $k_{d1} = 1 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ и $k_{d2} = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ [27]. В первом случае распад пероксидов будет незначителен, во втором полимерные пероксиды будут интенсивно распадаться, существенно увеличивая скорость иницирования.

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

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) $\bar{P}_n^{ППЦ} = w_p/k_{tr}'[RO\cdot][RH]$. 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 геле-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 геле-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 $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л)

$[O_2]$, моль/л	T , °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	$z_{C=O}$
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 “повешенных” 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°C их относительное содержание в среднем на 10% ниже, чем при 58°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°C соответственно в координатах приведенная по текущей концентрации двойных связей скорость полимеризации $w/[M]$ –конверсия S .

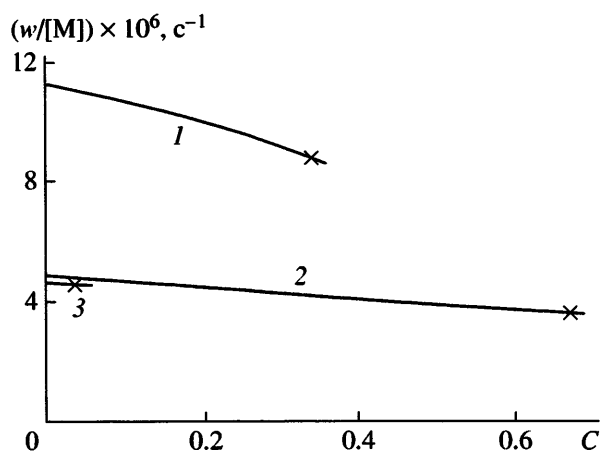


Рис. 2. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при стационарной концентрации растворенного кислорода $[O_2] = 1 \times 10^{-7}$ (1), 1×10^{-5} (2) и 1×10^{-3} моль/л (3). $T = 58^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[M_2]_0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