

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИИ И ФИЗИКИ
ПОЛИМЕРОВ при НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
УЗБЕКИСТАНА им. МИРЗО УЛУГБЕКА

В.О. Кудышкин, Н.Р. Вохидова, С.Ш. Рашидова

РЕГУЛИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ СЛАБОГО ИНГИБИРОВАНИЯ



Издательство «Фан»

Академии наук Республики Узбекистан

Ташкент – 2016

УДК 66.095.26:541.124
ББК 35.710
К 88

В настоящей монографии представлено изучение кинетики и механизмов радикально цепных процессов, протекающих в присутствии слабых ингибиторов и агентов передачи цепи. Для ряда аллильных соединений в реакциях передачи цепи в радикальной полимеризации показано влияние природы заместителя при аллильной группе на прочность С-Н связи метиленовой группы, находящейся в α -положении по отношению к двойной связи. Исследован механизм регулирования ММ при полимеризации N-винилкапролактама (ВК) и n-бутилметакрилата (БМА) в присутствии агентов передачи цепи. Определены кинетические параметры реакции и влияние на них условий полимеризации.

Монография рассчитана для научных работников, бакалавров и магистров, интересующихся проблемами регулирования радикальной полимеризации.

*Монография подготовлена в рамках фундаментального проекта
ФА-Ф7-Т-008 «Взаимосвязь специальных свойств нанополимерных систем с
условиями синтеза и модификации природных и синтетических полимеров»,
финансируемого ГК по координации развития науки и технологий при КМ РУз*

Рецензенты:

доктор химических наук *М.Ю. Заремский*
доктор химических наук, профессор *А.С. Рафиков*

ISBN 978-9943-19-406-9

©В.О. Кудышкин, Н.Р. Вохидова, С.Ш. Рашидова, 2016 г.
©Издательство «Фан» АН РУз, 2016 г.

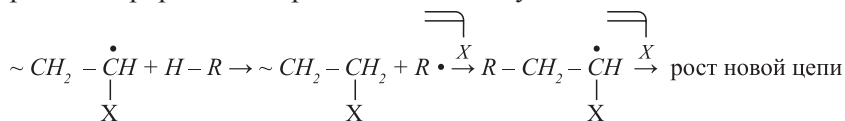
ВВЕДЕНИЕ

Радикальная полимеризация – один из основных промышленных методов, которым синтезируют значительное количество производимых в мире полимеров, в т.ч. полиэтилен (высокого давления), полистирол, сополимеры этилена и стирола с различными полярными мономерами, поливинилхлорид, полиакрилаты и полиметакрилаты, ряд синтетических каучуков и водорастворимых карбоцепных полиэлектролитов.

Такое широкое распространение этого подхода обусловлено относительной простотой осуществления синтеза, более низкими по сравнению с ионными процессами требованиями к степени очистки реакционной среды и широким ассортиментом мономеров, которые могут полимеризоваться в этих условиях. Определенным недостатком этого процесса является сложность регулирования кинетических параметров, а также состава и строения (со) полимеров, поскольку эти характеристики определяются, главным образом, реакционной способностью мономеров и растущих макрорадикалов. Кроме этого, в своем классическом представлении скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров относительно слабо зависят от условий реакции. Наличие диффузионно контролируемой реакции бимолекулярного обрыва цепи приводит к тому, что полимеры, получаемые по радикальному механизму, имеют широкое молекулярно-массовое распределение (ММР). На начальных степенях превращения параметр полидисперсности M_w/M_n обычно находится в пределах 1.5-2.0. На глубоких степенях превращения, проявление гелевого эффекта, приводит к еще большему увеличению полидисперсности. Эти недостатки классического радикально-цепного процесса зачастую не являются определяющими при синтезе крупнотоннажных полимеров, применяемых в качестве конструкционных материалов. Но в настоящее время высокую значимость имеют такие научные разработки, которые могли бы послужить основой для создания малотоннажных производств полимеров для специальных целей – медицины, биотехнологии и других отра-

слей промышленности. В этом случае, свойства полимеров в значительной степени определяются не только природой мономеров, но и молекулярно массовыми характеристиками, причем часто оптимальные свойства проявляются в достаточно узком диапазоне ММ. В связи с этим, требуется тонкое регулирование молекулярных характеристик полимеров в процессе синтеза, которое не всегда может быть осуществлено в рамках классической радикальной полимеризации. В связи с этим, представляет интерес проведение синтеза в условиях, исключающих ограничение роста макрорадикалов за счет диффузионно контролируемой реакции бимолекулярного обрыва.

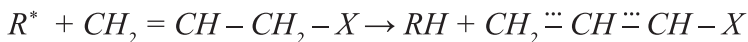
Эффективное регулирование молекулярных характеристик полимеров может быть осуществлено в присутствии агентов передачи цепи, наличие которых в реакционной смеси позволяет существенно влиять на ММ конечного продукта. Активность агентов передачи цепи должна быть достаточно высокой, чтобы при небольшой концентрации их в реакционной смеси ограничение ММ цепей шло бы преимущественно за счет передачи цепи. В качестве регуляторов могут быть использованы меркаптаны и дисульфиды, полигалогенпроизводные, органогидриддисиланы, некоторые алифатические спирты, в частности, изопропиловый спирт. Процесс ограничения роста макрорадикала происходит по следующей схеме:



Активными агентами передачи цепи являются также аллильные соединения, проявляющие эффект слабых ингибиторов (замедлителей). Эти соединения имеют в своем составе лабильную С-Н связь в метиленовой группе, находящейся в α – положении по отношению к двойной связи.



Соединения этого ряда также могут быть использованы в качестве агентов передачи цепи в радикальной полимеризации. Механизм ограничения молекулярной массы в их присутствии несколько отличается от приведенного выше. При отрыве подвижного атома водорода от метиленовой группы, находящейся в α - положении по отношению к двойной связи, образуется радикал стабилизированный сопряжением и неспособный к продолжению кинетической цепи.



Поэтому, зачастую акт передачи цепи на аллильные соединения эквивалентен обрыву. В то же время, реакционная способность аллильных соединений во многом определяется природой заместителя (X) при аллильной группе. Поэтому важной задачей является установление взаимосвязи химического строения агента передачи цепи с его реакционной способностью в радикальных реакциях.

Развитие исследований в области радикальной полимеризации в последние годы связаны еще с несколькими аспектами. Прежде всего, это открытие механизма псевдоживой полимеризации, благодаря чему впервые появилась возможность получать полимеры по радикальному механизму с уникально узкими ММР, что теоретически недостижимо в классическом радикальном процессе. Основными направлениями здесь являются ATRP (Atom transfer radical polymerization), RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) и SFRP (Stable Free-Radical Mediated Polymerization), частным случаем которой является нитроксильный вариант псевдоживой полимеризации. Общим во всех этих подходах является линейный рост молекулярной массы полимера с конверсией при одновременном сужении ММР. Это придает внешнее сходство с ионной безобрывной полимеризацией. Интенсивное развитие исследований в этой области привело к установлению основных фундаментальных закономерностей псевдоживой радикальной полимеризации. Развитие таких подходов представляет большой интерес не только для регулирования молекулярной массы. Идеи псевдоживой полимеризации могут быть реализованы в качестве инструмента макромолекулярного дизайна, в частности, для синтеза диблок-, триблок- сополимеров, что недостижимо в рамках классического радикального процесса.

Одним из механизмов, позволяющих ограничивать ММ цепи, может быть процесс вторичного ингибирования, обнаруженный при полимеризации некоторых мономеров в постиндукционный период при ингибировании стабильными нитроксильными радикалами. Исследование этого эффекта, выявление мономеров, постиндукционная полимеризация которых сопровождается вторичным ингибированием, также имеет перспективу для создания эффективных механизмов регулирования молекулярных характеристик полимеров.

Эффективность исследований в области химии высокомолекулярных соединений существенно повышается при использовании

современных теоретических подходов. В этой связи представляет интерес использование квантовой химии как с целью оценки реакционной способности соединений, так и для теоретического предсказания возможного направления протекания элементарных химических реакций в системе. Особо следует отметить также метод компьютерного моделирования структура-свойство (QSPR). Этот метод универсален и может быть с успехом применен к каждой из описанных выше проблем. Показана возможность моделирования констант радикальной сополимеризации, констант передачи цепи, активностей мономеров в радикальной (со)полимеризации. Этот метод дает возможность получения моделей кинетических констант и, тем самым, способствует систематизации имеющихся экспериментальных данных с целью предсказания свойств новых соединений или систем.

В настоящей монографии представлены результаты исследований кинетики и механизмов радикально-цепных процессов, протекающих в присутствии слабых ингибиторов и агентов передачи цепи. Для ряда аллильных соединений в реакциях передачи цепи в радикальной полимеризации показано влияние природы заместителя при аллильной группе на прочность С-Н связи метиленовой группы, находящейся в α – положении по отношению к двойной связи. Исследован механизм регулирования ММ при полимеризации N-винилкапролактама (ВК) и н-бутилметакрилата (БМА) в присутствии аллильных соединений в качестве агентов передачи цепи. Определены кинетические параметры реакции и влияние на них условий полимеризации.

Впервые с использованием методов математического моделирования установлена взаимосвязь структуры мономеров и агентов передачи цепи с их активностью в радикальных реакциях. Полученные модели позволяют более корректно предсказывать реакционную способность соединений в радикальной (со)полимеризации, чем известные классические схемы.

Исследован процесс вторичного ингибирования виниловых мономеров в присутствии стабильных радикалов. Показано, что в постиндукционный период проявляется эффект вторичного ингибирования, который может быть использован как механизм регулирования молекулярных характеристик в радикальной полимеризации. В условиях ингибирования полимеризации БМА и ВП в присут-

ствии ТЕМПО при высокой температуре синтезированы ПБМА с низкой ММ. Используя обратимость реакции ингибирования при полимеризации стирола в присутствии стабильных нитроксильных радикалов, осуществлен синтез диблочных сополимеров: полистирол-блок-полибутилметакрилат и полистирол-блок-поливинилкапролактама. Показано, что диблок-сополимеры представляют интерес в плане их применения в процессах формирования наноструктурных композиций в полимер-полимерных смесях. Располагаясь на границе раздела фаз, такие сополимеры препятствуют агрегации частиц и стабилизируют наноструктурную композицию.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволили установить возможность тонкого регулирования молекулярных характеристик полимеров в радикальной полимеризации посредством использования реакций слабого ингибирования и передачи цепи. Эти идеи в ряде случаев реализованы на практике для синтеза полимеров с заданной молекулярной массой на основе мономеров, различающихся по своей реакционной способности.

Квантовохимические расчеты и их обсуждение проведены к.ф.м.н. О.Е.Сидоренко, который также является соавтором раздела «Особенности сорбции паров воды олигомерами N-винилкапролактама» главы 7. Глава 2 настоящей монографии написана в соавторстве с к.ф.м.н. А.А.Тороповым. Глава 3, раздел «Полимеризация N-винилкапролактама в алифатических спиртах» в соавторстве с к.х.н. Н.И.Бозоровым. Глава 3, раздел «Радикальная полимеризация N-винилкапролактама в присутствии аллильных соединений в качестве слабых ингибиторов» в соавторстве с к.х.н. Т.Р.Абдурахмановой, Глава 6, раздел «Синтез диблок-сополимеров на основе стирола и N-винилкапролактама» написана в соавторстве с м.н.с. З.М.Абравовой.

Авторы выражают особую благодарность заведующему лабораторией полимеризационных процессов кафедры высокомолекулярных соединений Московского государственного университета, доктору химических наук М.Ю.Заремскому за внимательный анализ работы и сделанные ценные замечания и пожелания.

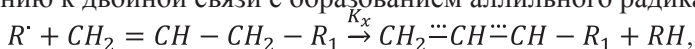
Список сокращений

АБ	–	Аллилбензол
АФЭ	–	Аллилфениловый эфир
АКЛ	–	Аллилкапролактам
АС	–	Аллиловый спирт
АГЭ	–	Аллилглицидиловый эфир
СТ	–	Стирол
БМА	–	Бутилметакрилат
МА	–	Метилакрилат
ВК	–	Винилкапролактам
ВП	–	Винилпирролидон
ДМАЭМА	–	Диметиламиноэтилметакрилат
ДЭАЭМА	–	Диэтиламиноэтилметакрилат
ДАК	–	Динитрил азо изомасляной кислоты
ТЕМПО	–	Тетраметилпиперидин - 1 оксил
ИПС	–	Изопропиловый спирт
ИБС	–	Изобутиловый спирт
ММ	–	Молекулярная масса
ММР	–	Молекулярно - массовое распределение
ДПЦ	–	Деградационная передача цепи
ЭПЦ	–	Эффективная передача цепи
ВЗМО	–	Верхняя занятая молекулярная орбиталь

Глава 1

Закономерности реакционной способности аллильных соединений в процессах передачи цепи в радикальной полимеризации

Относительно высокая реакционная способность ряда аллильных соединений в реакциях передачи цепи делает перспективным применение мономеров этого класса для регулирования процесса радикальной полимеризации. Хорошо известно, что в радикально-цепном процессе с участием аллильных соединений имеет место деградационная передача цепи (ДПЦ) за счет отрыва лабильного атома водорода от углерода, находящегося в α -положении по отношению к двойной связи с образованием аллильного радикала:



где R_1 – заместитель при аллильной группе.

Образующийся аллильный радикал стабилизирован сопряжением, вследствие чего малоактивен и часто не способен продолжать рост цепи за счет взаимодействия с двойной связью полимеризующегося мономера. Вследствие этого, акт передачи цепи, называемый деградационной передачей цепи, по существу представляет собой обрыв цепи, а константа скорости передачи цепи (K_x) эквивалентна константе скорости мономолекулярного обрыва. Эта особенность аллильных соединений не позволяет получать на их основе высокомолекулярные соединения в рамках классической радикальной полимеризации [1,2].

Реакционная способность аллильных соединений в радикальной полимеризации существенно зависит от природы заместителя при аллильной связи. Увеличение электронодонорности заместителя облегчает отрыв радикалом роста цепи атома водорода от α -СН связи мономера с образованием более стабильного аллильного радикала. Напротив, увеличение электроотрицательности заместителя упрочняет α -СН связь, что выражается в снижении константы передачи цепи.

Научное направление, связанное с получением полимерных продуктов на основе аллильных соединений достаточно активно развивалось в мире во второй половине 20 века. Ранние работы были связаны с проведением полимеризации под действием излучения и высокого давления. Однако, такие подходы не получили своего развития, так как были связаны с определенными техническими затруднениями. Для получения высокомолекулярных соединений на основе аллильных мономеров в радикальной полимеризации были развиты специальные методы [2], а именно, полимеризация в присутствии комплексообразователей – протонных или льюисовых кислот и сополимеризация с мономерами – акцепторами. Эти подходы были подробно показаны и обсуждены в работе [2].

При добавлении протонных кислот к аллиловым мономерам скорость и степень полимеризации существенно возрастают. Наблюдается также изменение кинетических порядков реакций по инициатору и мономеру. Эффект сильно зависит от природы мономера, силы, основности и концентрации кислоты. Наиболее сильный эффект наблюдается для аллиламинов с основными функциональными группами, которые характеризуются в отсутствие кислот наиболее низкими в ряду аллиловых мономеров скоростями полимеризации. Напротив, для тех мономеров, которые представляют собой относительно слабые основания Льюиса, ускоряющий эффект выражен менее заметно. Среди исследованных протонных кислот наибольшим ускоряющим эффектом обладает ортофосфорная кислота. Влияние кислоты сводится к двум факторам. Первый фактор – это изменение поляризующего действия заместителя при аллильной группе в результате протонирования или образования водородной связи кислоты с мономером. То есть, взаимодействие мономера с кислотой эквивалентно введению в мономер заместителя с более сильно выраженными электроакцепторными свойствами. При этом происходит упрочнение $\alpha - \text{C-H}$ связи мономера, что выражается в снижении константы скорости передачи цепи на мономер. Второй фактор связан с увеличением вероятности присоединения связанного с кислотой аллильного радикала, образующегося в процессе передачи цепи к двойной связи мономера, то есть переход от деградационной к эффективной передаче цепи.

Присутствие кислот Льюиса, в частности, $ZnCl_2$ также как и добавление протонных кислот к аллиловым мономерам приводит к возрастанию скорости и степени полимеризации, а также к изменению кинетических порядков реакций. Однако механизм действия протонных и апротонных кислот несколько различается. В случае кислот Льюиса изменение характера передачи цепи на мономер обусловлено координацией взаимодействующих мономера и радикала молекулой кислоты Льюиса. Это также приводит к превращению деградационной передачи цепи в эффективную [2].

Другой достаточно эффективный подход, позволяющий добиться введения аллильных звеньев в состав макромолекул, заключается в проведении их сополимеризации с виниловыми мономерами – акцепторами. В этом случае аллильный мономер проявляет относительную активность близкую к нулю и входит в состав полимерной цепи в виде одиночных звеньев, разделенных блоками винилового мономера. Такая картина наблюдается при сополимеризации аллиловых эфиров с N-виниламидами и N,N-диалкилакрилатами, которые в свою очередь имеют относительную активность >1 . При этом, содержание аллильных звеньев не может превышать 50% при котором наблюдается предел сополимеризации.

Особо интересным случаем вовлечения аллильных соединений в полимерную цепь является их чередующаяся сополимеризация с мономерами – акцепторами, такими как малеиновый ангидрид и SO_2 , которые также не склонны к гомополимеризации. В работах [3,4] исследовалась сополимеризация ряда аллильных мономеров с малеиновым ангидридом (МА). Методом ПМР-спектроскопии было установлено образование комплексов с переносом заряда между аллильными мономерами и МА. При этом установлено, что максимум скорости сополимеризации наблюдался при эквимолярном соотношении мономеров. В связи с этим, было высказано предположение о том, что в реакции роста цепи принимают участие как свободные, так и комплексно связанные мономеры, причем преобладающим является присоединение комплексов мономеров. Деградационная передача цепи не проявляется, и порядок по инициатору равен 0.5. Образование комплексов с переносом заряда показано также на примере сополимеризации МА с аллилацетатом, аллилхлорацетатом и аллилпропионатом. Обнаружено, что природа заместителя существенно влияет на склонность ал-

лильных мономеров к комплексообразованию. В системах МА-аллилацетат и МА –аллилпропионат реализуется преимущественно «комплексный» механизм роста цепи, а в системе МА – аллилхлорацетат превалирует вклад реакции комплекса с макрорадикалом аллилхлорацетата. В изученных системах МА-аллильный мономер величины констант сополимеризации r_1 и r_2 близки к нулю.

Глубокий анализ механизма чередующейся сополимеризации аллилового спирта и аллиловых эфиров с МА и SO_2 был осуществлен в работах [5,6]. Прежде всего было обнаружено, что в ЭПР – спектрах реакционной смеси SO_2 и аллильных мономеров обнаруживается только радикал роста цепи $R-SO_2\cdot$. Как отмечают авторы, механизм чередующейся сополимеризации можно было бы объяснить как с позиций гомополимеризации комплекса мономеров, так и с позиций свободного последовательного присоединения мономеров к активному центру. Однако, было установлено, что константы скоростей перекрестного роста сильно различаются между собой. Радикал роста цепи $R-SO_2\cdot$ или $R-MA\cdot$ присоединяет аллильный мономер с гораздо меньшей константой скорости, чем алкильный радикал присоединяет МА (или SO_2). Поэтому при свободном последовательном присоединении мономеров максимум скорости не мог бы наблюдаться при эквимолярном соотношении мономеров. Следовательно, механизм чередующейся сополимеризации не может быть объяснен последовательным присоединением мономеров. Механизм гомополимеризации комплекса мономеров также оказался не состоятельным. Исследование комплексообразования сернистого ангидрида с АС и аллилбутиловым эфиром было проведено методом ЯМР- спектроскопии. Было показано, что в системе SO_2 – аллилбутиловый эфир имеет место слабое комплексообразование, а в системе SO_2 – АС комплексов мономеров обнаружено не было. Кроме того было показано, что комплексообразование не может так сильно изменить реакционную способность аллильного мономера. В результате авторами сделан вывод, что все основные черты механизма сополимеризации аллиловых мономеров с SO_2 и МА полностью совпадают, что является отражением глубокой общности этих процессов. Было высказано предположение о том, что имеет место образование тройного комплекса радикала роста цепи $R-SO_2\cdot$ или $R-MA\cdot$ с аллильным соединением и мономером акцептором. То есть, комплексообразующие свойства радикала

могут быть намного сильнее, чем у мономера. Гипотеза комплексообразования акцепторного радикала роста цепи с донорным мономером объясняет как факт наличия только одного радикала роста ($R-SO_2^{\cdot}$), так и положение максимума на кривой зависимости скорости сополимеризации при эквимолярном составе мономерной смеси.

Вместе с тем, представляется интересной перспектива использования аллильных соединений в качестве специальных агентов передачи цепи для регулирования молекулярных характеристик полимеров. Такие работы известны, в частности для регулирования ММ ПВП в радикальной полимеризации [7,8]. Однако, по нашему мнению, круг полимеров может быть значительно расширен. В связи с этим, нами предпринята попытка установить взаимосвязь природы аллильных соединений с их активностью в процессе передачи цепи.

В классическом случае, величина константы передачи цепи зависит от природы заместителя при аллильной группе, а также от природы полимеризующегося мономера, то есть от реакционной способности макрорадикала. В связи с этим, нами проведены исследования влияния аллильных соединений различной природы на молекулярную массу полимеров.

По радикальному механизму синтезировали ряд полимеров, ММ которых ограничивали введением ряда аллильных соединений. Использовали свежеперегранные мономеры – стирол (СТ), метилакрилат (МА), винилпирролидон (ВП), бутилметакрилат (БМА), винилкапролактан (ВК). В качестве агентов передачи цепи использовали аллилбензол (АБ), аллилфениловый эфир (АФЭ), аллиловый спирт (АС), аллилглицидиловый эфир (АГЭ).

Опыты проводили в присутствии инициатора ДАК, растворитель – диоксан. Все эксперименты были проведены в одинаковых условиях – $[ДАК] = 4 \times 10^{-2}$ моль/л, концентрация передатчика цепи $[S] = 0.2$ моль/л, мономера $[M] = 3.7$ моль/л, $T = 333$ К. Время синтеза подбирали таким образом, чтобы выход полимеров был ниже 10 %. Переосаждение полимеров СТ, МА осуществляли в гексан, ВП, ВК – в диэтиловый эфир, БМА – в этанол. ММ полимеров определяли по значениям $[\eta]$ в бензоле при 20⁰С (СТ), в метилэтилкетоне (БМА, МА) при 23⁰С и 20⁰С соответственно, в ДМФА и в воде при 25⁰С для ВК и ВП соответственно. Экспериментальные

значения ММ представлены в таблице 1.1. Там же показано насколько снижается ММ полимеров синтезированных в присутствии аллильных соединений по сравнению с системами, в которых эти соединения отсутствуют (M/M_0).

Таблица 1.1

**Молекулярные массы полимеров, синтезированных
в присутствии аллильных соединений**

Мономер	Регулятор	$[\eta]$, дл/г	ММ	M/M_0
БМА $Q = 0.82$ $e = 0.28$	-	0.55	407000	-
	АБ	0.49	356000	0.87
	АФЭ	0.50	365000	0.89
	АС	0.54	402000	0.99
	АГЭ	0.54	402000	0.99
СТ $Q=1.0$ $e = -0.8$	-	0.29	48000	-
	АБ	0.22	33000	0.69
	АФЭ	0.25	39000	0.81
	АС	0.25	39000	0.81
	АГЭ	0.27	44000	0.92
МА $Q=0.45$ $e = 0.64$	-	0.73	182000	-
	АБ	0.41	81000	0.45
	АФЭ	0.67	161000	0.88
	АС	0.54	119000	0.65
	АГЭ	0.59	135000	0.74
ВП $Q=0.088$ $e = -1.62$	-	0.37	90000	-
	АБ	0.18	32000	0.36
	АФЭ	0.20	37000	0.41
	АС	0.21	40000	0.44
	АГЭ	0.20	37000	0.41
ВК $Q=0.14$ $e = -1.18$	-	0.40	139000	-
	АБ	0.11	12000	0.09
	АФЭ	0.20	40000	0.29
	АС	0.23	51000	0.37
	АГЭ	0.39	133000	0.96

Видно, что наибольшее снижение ММ полимеров наблюдается при применении АБ в качестве агентов передачи цепи. Ранее [2], природу заместителя при аллильной связи характеризовали значениями константы Тафта (σ^0) и pK_a , где последняя характеризует обратный логарифм константы диссоциации кислоты, сопряженной данному основанию, то есть $pK_a = pK_{BH^+}$, где В - заместитель аллильной группы, а BH^+ - его протонированная форма. Была предпринята попытка связать скорость полимеризации аллильных

соединений с величинами $\rho K_{\text{ВН}^+}$ и σ^0 . Установлено, что скорость полимеризации аллильных соединений различной природы существенно зависит от природы заместителя. При этом наблюдалась зависимость реакционной способности с величинами $\rho K_{\text{ВН}^+}$ и σ^0 . Скорость полимеризации различных аллильных соединений снижается при увеличении $\rho K_{\text{ВН}^+}$ и уменьшении σ^0 . Увеличение электронодонорности заместителя облегчает отрыв активным радикалом роста цепи атома водорода от α - СН_2 группы с образованием более стабильного аллильного радикала. Это подтверждается исследованиями констант передачи цепи на ряд N - ацилзамещенных аллиламинов при радикальной полимеризации стирола. Увеличение электроотрицательности N - ацильной группы способствует увеличению прочности α - СН - связи, что выражается в снижении констант передачи цепи по мере увеличения электроноакцепторных свойств ацильной группы. Квантовохимические расчеты показали, что при этом электронная плотность на атоме азота уменьшается, тогда как на двойной связи она остается неизменной [2].

Влияние природы заместителя при аллильной группе на скорость полимеризации связывают с вызываемым им полярным и индуктивным эффектом, изменяющим константу скорости передачи цепи на мономер. В данном случае применимо уравнение Гаммета – Тафта

$$\text{Lg}k_M = \text{const} + \rho\sigma^0, \quad 1.1$$

где ρ - константа, характеризующая реакцию. Экспериментальные значения скоростей полимеризации ряда аллильных соединений линейно коррелируют с рядом независимо определенных констант Тафта для соответствующих заместителей. Это подтверждает тот факт, что различие скоростей полимеризации аллильных соединений в основном обусловлено различными значениями констант деградиационной передачи цепи, которая в свою очередь зависит от природы заместителя при аллильной группе. Высокое абсолютное значение $\rho = -2$ свидетельствует о большой чувствительности реакции передачи цепи к поляризующему действию заместителя [2]. Среди исследованных аллильных соединений именно АБ обладает наиболее электронодонорным заместителем при аллильной группе. И следовательно будет обладать наименьшей прочностью α - СН - связи. Это обуславливает его высокую активность в процессе передачи цепи.

Для определения взаимосвязи структуры аллильных соединений с их реакционной способностью в реакциях передачи цепи представляет интерес применение квантово-химических расчетов структуры аллильных соединений с определением энергии разрыва α - СН - связи. Здесь следует отметить, что квантово-химические подходы применялись для объяснения закономерностей радикальной полимеризации аллильных соединений [9]. Профиль потенциала энергии реакции диаллилметиламина и его протонированной и кватернизованной форм с его радикалом был рассчитан посредством полуколичественного MNDO-PM3 метода, принимая во внимание электростатический эффект. Изучены реакции роста и передачи цепи на мономер в радикальной полимеризации вышеупомянутого мономера в разбавленных растворах с различной диэлектрической проводимостью растворителя. Исследована конформация мономера в газовой фазе и в растворителе. Было найдено, что протонирование и кватернизация ведет к существенному увеличению энергии активации отрыва подвижного атома водорода и к увеличению разницы между активационным барьером конкурирующих реакций передачи цепи и роста. Полученные результаты дают возможность предсказать условия синтеза полимеров с высокой молекулярной массой на основе диаллильных мономеров [9].

Описаны две физические модели реакций радикального отрыва: модель пересекающихся парабол и модель пересекающихся кривых Морзе. Систематизированы результаты анализа большого массива экспериментальных данных (констант скоростей и энергий активации) разнообразных радикальных реакций. Показано, что энергия активации таких реакций зависит от их энтальпии, силовых постоянных реагирующих связей, прочности длины и полярности связи X-Y в реакции $X^{\cdot} + HY$, а также от наличия в реагентах одной или нескольких полярных групп, π -связей и объемных групп по соседству с реакционным центром. В процессах с участием полярных реагентов важную роль играет сольватация. Проведено сравнение обоих методов в качестве инструмента для вычисления энергии активации и прочности связей. Рассмотрены границы применимости методов [10].

Для объяснения различий в активности этих соединений нами проведены квантово-химические исследования. В соответствии с общепринятыми представлениями [11], самой медленной является

стадия отрыва атома водорода от аллильного мономера и относительная реакционная способность различных аллильных мономеров и атомов водорода в различных положениях определяется скоростями отрыва таких атомов, которая в соответствии с принципом Бела-Эванса-Поляни, будет тем выше, чем меньше энергия разрыва соответствующей связи и устойчивее радикал.

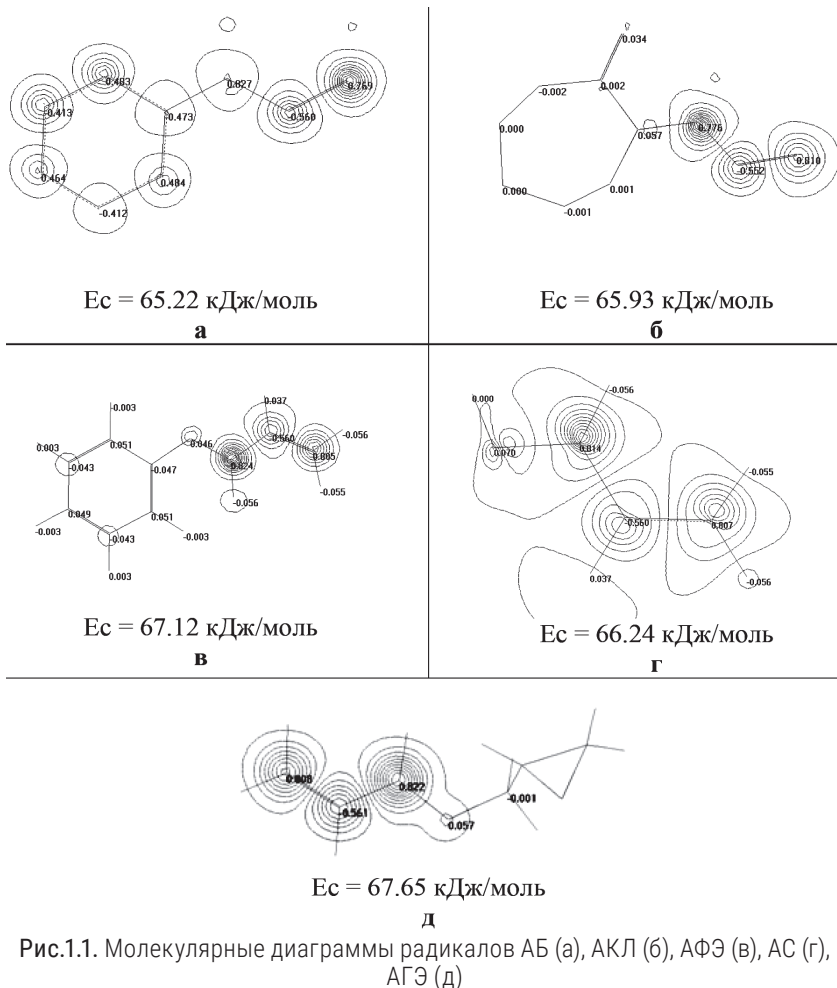
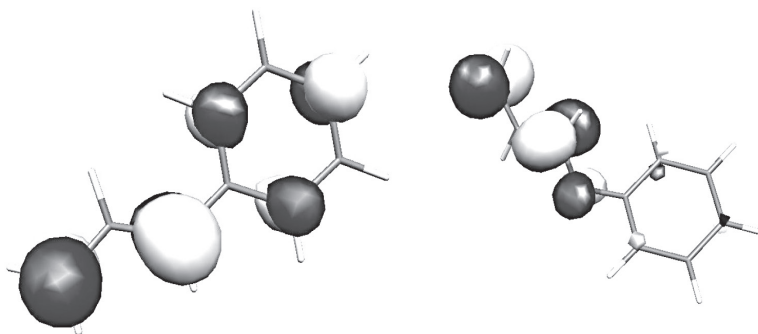


Рис.1.1. Молекулярные диаграммы радикалов АБ (а), АКЛ (б), АФЭ (в), АС (г), АГЭ (д)

Для определения энергии разрыва СН связей метиленовой группы, находящейся в альфа положении по отношению к двойной связи для аллильных соединений был проведен квантовохимический расчет с оптимизацией геометрии для аллильных мономеров и соответствующих радикалов и по разнице энергии связности в молекуле и радикале определялась энергия нужной связи углерод-водород. Расчет проводился полуэмпирическим методом PM3 [12] с использованием ограниченного метода Хартри-Фока для проведения расчетов геометрических и энергетических характеристик молекул мономеров и с использованием неограниченного метода Хартри-Фока для проведения расчетов характеристик соответствующих радикалов, на базе программы HyperChem [13]. Результаты расчета и молекулярные диаграммы аллильных радикалов приведены на рис. 1.1 Видно, что АБ характеризуется наиболее низкими значениями энергии диссоциации СН связи метиленовой группы, находящейся в α - положении по отношению к двойной связи.

Из приведенных молекулярных диаграмм видно, что только в радикале АБ неспаренный электрон делокализован по всем атомам углерода, включая бензольное кольцо. У других аллильных соединений в сопряжении практически участвуют только атомы углерода аллильной группы. Таким образом, радикал АБ имеет более длинную цепь сопряжения α , следовательно, оказывается более стабильным по сравнению с радикалом АФЭ. Как известно, энергия диссоциации связи представляет собой разницу энергий образующихся радикала и атома водорода и энергией исходного соединения [14]. Поэтому любой фактор, способствующий стабилизации образующегося аллильного радикала, должен приводить к снижению энергии диссоциации α -СН связи исходного аллильного соединения. Следовательно, наиболее эффективным передатчиком цепи будет соединение, которое способно образовывать в результате отрыва атома водорода более стабильный радикал, который не может инициировать рост цепи из-за малой активности, но в то же время может рекомбинировать с активным макрорадикалом роста цепи. В нашем случае таковым является АБ. По-видимому, низкая величина E_c у АБ связана с тем, что радикал, который образуется при отрыве атома альфа водорода от АБ, стабилизируется за счет делокализации неспаренного электрона по системе сопряжения радикала в большей степени, чем радикал, образующийся при отрыве альфа водорода от других аллильных соединений. Представляется целесообразным применение для

целей регулирования ММ таких соединений, у которых аллильная группа непосредственно связана с фрагментом молекулы, имеющего систему сопряжения (например АБ). Применение для регулирования радикальной полимеризации аллиловых эфиров, аллилового спирта целесообразно в тех случаях, когда наряду с ограничением ММ, требуется синтезировать сополимеры, содержащие в своем составе одиночные аллильные звенья, разделенные блоками основного мономера. Это представляет интерес для проведения последующей модификации с целью получения полимеров со специальными свойствами [15]. Таким образом, проведенные квантовохимические исследования позволяют сделать вывод, что реакция передачи цепи на АБ имеет свои характерные особенности, в отличие от передачи цепи на другие аллильные соединения. В случае АБ, образующийся неспаренный электрон фактически делокализован по всей молекуле, включая бензольное кольцо. Формы высших занятых молекулярных орбиталей, изображенные в виде областей светлого и темного цвета, для радикалов аллилбензола и аллилфенилового эфира приведены ниже:



Радикал аллилбензола

Радикал аллилфенилового эфира

Причина такой делокализации, по-видимому, связана с геометрией радикалов АБ и АФЭ. У АБ бензольное кольцо непосредственно связано с аллильной группой. Электронные облака атомов углерода аллильной группы и π -электронной системы бензольного кольца расположены в одной плоскости. Это обуславливает максимальное их перекрывание. Поэтому электронное облако, образуемое неспаренным электроном радикала аллилбензола, делокализуется по всем углеродным атомам, включая атомы углерода бензольного кольца. И неспаренный электрон радикала аллилбен-

зола имеет большую длину волны и более низкую энергию, которая обеспечивает его стабилизацию.

В молекуле АФЭ делокализация произойдет только по аллильным группам. Это объясняется электронным строением центрального атома – кислорода эфирной связи. В результате sp^3 -гибридизации атома кислорода возникают четыре равноценные гибридные орбитали, направленные к вершинам тетраэдра. Две sp^3 -орбитали заняты неспаренными электронами, а две другие – электронными парами. Чтобы быть энергетически стабильными, орбитали располагаются под определенным углом, который обуславливает невозможность перекрывания электронных облаков заместителей. Данные рассуждения подтверждены квантовохимическими расчетами. Геометрия радикала аллилфенилового эфира, соответствующая минимуму на поверхности потенциальной энергии, рассчитанная по методу функционала плотности Gaussian-03 приведена ниже:



Двугранный угол между плоскостью, в которой расположен аллильная группа и плоскостью бензольного кольца равен 27.9° . Такая геометрия радикала делает невозможным перекрывание электронных облаков атомов углерода аллильной группы и π -электронной системы бензольного кольца. В связи с этим, у АФЭ сопряжение не может распространяться на атомы углерода бензольного кольца. Поэтому, АБ всегда будет более активным в реакции передачи цепи, чем АФЭ.

Таким образом, несмотря на то, что наличие ДПЦ является общей закономерностью полимеризационных процессов в присутствии аллильных мономеров, приведенные выше результаты показывают, что активность их в этих реакциях существенно зависит от донорно-акцепторных свойств и строения заместителя при аллиль-

ной группе. Это подтверждается также исследованиями возможности гомополимеризации АБ и АФЭ. При полимеризации в массе при 80°C в присутствии инициатора ДАК удается получить и выделить олигомеры АФЭ, тогда как АБ в этих условиях не полимеризуется. Следует также отметить, что при $t < 80^\circ\text{C}$ синтезировать олигомеры АФЭ также не удается. Эти результаты находятся в соответствии с проведенными квантовохимическими исследованиями. Наличие простой эфирной связи у АФЭ приводит к тому, что цепь сопряжения прерывается на атоме кислорода. Уменьшение длины цепи сопряжения приводит к усилению прочности α -СН связи вследствие чего появляется возможность присоединения АФЭ к активному радикалу с раскрытием двойной связи. Для АБ взаимодействие с активным радикалом протекает по механизму ДПЦ и олигомеров не образуется даже при 80°C. Полученные результаты по полимеризации различных мономеров в присутствии аллильных соединений (табл.1.2.), в совокупности с приведенными квантовохимическими исследованиями позволили установить, что наиболее эффективным агентом передачи цепи среди исследованных аллильных соединений является АБ. Для выявления возможности его использования в качестве регулятора молекулярной массы полимеров, необходимо исследование его реакционной способности в процессе передачи цепи. Вследствие этого, нами исследована кинетика радикальной полимеризации ряда мономеров в присутствии АБ. Для сравнения, аналогичные исследования проведены также с АФЭ.

Синтез полимеров осуществляли при одинаковых условиях по радикальному механизму при концентрации инициатора ДАК $= 10^{-2}$ моль·л⁻¹, в среде диоксана при 50°C. Время синтеза подбирали таким образом, чтобы выход полимера был менее 10%. Переосаждение ПВП и ПВК осуществляли в диэтиловый эфир, полимеров МА и БМА в этанол, СТ в гексан. Измерение скорости полимеризации проводили dilatометрическим методом. Скорость инициирования определяли исходя из зависимости величины периода индукции полимеризации от концентрации стабильного радикала 2,2,6,6 - тетраметилпиперидин - 1 оксила (ТЕМПЮ). При этом, для всех систем наблюдалась линейная зависимость периода индукции от концентрации ТЕМПЮ в реакционной смеси. Характеристические вязкости полимеров СТ, ВП, БМА, МА определяли при условиях, приведенных в табл.1.2. Для определения $[\eta]$ полимеров экспериментальные данные обрабатывали в координатах

уравнений Хаггинса и Кремера. Для всех образцов сумма констант Хаггинса и Кремера была близка к 0.5. Для расчета ММ этих полимеров были использованы уравнения Марка-Куна-Хаувинка, связывающие $[\eta]$ со среднечисловой М [16,17].

Таблица 1.2

Параметры уравнений Марка Куна Хаувинка [16,17] для расчета M_n и условия определения характеристической вязкости

Полимер	К, дл/г	α	K^* , дл/г	Растворитель	Температура, °С
ВП	1.4×10^{-4}	0.7	2.16×10^{-4}	вода	25
СТ	1.1×10^{-4}	0.725	1.73×10^{-4}	толуол	30
МА	4.59×10^{-5}	0.795	7.66×10^{-5}	бензол	30
БМА	1.15×10^{-5}	0.89	2.08×10^{-5}	бутанон	30

Поскольку эти уравнения были выведены для фракционированных образцов полимеров, то, для того, чтобы перейти от этих констант, характеризующих узкие фракции полимера, к реальным константам, которые могли бы характеризовать нефракционированную систему, необходимо учитывать функцию распределения образующихся полимеров.

Это распределение зависит, прежде всего, от механизма, который ограничивает ММ растущей цепи (рекомбинация, диспропорционирование или передача цепи). В нашем случае ограничение длины полимерной цепи протекает за счет ДПЦ. Поэтому, для определения средней длины полимерных цепей из характеристической вязкости нефракционированного полимера, необходимо константу К в уравнениях Марка-Куна-Хаувинка умножить на коэффициент $\Gamma(2+\alpha)$. Расчет Γ -функции мы производили согласно асимптотическому разложению Стирлинга. Вычисленные поправки $K^* = K \times \Gamma(2+\alpha)$ приведены в таблице 1.2. Величины ММ вычисляли по формуле $[\eta] = K^* M_n^\alpha$. Характеристическую вязкость ПВК определяли в ДМФА при 25 °С. Для расчета ММ использовали уравнение $[\eta] = 7.43 \cdot 10^{-4} M^{0.53}$. Это уравнение выведено нами исходя из зависимости среднечисловой ММ, полученной при исследовании ММР ПВК, синтезированного в присутствии АБ методом скоростной седиментации от $[\eta]$ [18]. Кинетические параметры полимеризации мономеров в отсутствие и в присутствии аллильных соединений и параметры реакционной способности приведены в таблице 1.3,

Таблица 1.3

Кинетика полимеризации мономеров в присутствии аллильных соединений

Мономер	[X], моль·л ⁻¹	Скорости реакций, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹		Кр·Ко ^{-0.5}	[η], дл·г ⁻¹	M ·10 ⁻³		
		V _{ин} *10 ⁸	V _п *10 ⁵					
ВП, [M]=5.51 моль·л ⁻¹ Q = 0.088 e = -1.62	0	2.83	АБ C _x = 0.078	0.132	0.49	62.4		
	0.027		12.24				0.43	
	0.045		5.91					
	0.062		5.70					
	0.080		4.60					
			3.62					
			11.63					АФЭ C _x = 0.036
	0.026		8.78					0.48
0.043	8.34	0.45						
0.061		0.44						
СТ, [M]=5.12 моль·л ⁻¹ Q = 1.00 e = -0.8	0	3.02	АБ C _x = 0.084	0.030	0.63	81.7		
	0.027		2.66				0.60	
	0.045		0.88					
	0.071		0.68					
			0.52					
			2.13					АФЭ C _x = 0.048
	0.026		1.90					0.62
	0.043		1.49					0.61
0.069		0.58						
ВК, [M]=4.35 моль·л ⁻¹ Q = 0.14 e = -1.18	0	0.93	АБ C _x = 0.370	0.064	0.21	42.2		
	0.027		2.70				0.17	
	0.045		1.20					
	0.062		0.81					
			0.62					
			2.41					АФЭ C _x = 0.295
	0.026		1.75					0.19
	0.043		1.52					0.15
0.061		0.14						
МА, [M]=6.52 моль·л ⁻¹ Q = 0.45 e = 0.64	0	3.63	АБ C _x = 0.014	0.219	2.20	405.3		
	0.027		27.2				1.94	
	0.045		20.7					
	0.062		18.1					
			16.0					
			25.0					АФЭ C _x = 0.011
	0.026		21.2					2.05
	0.043		20.0					1.90
0.061		1.77						
БМА, [M]=3.72 моль·л ⁻¹ Q = 0.82 e = 0.28	0	2.42	АБ C _x = 0.073	0.031	0.53	89.2		
	0.027		1.76				0.49	
	0.045		1.47					
	0.062		1.03					
			0.47					
			1.60					АФЭ C _x = 0.035
	0.026		1.43					0.48
	0.043		1.27					0.49
0.061		0.48						

где $K_p/K_o^{0.5}$ – отношение констант скоростей роста и бимолекулярного обрыва цепей.

Видно, что во всех случаях, добавление относительно небольших количеств аллильных соединений в полимеризационную среду приводит к заметному снижению скорости полимеризации. Это явление связано, прежде всего, с протеканием ДПЦ на аллильное соединение. Следует отметить, что во всех системах добавка АБ приводит к большему понижению скорости полимеризации, чем введение в реакционную смесь АФЭ. Можно ожидать, что АБ будет характеризоваться более высокими значениями констант передачи цепи. Характеристические вязкости и ММ синтезированных полимеров приведены в таблице 1.3. Видно, что $[\eta]$ и ММ полимеров снижаются с увеличением содержания аллильных соединений в реакционной смеси, причем АБ более эффективно влияет на снижение ММ полимеров, чем АФЭ. Для определения констант ДПЦ C_x мы использовали следующее уравнение:

$$1/P = K_o/K_p^2 V_p/[M]^2 + C_x [X]/[M] \quad 1.2$$

Для случая полимеризации в присутствии аллильных соединений наблюдается снижение V_p от концентрации АБ и АФЭ в реакционной смеси. В связи с этим, первое слагаемое уравнения не сохраняет своего постоянства и для определения C_x необходимо вычислить значение $K_o/K_p^2 V_p/[M]^2$ для каждой системы, что было сделано с использованием данных табл. 1.3. Зависимость в координатах уравнения 1.2 показана на рис. 1.2.

Величины констант передачи цепи C_x , вычисленные, исходя из тангенса угла наклона прямых, приведены в табл. 1.3.

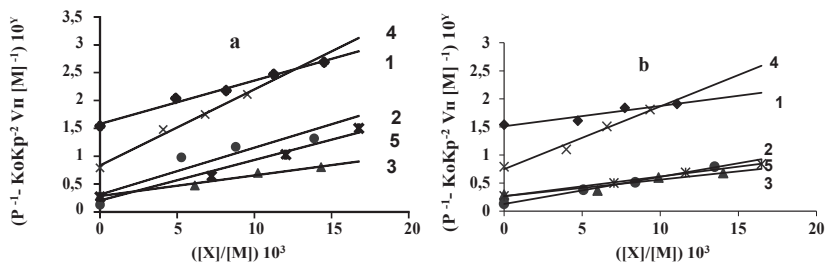


Рис.1.2. Зависимость $P^{-1} - K_o K_p^{-2} \cdot V_p [M]^{-1}$ от соотношения регулятор: мономер при полимеризации ВП (1), СТ (2), ВК (3), МА (4), БМА (5). X- АБ (а), АФЭ (б). $\gamma = 3$ (1, 2, 5), 4 (4), 2 (3)

Следует отметить, что получены достаточно высокие значения S_x , свидетельствующие о большой активности аллильных соединений в процессе передачи цепи. Обращает на себя внимание тот факт, что во всех случаях константа передачи цепи на АБ выше соответствующего параметра для АФЭ, что подтверждает выводы о более высокой резонансной стабилизации радикала АБ, сделанные на основании квантовохимических расчетов. Следует отметить, что подобная взаимосвязь химической структуры и реакционной способности агентов передачи цепи характерна не только для аллильных соединений. В работе [19] авторы исследовали активность ряда аминов в процессе передачи цепи. Обнаружено, что при полимеризации винилацетата величина константы передачи цепи на специально вводимый агент увеличивается в ряду пропиламин < дипропиламин < N – этиланилин. Высокая константа передачи цепи на N – этиланилин связана с тем, что образующийся в результате передачи цепи радикал имеет более длинную цепь сопряжения, включающую ароматическое кольцо.

Основные кинетические закономерности радикальной полимеризации в присутствии аллильных соединений

Уравнение, связывающее скорость радикальной полимеризации V с концентрациями мономера $[M]$ и инициатора $[I]$, легко может быть получено при двух допущениях:

1. Концентрация радикалов $[m']$ с началом полимеризации быстро достигает постоянного значения и далее не изменяется (т.е. достигается **стационарное состояние**).

2. Реакционная способность макрорадикалов не зависит от степени их полимеризации.

Первое допущение является следствием принципа стационарности Боденштейна, согласно которому при неразветвленной цепной реакции скорость образования радикалов равна скорости их гибели. Второе допущение основано на принципе Флори, согласно которому реакционная способность функциональной группы химического соединения не зависит от его молекулярной массы. Учитывая, что скорость полимеризации равна скорости роста цепи

(так как мономер в основном расходуется на реакцию роста цепи), и, применяя закон действия масс, получим:

$$V = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][m^*].$$

В данном случае $[m^*]$ обозначает концентрацию радикалов роста различной молекулярной массы. Вклад первичных радикалов R^* в общую стационарную концентрацию радикалов ничтожен, т.к. непосредственно после образования они присоединяются к мономерам. В стационарном состоянии $[m^*]=\text{const}$, что является следствием равенства скоростей образования и гибели радикалов (принцип стационарности), то есть скорость инициирования равна скорости обрыва $V_o=V_{ин}$. Для классической полимеризации, в отсутствие веществ, проявляющих эффект слабого ингибирования, обрыв цепи бимолекулярный:

$$V_{ин} = V_o = K_o[m^*]^2$$

Выразим из данного уравнения концентрацию макрорадикалов,

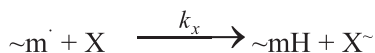
$$[m^*] = V_{ин}^{0.5} / K_o^{0.5}$$

Подставив величину концентрации макрорадикалов в уравнение скорости роста цепи, получаем:

$$V = V_{ин}^{0.5} [M] K_p / K_o^{0.5}$$

Данное выражение является основным уравнением скорости радикальной полимеризации. Из него следует, что скорость радикальной полимеризации пропорциональна концентрации мономера в первой степени (порядок по мономеру равен 1) и корню квадратному из скорости инициирования.

Иная картина наблюдается в случаях, когда ограничение кинетической цепи идет не за счет бимолекулярного обрыва, а по мономолекулярному механизму. Например – за счет деградационной передачи цепи, которая характерна для полимеризации в присутствии аллильных соединений. Принцип стационарности применим и в этом случае:



где X- аллильный мономер

X^{\sim} - стабилизированный сопряжением аллильный радикал

k_x - константа скорости деградационной передачи цепи

$$V_o = k_x [m^*] [X]$$

учитывая, что $V_o=V_u$ можно выразить концентрацию макрорадикалов:

$$[m^{\bullet}] = \frac{V_u}{k_x [X]}.$$

Подставив данное выражение в уравнение для скорости полимеризации

$$V_n = k_p [m^{\bullet}] [M], \quad \text{получим}$$

$$V_n = \frac{k_p V_u}{k_x [X]} [M].$$

Из этой формулы следует, что скорость радикальной полимеризации для случая, когда обрыв цепи осуществляется за счет мономолекулярного обрыва, пропорциональна скорости инициирования в первой степени. То есть порядок реакции по инициатору равен 1. Порядок по мономеру также равен 1.

Такая картина будет наблюдаться в том случае, если все макро-радикалы гибнут по механизму деградиционной передачи цепи. Чаще встречается ситуация, когда в системе имеет место как бимолекулярный, так и мономолекулярный обрыв

$$V_o = k_o [m^{\bullet}]^2$$

$$V_o^{\bullet} = k_x [m^{\bullet}] [X]$$

В этом случае, величина порядка по инициатору будет определяться соотношением скоростей реакций обрыва и составит $0,5 < n < 1$. Такое наблюдается в тех случаях, когда полимеризация протекает в присутствии слабых ингибиторов. Существует простое выражение, связывающее величину порядка по инициатору n с эффектом ингибирования (V/V_o):

$$n = 1 / (1 + (V/V_o)^2)$$

где V и V_o – скорости полимеризации в присутствии и в отсутствии ингибирующих добавок.

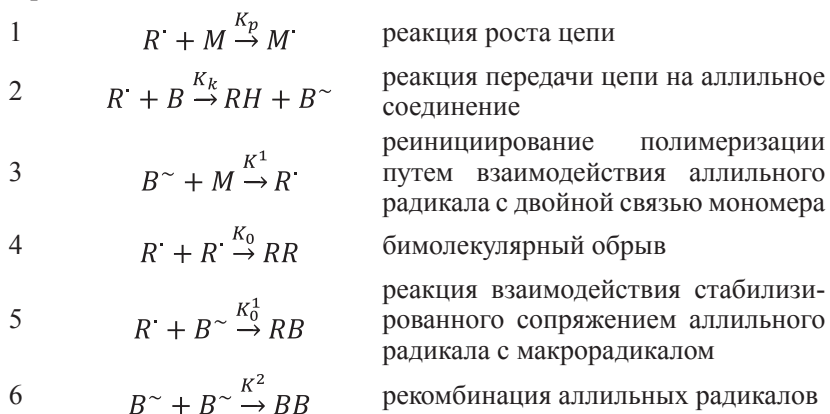
Существенное влияние на величину константы передачи цепи оказывает также природа макрорадикала. Для определения реакционной способности агентов передачи цепи в радикальной полимеризации Q_x и e_x использовали уравнение Фурмана - Месробяна:

$$\text{Ln} (Q \cdot K_x \cdot K_p^{-1}) - e^2 = \text{Ln} Q_x - e \cdot e_x \quad 1.3$$

Величины Q и e мономеров, характеризующие соответственно фактор резонансной стабилизации и полярность двойной связи, приведенные в табл.1.3, были взяты из [20]. Величины K_x K_p^{-1} связаны с константой передачи цепи выражением $C_x = \beta K_x K_p^{-1}$, где коэффициент β характеризует число погибших макрорадика-

лов, приходящихся на одну молекулу аллильного соединения, K_x – константа скорости передачи цепи. При обработке экспериментальных результатов нами было принято допущение, что $\beta = 2$. Это допущение свидетельствует о том, что образующийся в результате передачи цепи аллильный радикал не способен продолжать реакцию роста цепи, а также о том, что гибель аллильных радикалов происходит не в результате их рекомбинации, а вследствие взаимодействия с радикалом роста цепи. Для подтверждения этого допущения применим известный математический аппарат, описывающий кинетику радикальной полимеризации в присутствии слабых ингибиторов [21].

Схема основных реакций может быть представлена следующим образом:



где R^\cdot – радикал роста цепи, B – аллильное соединение, B^\sim – стабилизированный сопряжением аллильный радикал, M – мономер

Если реакция передачи цепи происходит по механизму перехода атома водорода, а именно этот механизм имеет место в нашем случае, то каждый реакционный акт приводит к образованию одной полимерной молекулы. Кроме того, если радикал B^\sim вступит в реакцию 5, то образуется еще одна полимерная молекула. Вероятность его вступления в эту реакцию равна

$$(1-q)\lambda_x, \text{ в этом случае } \beta = 1 + (1-q)\lambda_x, \quad 1.4$$

где q – вероятность регенерации цепи, то есть вероятность для радикала B^\sim вступить в реакцию 3. Величина λ_x по существу харак-

теризует вероятность исчезновения радикала $B\cdot$ по реакции 5 по сравнению с суммой реакций 5 и 6. В том случае, если реакцией 6 можно пренебречь, то величина $\lambda_x = 1$. Таким образом, величина $\beta = 2$ согласно выражению 1.4 получится в том случае, если выполняется условие $q = 0$, а $\lambda_x = 1$, другими словами, когда вероятность регенерации цепи по реакции 3 равна нулю, а гибель стабилизированного сопряжением аллильного радикала $B\cdot$ протекает не за счет его рекомбинации (реакция 6), а вследствие взаимодействия с макрорадикалом (реакция 5).

Хорошо известно, что аллильные радикалы, образующиеся в результате передачи цепи, стабилизированы сопряжением, вследствие чего малоактивны и практически не способны реиницировать цепную реакцию по уравнению 3. Другими словами аллильные соединения по существу являются слабыми ингибиторами, то есть веществами, замедляющими полимеризацию, но не прекращающую ее совсем. Это подтверждается снижением скорости и степени полимеризации ряда мономеров в присутствии аллильных соединений (табл.1.3). В этом случае показательна также величина порядка по инициатору. В присутствии агентов, проявляющих ингибирующее действие скорость и степень полимеризации заметно снижаются, а порядок реакции по инициатору выше 0.5. Подобный эффект отмечается также при полимеризации аллиловых соединений, когда порядок по инициатору стремится к 1. Соответствующие экспериментальные данные получены нами при исследовании радикальной полимеризации ВК в присутствии аллилбензола и АКЛ (приведено в 3 главе). Таким образом, величина порядка по инициатору больше 0.5 свидетельствует о том, что аллильное соединение проявляет свойства замедлителя или слабого ингибитора. В этом случае $q \rightarrow 0$. Относительно допущения $\lambda_x = 1$ следует отметить, что стабилизированные сопряжением свободные радикалы в силу своих структурных особенностей рекомбинируют медленно, но они могут вступать во взаимодействие с активными радикалами, в данном случае радикалом роста цепи. По-видимому, это связано с тем, что, как правило, чем активнее образующийся радикал, тем меньше его среднее время жизни и тем выше константы скорости химических реакций, в которые он вступает. Было показано, что при применении передатчиков цепи различной природы предпочтительной реакцией гибели радикалов

передатчика цепи является их взаимодействие с макрорадикалом [22]. Почти во всех случаях величина $q \rightarrow 0$, а $\lambda_x = 1$. Таким образом, принятое нами допущение $\beta = 2$ представляется корректным в рамках приведенных данных.

Зависимость в координатах уравнения (1.3) показана на рис. 1.3.

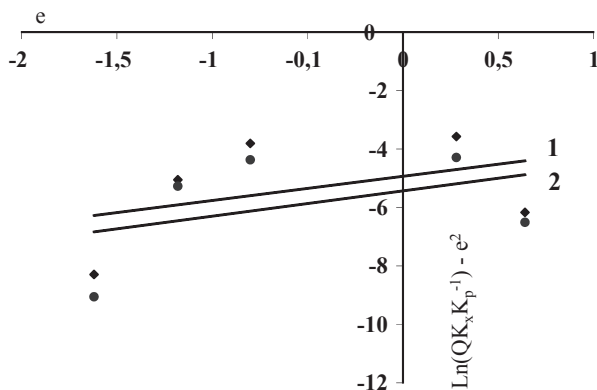


Рис.1.3. Зависимость $\text{Ln}(QK_x K_p^{-1}) - e^2$ от e для АБ (1) и АФЭ (2)

Как видно из приведенных результатов, имеющаяся корреляция экспериментальных данных в координатах уравнения Фурмана - Месробяна довольно плохая. Коэффициенты корреляции составили 0.41–0.42. По-видимому, причиной этого, может являться то, что сами значения Q и e для ряда мономеров являются неточными, особенно для виниллактамов. Так, например, для ВП эти величины, взятые из различных литературных источников, существенно различаются между собой [16,20]. Другой причиной, определяющей невысокую корреляцию (рис. 1.3) может быть принятое нами допущение расчета $K_x \cdot K_p^{-1}$ с $\beta = 2$. В действительности, этот параметр должен несколько отличаться в зависимости от природы мономера и передатчика цепи. Тем не менее, полученные значения параметров реакционной способности АБ $Q_x = 0.0072$, $e_x = -0.83$ для АБ и $Q_x = 0.0044$, $e_x = -0.87$ для АФЭ, позволяют на полуколичественном уровне предсказать величину константы передачи цепи при полимеризации мономеров, для которых имеются соответствующие параметры реакционной способности. Более высокое значение Q_x для АБ по сравнению с АФЭ свидетельствует о большей

стабилизации радикала АБ, а следовательно, о большей слабости связи атома водорода с углеродом, находящимся в α -положении по отношению к двойной связи, что обуславливает большую величину константы передачи цепи для АБ во всех изученных системах. Это находится в соответствии с приведенными выше квантовохимическими расчетами. Величины фактора полярности у АБ и АФЭ практически одинаковые. Интересно сопоставить полученные результаты Q_x и e_x с соответствующими параметрами реакционной способности ряда известных передатчиков цепи, приведенных в [20]. Изученные нами аллильные соединения оказываются одними из самых активных агентов передачи цепи, о чем свидетельствуют высокие значения Q_x . По этому параметру они существенно уступают только меркаптанам.

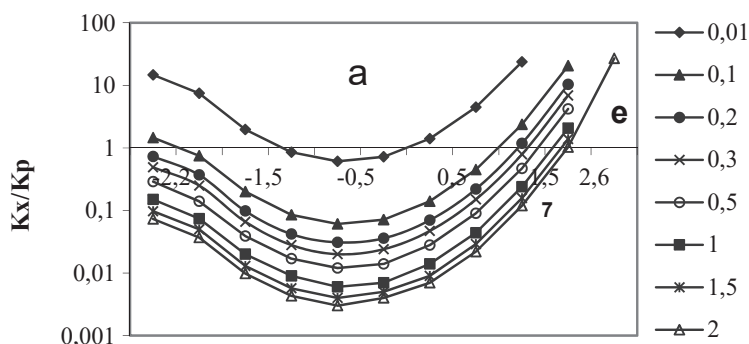


Рис.1.4. Расчетные зависимости константы передачи цепи на АБ в логарифмической шкале от полярности двойной связи мономеров (e) при различных значениях Q. Величины Q показаны над соответствующими кривыми

Найденные нами величины Q_x и e_x позволяют, используя уравнение Фурмана-Месробяна на полуколичественном уровне предсказывать величины $K_x \cdot K_p^{-1}$ при применении АБ и АФЭ в качестве агентов передачи цепи в радикальной полимеризации. На рис.1.4 показаны расчетные значения K_x/K_p для систем с различной активностью.

Из рисунка видно, что увеличение фактора резонансной стабилизации полимеризующегося мономера приводит к существенному снижению константы передачи цепи. Причем эта разница особенно заметна при низких факторах резонансной стабилизации

мономера. Следует отметить также важность полярного фактора. Увеличение по абсолютному значению параметра e мономера приводит к росту K_x/K_p . Можно сделать вывод о том, что особенно эффективно применение АБ для регулирования полимеризации малоактивных мономеров с низкими значениями Q . Такие мономеры, как известно, дают активный радикал роста цепи. В то же время, увеличение полярности двойной связи полимеризующихся мономеров также приводит к увеличению константы передачи цепи на аллильное соединение. Исходя из приведенных данных, можно выделить ряд мономеров, для которых будет эффективно применение аллильных соединений, в частности АБ в качестве агента передачи цепи. Очевидно, что это должны быть соединения, образующие при раскрытии двойной связи активный радикал. Для таких мономеров особенно эффективно применение АБ в качестве регулятора ММ. Вместе с тем, из рис.1.3 представляется очевидным, что статистическое качество модели параметров реакционной способности агентов передачи цепи в радикальной полимеризации не может обеспечить предсказание констант передачи цепи с высокой степенью точности. В связи с этим, определенную перспективу имеет разработка новых подходов к моделированию кинетики полимеризации исходя из информации о химическом строении реагентов. Представляет интерес использование метода QSPR – моделирования для предсказания кинетических констант полимеризации исходя из информации о химическом строении мономеров и регуляторов.

Таким образом, экспериментальными и теоретическими методами исследована реакционная способность ряда аллильных соединений в реакциях передачи цепи в радикальной полимеризации. Установлено влияние заместителя при аллильной группе на прочность СН связи метиленовой группы, находящейся в α -положении по отношению к двойной связи. Активность аллильных соединений в реакциях передачи цепи зависит от длины цепи сопряжения в их радикалах. Высокая активность АБ в реакциях передачи цепи связана с возможностью делокализации неспаренного электрона по всей молекуле, включая бензойное кольцо. АБ рекомендован в качестве эффективного регулятора молекулярной массы полимеров, синтезируемых по радикальному механизму [22-24].

Список литературы к главе 1

1. Allyl Compounds and Their Polymers (Including Polyolefins) by Calvin E. Schildknecht. John Wiley & Sons; (December 1973)
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 254 с.
3. Рзаев З.М., Мамедова С.Г., Расулов Н.К., Агаев У.Х. // Высокомолек. Соедин. Т. 29 А. 1987. №2 С.352-357. ,
4. Рзаев З.М., Джафаров Р.В., Ибрагимова Д.С., Мастерова М.Н., Зубов В.П. // Высокомолек. Соедин. Т. 24 Б. 1982. №10 С.728-731.
5. Лунина А.В. Механизм чередующейся сополимеризации аллилового спирта и аллиловых эфиров с электроноакцепторными мономерами // Автореф. Дисс. Канд. Хим. наук. М.: МГУ, 1992.
6. Голубев В.Б., Булгакова Л.М., Лунина А.В., Громов Д.Г., Везенов Д.В. Механизм спонтанного инициирования чередующейся сополимеризации сернистого ангидрида с электронодонорными мономерами. // Высокомолек. соедин. А. 1991. Т.33. № 5. С.1334.
7. Кирш Ю.Э. Поливинилпирролидоны и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука. 1998.- 251 с.
8. Сидельковская Ф.П. Химия N - винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.- 150 с.
9. Timofeeva L. M., Vasilieva Yu. A., Kleshcheva N. A., and Topchiev D. A.. Mechanism of interaction of diallylmethylamine and its protonated and quaternary forms with their own radicals in solvent// Russian chemical bulletin (Physical chemistry). 1999. №5. P.856.
10. Денисов Е.Т. Новые эмпирические модели радикального отрыва. // Успехи химии. -1997. Т.66. №10. -С.953-971.
11. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. Мир, Москва, 1977.
12. Минкин В., Симкин Б., Миняев Р. Теория строения молекул М.: Высшая Школа, 1979. 390 с.
13. Документация к программному пакету Hyperchem
14. Гришин Д.Ф., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Колякина Е.В., Щепалов А.А., Павловская М.В., Семеньева Л.Л. Экспериментальное и квантовохимическое изучение свободнорадикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов // Высокомолек. Соедин. 2001. Т.43 А. №10. С.1742-1749.
15. Соловский М.В., Никольская Н.В., Корнеева Е.В., Михай-

лова Н.А., Павлов Г.М. Синтез водорастворимых хемодеградируемых полимеров на основе глутарового альдегида и сополимеров N-винилпирролидона с аллиламином. // Журн. прикл. химии. - 2001. - Т.71. №4. - С.643-649.

16.Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. 536с.

17.Brandrup J., Immergut E.H. Polymer Handbook. 2 ed. New York: Wiley, 1975.

18.Кудышкин В.О., Абдурахманова Т.Р., Кадырханов М.Р. О полидисперсности поливинилкапролактама, синтезированного в присутствии аллилбензола. // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. N 9. С.1522 - 1525.

19.Salah M Aliwi, Tariq S. Najim, Asma M. Ali Radical polymerization of vinyl acetate in the presence of chain transfer agents// National J. of chemistry, 2009. Vol 36, P. 660-666

20.Greenly R. An expanded listing of revised Q and e values// J. Macromolec. Sci. Chemistry. 1980. Vol. A14. N 4. P. 427-443.

21.Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 298 с.

22.Кудышкин В.О., Вохидова Н.Р., Бозоров Н.И., Сидоренко О.Е., Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Рашидова С.Ш. // Журн. прикл. химии. 2004. №6 (74). С.1007-1010.

23.Kudyshkin V.O., Bozorov N.I., Sidorenko O.E., Ruban I.N., Voropaeva N.L., Kogan G., Rashidova S.Sh. Radical polymerization of N-vinylcaprolactame in the presence of chain transfer agents.// Chem. Papers. 2004. N4(58). P. 286-291.

24.Кудышкин В.О. Радикальная (со)полимеризация в системах, осложненных слабым ингибированием и передачей цепи. Дисс. Докт. Хим. Наук. Ташкент 2007.

Глава 2

QSPR-моделирование реакционной способности мономеров и агентов передачи цепи

В последние годы наблюдается устойчивый интерес в использовании методов математического моделирования для решения проблем в области химии.

Структурные формулы молекул можно представить в виде графов, в которых вершины представляют множество атомов, а ребра представляют химические связи. Конфигурация связей атомов в молекуле передается такими графами. Примеры построения графов, отражающих структуру мономеров и агентов передачи цепи, будут приведены ниже.

Число, представляющее химическую структуру в терминах теории графов, называется дескриптором. Величина дескриптора не должна зависеть от разметки и способа вычерчивания соответствующего графа. Если такой дескриптор коррелирует с физико-химическими свойствами, его называют индексом. Несмотря на явную потерю информации, поскольку, число не может детально передать ни квантово-химической, ни геометрической (3D), ни топологической (2D) архитектур молекулы, индексы находят многочисленные приложения в современной теоретической химии.

Исторически первыми дескрипторами, назначение которых заключается в том, чтобы выразить числом химическое строение молекулы; выявить различие между изомерами и через корреляционное соотношение дать прогноз для интересующего физико-химического параметра или биологической активности, явились индексы Г. Винера предложенные еще в 1947 году для прогноза величин температур кипения углеводородов. С этого момента и по настоящее время идет непрерывный процесс конструирова-

ния новых дескрипторов. Оптимальные молекулярные дескрипторы являются новой техникой в QSPR/QSAR исследованиях. Аббревиатуры QSPR/QSAR происходят от английского названия Quantitative Structure – Property/Activity Relationships, означающие количественные соотношения структура-свойство/активность. Известно, что присутствие гетероатомов в структуре, то есть атомов, отличных от углерода и водорода, требует привлечения дополнительных молекулярных дескрипторов. Однако, эти дополнительные дескрипторы предназначенные для связей C-X (X может быть O, N, Cl и другие), должны быть обоснованы с физико-химической точки зрения. Например, вводят индексы валентной связности для каждого атома. Эти величины рассчитывают исходя из числа валентных электронов по каждому атому. Другая возможность, менее известная - использовать величины ковалентных радиусов, позволяющая различать не только различные атомы, но и атомы в различных состояниях, например углерод в sp^3 и в sp^2 состояниях [1]. Для этих же целей можно использовать веса атомов, их электроотрицательности, величины сродства к электрону и другие [1-4]. Для моделирования физико-химических свойств и реакционной способности органических соединений применим метод QSPR-анализа [5]. Для полимерных систем таких как параметр Флори-Хаггинса [6,7], константы сополимеризации [8], параметров реакционной способности соединений [9,10], а также констант передачи цепи [11] была апробована так называемая оптимизации корреляционных весов локальных инвариантов (ОКВ-ЛИ) графов. Сутью этого подхода является нахождение методом случайного поиска таких весов локальных инвариантов (атомов и степеней вершин), которые обеспечивают наилучший коэффициент корреляции между изучаемым параметром и дескриптором.

Исследования проводили в следующем порядке:

1. Для интересующего параметра находили из литературы или определяли экспериментальные данные для ряда соединений (например, константы сополимеризации для ряда пар мономеров или константы передачи цепи для ряда пар мономер – агент передачи цепи).
2. Все данные случайным образом делили на обучающую и контрольную выборки.
3. Все мономеры и регуляторы представляли в виде графов.

4. Рассчитывали оптимальные корреляционные веса и величину дескриптора для обучающей выборки как сумму произведений корреляционных весов присутствия различных химических элементов в мономере и соответствующих им степеней вершин в графах.

5. Получали корреляционное уравнение, связывающее дескриптор и моделируемую константу

6. По полученным значениям корреляционных весов рассчитывали величину дескриптора для структур контрольной выборки и модельные значения кинетических констант.

7. Проверjali статистическое качество модели как корреляцию между модельным значением константы (или величиной дескриптора) и экспериментальными значениями констант на контрольной выборке.

Нами была предпринята попытка показать возможности моделирования констант радикальной (со)полимеризации посредством QSPR – анализа.

Моделирование констант относительной активности мономеров в радикальной сополимеризации оптимизацией корреляционных весов локальных инвариантов графов

До настоящего времени, для количественной оценки реакционной способности мономеров в радикальной сополимеризации наиболее широкое распространение получила полуколичественная схема Алфрея-Прайса, которая позволяет простым образом связать константы сополимеризации с параметрами, характеризующими природу мономеров (схема Q – e). Получение объективных данных по параметрам реакционной способности сопряжено с известными трудностями, связанными с тем, что значительное число кинетических констант сополимеризации являются эффективными. Причина этого заключается в том, что механизм сополимеризации большинства систем достаточно сложный и не ограничивается четырьмя реакциями роста цепи. В ряде случаев на радикальную сополимеризацию оказывает влияние природа реакционной среды. Например, образование комплексов между молекулами рас-

творителя и реагентами посредством слабых химических связей. Взаимодействие может происходить с участием как функциональных групп мономеров, так и активных центров. Хорошо известны эффекты, связанные с образованием донорно-акцепторных связей. Существенные изменения в составе сополимера наблюдаются когда функциональная группа мономера сопряжена с реакционным центром [12]. Подобные эффекты не учитываются классической схемой сополимеризации. В связи с этим, получение истинных значений параметров реакционной способности мономеров требует проведения длительных экспериментов по определению констант сополимеризации исследуемого мономера с рядом хорошо изученных мономеров с последующей обработкой полученных результатов в координатах уравнения

$$\ln \frac{Q_1}{r_1} - e_1^2 = -e_1 e_2 + \ln Q_2, \quad 2.1$$

где Q_1 и e_1 – параметры реакционной способности известных мономеров, Q_2 и e_2 – искомые параметры реакционной способности мономеров, r_1 – константа сополимеризации.

В этом случае, получают некоторые усредненные значения Q и e . [13]. Следует отметить, что приводимые в литературе значения этих параметров нередко существенно различаются [14,15], что вносит неопределенность в расчетные значения констант сополимеризации r_1 и r_2 .

Нами осуществлена попытка построения однопараметрических корреляций структура-свойство для моделирования констант сополимеризации мономеров исходя из информации о его химическом строении [9]. Моделирование величин r_1 и r_2 осуществляли посредством ОКВЛИ. Методом случайного поиска находили максимальную величину коэффициента корреляции между константами радикальной сополимеризации и дескриптором:

$$DCW_{12} = \sum_{i_1=1}^{n_1} CW1(a_{i_1}) \cdot CW1(\delta_{i_1}) + \sum_{i_2=1}^{n_2} CW2(a_{i_2}) \cdot CW2(\delta_{i_2}). \quad 2.2$$

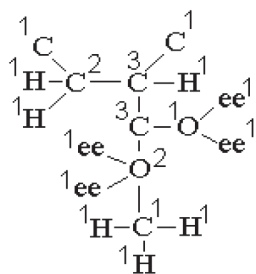
Здесь n_1 , n_2 - число вершин в графах, представляющих мономер; $CW1(a_{i_1})$, $CW2(a_{i_2})$ - веса присутствия различных химических элементов в мономере 1 и мономере 2; $CW1(\delta_{i_1})$, $CW2(\delta_{i_2})$ – веса присутствия различных значений степеней вершин в графах. Степени вершин моргана нулевого порядка для каждого атома представляют собой число вершин, отличных от водорода, и не

поделенной электронной пары (ee), непосредственно связанных с атомом, представляющим данную вершину.

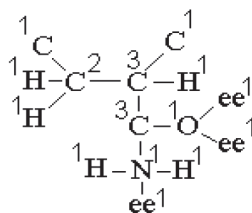
Поскольку в расчете участвуют два графа, и две константы, каждая из которых зависит от обеих структур, то корреляционные веса подбирали отдельно для первого мономера и второго и настраивали на константу r_1 , потом наоборот. То есть для каждой пары мономеров:

M1	M2	Константа
Метилакрилат	Акриламид	r_{MA}
Акриламид	Метилакрилат	r_{AA}

Ниже приведен пример молекулярных графов, использованных для передачи структуры метилакрилата и акриламида. Вершины ee представляют неподеленные электронные пары. Двойная связь в графах не отражается и поэтому в данном случае при построении графов вершины, представляющие атомы винильной группы для всех мономеров, участвующих в моделировании, были условно соединены с углеродом.



Метилакрилат



Акриламид

Цифры около вершин этих графов, есть Моргановы степени нулевого порядка. Посредством компьютерной оптимизации рассчитывали корреляционные веса присутствия атомов (C, H, O, N, Cl), неподеленной электронной пары (ee) и степеней вершин (1,2,3,4). Соответствующие корреляционные веса локальных инвариантов графов приведены в табл.2.1.

Ниже приведен пример расчета дескрипторов для метилакрилата (мономер 1) и акриламида (мономер 2) с использованием корреляционных весов табл.2.1.

Таблица 2.1

Численные значения корреляционных весов локальных инвариантов графов

Мономер1 (CW1)		Мономер2(CW2)	
Корреляционные веса разновидностей вершин графа (a _i)			
ee	0.618	ee	0.258
H	-0.332	H	0.038
C	-0.125	C	-0.186
O	0.013	O	0.298
N	-0.062	N	-0.186
Cl	-1.903	Cl	-0.138
Корреляционные веса степеней вершин графа (δ _i)			
1	-0.188	1	0.222
2	1.201	2	-0.150
3	0.234	3	0.440
4	1.028	4	0.692

Мономер 1	Мономер 2
$\sum_{i1=1}^{n1} CW1(a_{i1}) \cdot CW1(\delta_{i1}) = 0.03797$	$\sum_{i1=1}^{n1} CW2(a_{i1}) \cdot CW2(\delta_{i1}) = - 0.2152$
$\sum_{i2=1}^{n2} CW2(a_{i2}) \cdot CW2(\delta_{i2}) = - 0.18889$	$\sum_{i2=1}^{n2} CW1(a_{i2}) \cdot CW1(\delta_{i2}) = 0.01784$
$DCW_{12} = 0.03739 - 0.18889 = -0.1509$	$DCW_{12} = - 0.2152 + 0.01784 = -0.1974$

Для оценки пригодности оптимизации корреляционных весов при моделировании констант сополимеризации было проведено три опыта настройки дескриптора DCW_{12} на коррелирование с константами r_1 и r_2 по обучающей выборке с проверкой модели по контрольной выборке (табл.2.2 – прямое направление). А также три опыта настройки DCW_{12} на коррелирование с константами r_1 и r_2 на контрольной выборке с проверкой качества модели на обучающей выборке – обратное направление. В табл.2.2 приведено статистическое качество моделей оптимизации корреляционных весов r_1 и r_2 , а также статистическое качество моделей, рассчитанных по схеме Q - e , взятых из работ [14,15].

Таблица 2.2

Статистическое качество моделей расчета констант радикальной сополимеризации (R - коэффициент корреляции, S - стандартное отклонение, F - величины F - отношения Фишера)

Оптимизация корреляционных весов	Обучающая выборка			Контрольная выборка		
	R	S	F	R	S	F
Прямое направление						
Опыт 1	0.9292	0.376	164	0.8702	0.576	81
Опыт 2	0.9248	0.387	154	0.8495	0.623	67
Опыт 3	0.9249	0.387	154	0.8635	0.594	76
По Q-e [15]	0.8769	0.534	83	0.7684	0.671	36
По Q-e [14]	0.6445	1.110	18	0.8936	0.546	103
Обратное направление						
Опыт 1	0.9650	0.305	353	0.8588	0.610	73
Опыт 2	0.9383	0.402	191	0.8694	0.542	81
Опыт 3	0.9561	0.341	277	0.8473	0.681	66
Статистическое качество по всем 28 парам мономеров (прямое направление)						
Модель ОКВЛИ (опыт 1)	0.8960	0.482	220			
По Q-e [15]	0.7977	0.690	93			
По Q-e [14]	0.8431	0.583	130			

Найденная методом наименьших квадратов модель оптимизации корреляционных весов имеет вид:

$$r \text{ (мономер 1, мономер 2)} = 4.48(DCW_{12}) + 1.78 \quad 2.3$$

в частности, для метилакрилата: $r_1 = 4.48(-0.1509) + 1.78 = 1.10$

для акриламида: $r_2 = 4.48(-0.1974) + 1.78 = 0.90$

В табл.2.3 представлены численные значения моделей констант сополимеризации для одного из опытов в сравнении со значениями, полученными из расчетов по схеме Q-e:

Следует отметить, что в некоторых случаях расчетные значения констант сополимеризации оказались меньше нуля. Это не имеет физического смысла, поскольку кинетическая константа не может иметь отрицательное значение. Для практического применения такие результаты могут быть представлены как равные нулю.

Таблица 2.3

Экспериментальные и расчетные значения констант
сополимеризации

Мономер1	Мономер 2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
		Эксперимент		Модель ОКВ-ЛИ		По Q-e (в числителе по данным [15], в знаменателе [14])	
Стирол	Метилакрилат	0.75	0.18	0.76	0.10	0.78/0.70	0.18/0.17
Стирол	Акриловая кислота	0.15	0.25	0.02	0.71	0.25/0.31	0.34/0.18
Акрилонитрил	Акриламид	0.88	1.36	0.63	0.97	0.57/0.89	1.73/0.70
Акрилонитрил	Винилхлорид	3.28	0.02	3.32	0.25	4.11/2.30	0.09/0.14
Метилакрилат	Акриламид	0.05	1.30	1.10	0.90	0.54/1.84	1.13/0.54
Винилацетат	Акриловая кислота	0.10	2.00	0.24	1.59	0.02/0.01	20.63/6.78
Винилхлорид	Бутилакрилат	0.07	4.40	-0.16	4.40	0.10/0.16	4.57/3.77
Бутилметакрилат	Акрилонитрил	1.08	0.31	1.34	0.39	0.86/2.23	0.14/0.18
Бутилметакрилат	Стирол	0.64	0.54	0.38	0.64	0.82/0.61	0.88/0.51
Метилметакрилат	Акрилонитрил	1.20	0.15	0.74	0.73	1.70/2.26	0.31/0.22
Метилметакрилат	Метакриламид	1.50	0.47	1.00	0.80	0.71/1.68	0.70/0.50
Метакриламид	Метилакрилат	0.22	2.00	0.58	1.32	1.57/0.86	0.42/0.72
Этилакрилат	Стирол	0.20	0.80	0.30	0.65	0.42/0.20	0.85/0.82
Этилметакрилат	Метакрилонитрил	0.83	0.46	1.16	0.30	0.55/0.99	1.19/0.78
Контрольная выборка							
Метакрилонитрил	Стирол	0.16	0.30	-0.69	1.05	0.30/0.31	0.25/0.36
Этилметакрилат	Стирол	0.26	0.67	-0.02	0.87	0.47/0.66	0.82/0.59
Метакриламид	Метакриловая кислота	0.30	2.00	0.05	1.61	0.30/0.39	2.35/1.61
Метилметакрилат	Метакрилонитрил	0.67	0.65	0.96	0.41	0.77/1.01	1.08/0.91
Винилпирролидон	Акриловая кислота	0.15	1.30	0.24	1.21	0.01/0.00	1.89/1.04
Акрилонитрил	Аллилхлорид	3.00	0.05	3.21	0.45	2.89/1.94	0.11/0.02
Этилакрилат	Акрилонитрил	0.67	1.17	1.26	0.40	0.11/1.24	3.56/0.51
Метилметакрилат	Стирол	0.46	0.52	-0.22	0.98	0.46/0.48	0.51/0.49
Бутилметакрилат	Метакрилонитрил	0.69	0.51	1.56	0.07	0.51/1.07	0.67/0.80
Аллилхлорид	Бутилакрилат	0.10	5.83	0.04	4.29	0.12/0.03	3.26/4.26
Акрилонитрил	Акриловая кислота	0.35	1.15	-0.24	1.66	0.31/0.38	2.66/2.35
Акрилонитрил	Метилакрилат	1.26	0.67	0.51	1.06	0.70/0.52	1.00/1.37
Стирол	Акрилонитрил	0.41	0.04	0.83	-0.38	0.34/0.41	0.05/0.04
Винилпирролидон	Винилацетат	0.44	0.38	0.99	0.61	1.89/1.02	0.22/0.56

Для целого ряда пар наблюдается скорее качественное, чем количественное соответствие. Здесь причины в том, что для большинства систем константы сополимеризации эффективные, то есть зависят не только от структуры мономеров. Задачей исследования было показать, что эти константы моделируются. С этой точки зрения важно не просто соответствие экспериментальных и расчетных значений констант сополимеризации, но соответствие статистического качества моделей на обучающей и контрольной выборках, что и наблюдается в нашем случае. Кроме того, при перемене местами обучающей и контрольной выборок статистическое качество также сохраняется. Можно ожидать, что более адекватная модель будет получена при участии более значительного числа пар мономеров, данные о константах сополимеризации которых есть в литературе.

В целом, из приведенных результатов видно, что ОКВЛИ может служить инструментом для моделирования констант относительной активности мономеров в радикальной сополимеризации, исходя из информации о химическом строении мономеров.

Применение метода QSPR для моделирования констант передачи цепи в радикальной полимеризации

Одной из первых работ в области применения техники QSRR в радикальной полимеризации было моделирование кинетических констант передачи цепи для 90 агентов при полимеризации стирола при 60°C. Были получены трех – и пятипараметрические корреляции. Коэффициенты корреляции r^2 составили 0.725 и 0.818, соответственно. Deskriptory, используемые для моделирования, отражают предложенный механизм реакций передачи цепи [16]. Нами предпринята попытка моделирования констант передачи цепи для ряда систем мономер-регулятор. Для предсказания величин C_s при полимеризации ряда мономеров в присутствии агентов передачи цепи нами использованы оптимальные дескрипторы, рассчитанные по корреляционным весам. Использовали полученные нами экспериментальные данные по величинам C_s , приведенным в предыдущей главе, и литературные данные, взятые из [17].

Использовали оптимальные дескрипторы (DCW), рассчитываемые как:

$$DCW = \text{Продукт (мономер)} \cdot \text{Продукт (агент передачи цепи)}$$

где:

$$\text{продукт (HFG)} = \sum_{k=1}^n CW(ak) \cdot CW(^{\circ}Eck) \quad (4)$$

HFG – граф, содержащий атомы водорода, отражающий структуру мономера и агента передачи цепи; $CW(ak)$ – корреляционные веса присутствия химических элементов (ak) в молекулярной структуре; $CW(^{\circ}Eck)$ корреляционные веса присутствия величин степеней Моргана 0-порядка в молекулярной структуре.

Были проведены три пробы оптимизации корреляционных весов методом Монте Карло.

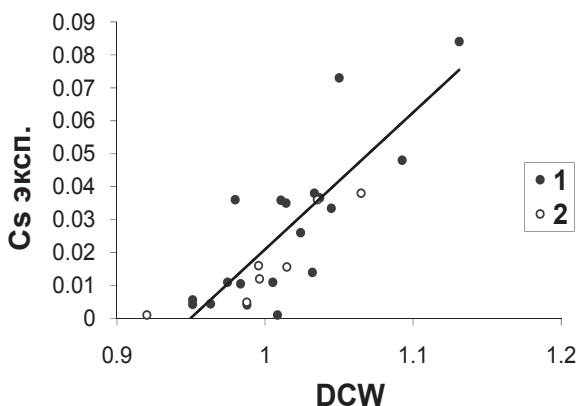


Рис.2.1. Зависимость экспериментальной величины Cs от дескриптора DCW на обучающей (1) и контрольной (2) выборках

На рис.2.1 приведена зависимость экспериментальной величины Cs от дескриптора DCW

В табл.2.4 приведено статистическое качество моделей. Модель константы передачи цепи была реализована по уравнению:

$$Cs = C_0 + C_1 \times DCW$$

где C_0 и C_1 – коэффициенты линейной регрессии.

Корреляционные веса, используемые для расчета, приведены в табл.2.5.

Таблица 2.4

Статистическое качество моделей, полученных оптимизацией корреляционных весов локальных инвариантов графов с использованием степеней Моргана нулевого порядка (0EC). (R – коэффициент корреляции, s – среднеквадратичное отклонение, F – величина F – отношения Фишера)

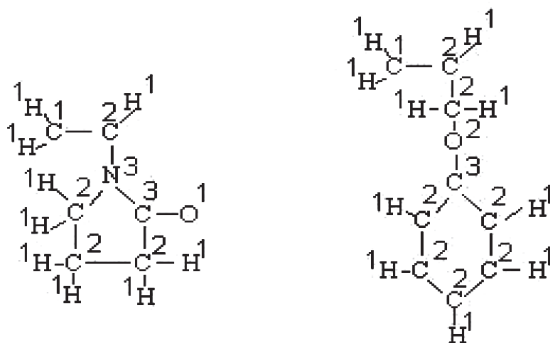
Проба	C_1	C_0	Обучающая выборка			Контрольная выборка		
			R	s	F	R	s	F
0EC								
1	0.417	-0.395	0.8183	0.0135	34	0.8917	0.0105	19
2	0.423	-0.407	0.8088	0.0138	32	0.8882	0.0089	19
3	0.179	-0.157	0.8170	0.0136	34	0.8951	0.0098	20

Таблица 2.5

Корреляционные веса локальных инвариантов трех проб оптимизации с моргановыми степенями нулевого порядка

Инвариант	CW пробы 1	CW пробы 2	CW пробы 3
Химический элемент, a_k			
C	1.000	1.004	1.000
H	0.998	0.997	0.990
N	0.949	0.955	0.884
O	0.963	0.968	0.915
Cl	0.998	0.997	0.996

В качестве примера ниже приведены молекулярные графы, отражающие структуры N – ВП и АФЭ. Цифры возле атомов обозначают величины степеней Моргана нулевого порядка:



В табл.2.6 приведены значения экспериментальных и расчетных значений величин констант передачи цепи.

Таблица 2.6

Экспериментальные и рассчитанные по уравнению
 $C_s = -0.395 + 0.417 \cdot DCW$ **величины констант передачи цепи**

Мономер	Агент передачи цепи	DCW	Cs эксп.	Cs расщ.	Cs эксп -Cs расщ.
Обучающая выборка					
акрилонитрил	N,N диметил о - толуидин	1.0447	0.0334	0.0406	-0.0072
акрилонитрил	N,N диэтиланилин	1.0106	0.0359	0.0264	0.0095
бутилакрилат	N,N диметиланилин	1.0332	0.0380	0.0358	0.0022
винилацетат	N,N диметиланилин	1.0240	0.0260	0.0320	-0.0060
винилацетат	Этиловый эфир стеариновой кислоты	1.0320	0.0140	0.0353	-0.0213
Винилацетат	Триэтиламин	0.9797	0.0360	0.0135	0.0225
Метилакрилат	м-нитротолуол	0.9876	0.0041	0.0168	-0.0127
Метилакрилат	м-нитрофенол	0.9510	0.0056	0.0016	0.0040
Метилакрилат	п-нитрофенол	0.9510	0.0043	0.0016	0.0027
Метилакрилат	Аллилфениловый эфир	1.0052	0.0110	0.0242	-0.0132
Стирол	Аллилбензол	1.1311	0.0840	0.0767	0.0073
Стирол	Аллилфениловый эфир	1.0926	0.0480	0.0606	-0.0126
Акрилонитрил	N,N диметилацетамид	1.0083	0.0010	0.0255	-0.0245
Акрилонитрил	анилин	0.9631	0.0044	0.0066	-0.0022
н - Бутилметакрилат	Аллилбензол	1.0500	0.0730	0.0428	0.0302
н - Бутилметакрилат	Аллилфениловый эфир	1.0142	0.0350	0.0279	0.0071
Винилхлорид	Ацетальдегид	0.9746	0.0110	0.0114	-0.0004
Винилацетат	Бензоил хлорид	1.0370	0.0366	0.0374	-0.0008
Винилацетат	этиловый эфир лауриновой кислоты	0.9835	0.0105	0.0151	-0.0046
Контрольная выборка					
Акрилонитрил	N,N диметилформамид	0.9201	0.0001	-0.0113	0.0114
Винилхлорид	Додецил виниловый эфир	1.0147	0.0156	0.0281	-0.0125
Винилацетат	Этиловый эфир изомасляной кислоты	0.9956	0.0160	0.0202	-0.0042
Винилацетат	N,N диметил п - толуидин	1.0649	0.0380	0.0491	-0.0111
Винилацетат	фенол	0.9962	0.0120	0.0204	-0.0084
Метилакрилат	п-нитротолуол	0.9876	0.0049	0.0168	-0.0119
N – винилпирролидон	Аллилфениловый эфир	1.0353	0.0360	0.0367	-0.0007

В случае пары акрилонитрил- N,N диметилформамид, модельная величина C_s оказалась ниже нуля. Это разумеется не имеет физического смысла. В таком случае модельная величина C_s равна нулю. Проведенные эксперименты показали, что техника QSPR моделирования может быть применена для моделирования констант передачи цепи в радикальной полимеризации. Данный подход представляется более корректным для предсказания C_s , чем схема Фурмана – Месробяна. Полученные нами величины коэффициентов корреляции сопоставимы с таковыми, полученными в работе [16]. Таким образом, проведенные исследования показали перспективу применения метода QSPR для моделирования константы передачи цепи в радикальной полимеризации.

Совокупность приведенных результатов позволяет сделать вывод о том, что имеется хорошая перспектива применения оптимальных дескрипторов для прогноза параметров реакционной способности мономеров в радикальной полимеризации и кинетических констант сополимеризации. Разумеется, данный подход имеет свои ограничения. Например, можно убедиться, что величины дескрипторов, а следовательно, и модельные параметры реакционной способности таких сильно различающихся мономеров, как метилакрилат и винилацетат будут одинаковы, что связано с одинаковым набором элементов, участвующих в расчетах корреляционных весов. Тем не менее, есть все основания полагать, что использование данного подхода может быть расширено и не ограничено только исследованными системами. В настоящее время в научной и справочной литературе накоплено огромное количество экспериментальных данных в области кинетики макромолекулярных реакций. Эти данные могут быть использованы для создания моделей структура-свойство, что открывает перспективу предсказания с достаточной точностью кинетических параметров таких реакций, основываясь на информации о химическом строении мономеров. По нашему мнению, применение QSPR - моделирования для химии высокомолекулярных соединений имеет перспективу в качестве подхода к предсказанию кинетических параметров полимеризации, что позволит в существенной степени сократить экспериментальную работу, а также может в определенной степени служить инструментом анализа причин проявляемых кинетических эффектов [18].

Список литературы к главе 2

1. A.T. Balaban Local versus Global (i.e. Atomic versus Molecular) Numerical Modeling of Molecular Graphs.//J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1994, 34, 398-402.
2. Bonchev D., Seitz W.A., Mountain C.F., Balaban A.T.. Modeling the Anticarcinogenic Action of Retenoids by Making Use of the OASIS method. 3. Inhibition of the induction of ornithine Decarboxylase by Arotinoids.//J. Med. Chem., 37 (1994) 2300-2307.
3. Bonchev D., Balaban A.T., Liu X., Klein D.J. Molecular Cyclicity and Centricity of Polycyclic Graphs. I. Cyclicity Based on Resistance Distances or Reciprocal Distances.//I.J. Quant. Chem., V. 50, (1994)1-20.
4. Balaban A.T. Real-Number Local (Atomic) Invariants and Global (Molecular) Topological Indices.//Revue Roumaine de Chimie, 1994, 39 (3), 245-257.
5. Yu E. Zevatskiy, D.V. Samoilov // Russian J. of organic Chemistry 2007. Vol 43, N4. P 483
6. Торопов А.А., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. Количественные соотношения структура – свойство для бинарных систем полимер – растворитель: Корреляционные веса локальных инвариантов молекулярных графов //Высокомолек. соед. А. - 1999. - 41, № 9. - С. 1498 - 1509.
7. Торопов А.А., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. Моделирование параметра Флори – Хаггинса для кислородсодержащих систем полимер - растворитель // Высокомолек. соед. А. - 2001. - 43, № 9. - С. 1555 - 1559.
8. Торопов А.А., Кудышкин В.О., Воропаева Н.Л. Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. Моделирование активности мономеров в радикальной сополимеризации оптимизацией корреляционных весов локальных инвариантов графов// Высокомолек. соед. Б. - 2001. 43, № 4. С. 760 -763.
9. A.A. Toropov, V.O. Kudyshkin, N.L. Voropaeva, I.N. Ruban, S.Sh. Rashidova. J Struct Chem, 45 (2004), pp. 945–950.
10. Toropova A.P., Toropov A.A., Kudyshkin V.O., Rallo R. Prediction of the Q-e parameters from structures of transfer chain agents. // J. Polym. Res. (2015) 22:128.
11. E.A. Castro, P.R. Duchowicz, A. A. Toropov, I. N. Nurgaliev and V. O. Kudyshkin. QSPR Prediction of Chain – Transfer constants

Employing optimal descriptors// *Global Journal of Molecular Sciences* (2006) Vol.1. No1. pp.9-14.

12. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия. 1988.

13. Семчиков Ю.Д. // *Высокомолек. Соедин. А.* 1990. Т.32. №2. С. 243.

14. Greenly R.L. // *J. Macromolec. Sci. Chem.* - 1980. - 14, № 4. - P. 427- 443

15. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971.

16. Ignatz-Hoover F, Petrukhin R, Karelson M, Katritzky AR. QSRR correlation of free-radical polymerization chain-transfer constants for styrene *J Chem Inf Comput Sci.* 2001 Mar-Apr;41(2):295-9.

17. Yu S. Lipatov, A.E. Nesterov, T.M. Gritsenko, R.A. Veselovsky . *Spravochnik po khimii polimerov.* Kiev, Naukova dumka, 1971 (in Russian)

18. Jason A. Morrilla,, Joedd H. Biggsa, Christopher N. Bowmanb, Jeffrey W. Stansburyc // *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 29 (2011) 763–772

ГЛАВА 3

Радикальная полимеризация N-винилкапролактама в присутствии агентов передачи цепи

Реакционная способность N-винилкапролактама в радикальной полимеризации и пути регулирования молекулярной массы

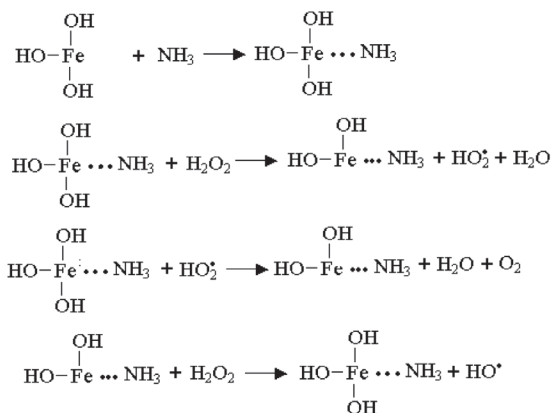
Наиболее интересным свойством ПВК в водных растворах является то, что он обладает нижней критической температурой растворения (НКТР) в области температур функционирования живых систем. Температура фазового разделения для макромолекул ПВК с $M_w > 50000$ составляет 305-310 К. Механизм термоосаждения ПВК в водных и водноорганических смесях достаточно сложный и отражает специфику гидратации макромолекул [1]. Это свойство открывает перспективы в разработке новых технологических подходов в решении проблем капсулирования лекарств, ферментов, живых клеток и т.д., что может способствовать в дальнейшем развитию ряда интересных направлений в биотехнологии, микробиологии и медицине. Другим важным свойством ПВК является то, что он в водных растворах взаимодействует с широким кругом соединений различного строения (низкомолекулярных и высокомолекулярных). И, при выделении из водного раствора связывает большое число молекул воды на одно звено, что создает условия для формирования гидрогелевых структур, в которых реализуется высокая подвижность малых молекул и низкая подвижность для высокомолекулярных соединений [1].

Как НКТР, так и способность макромолекул к образованию комплексов зависят от ММ полимера в области низких ММ. Одной из

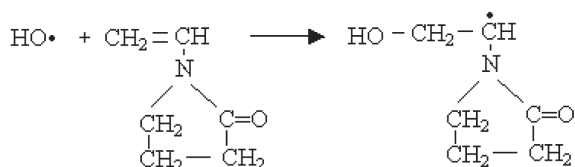
причин такой зависимости является постепенная дегидратация звеньев по мере увеличения ММ при переходе от олигомера к полимеру и формирование гидратных слоев. Сближенные по цепи звенья способствуют вытеснению молекул воды вблизи звеньев и малой молекулы, окруженной этими звеньями. Иллюстрацией этого факта является повышение температуры фазового разделения ПВК в воде при понижении среднечисловой ММ фракций [1]. Поскольку свойства полимеров ВК в существенной степени определяются степенью гидратации макромолекул, зависящей в свою очередь от ММ в области низких ММ, то актуальной проблемой является разработка эффективных способов регулирования ММ этого класса полимеров. Здесь следует отметить, что вопросы синтеза поливиниллактамов с низкой ММ достаточно подробно обсуждены в литературе для ПВП, что было вызвано необходимостью его синтеза для использования в качестве кровезаменителя. В этом случае требовалось синтезировать полимеры с $ММ < 30000$. Это обуславливалось трудностями выведения из организма фракций с более высокой ММ.

Традиционной иницирующей системой для синтеза поливиниллактамов, известной с конца 30-х годов является смесь перекиси водорода и аммиака. В зависимости от исходной концентрации H_2O_2 удалось синтезировать ПВП в диапазоне $ММ (10-100) \times 10^3$ [2]. Однако, несмотря на кажущуюся простоту осуществления данного процесса, механизм реакции оказался достаточно сложным и долгое время не был установленным. В частности, было обнаружено, что использование тщательно очищенных реагентов (аммиак, вода без примесей ионов железа, мономер без аминопримесей) приводит к полному прекращению полимеризации. Это свидетельствовало о достаточно сложном окислительно-восстановительном механизме реакции иницирования. Причем, даже в присутствии ионов железа полимеризация останавливается при замене аммиака на щелочь для поддержания $pH = 9-10$. В этом случае полимеризация протекала при наличии в системе ионов тяжелых металлов при их концентрации $10^{-5} - 10^{-6}$ масс.%. Рекомендовано проводить полимеризацию в присутствии $CuCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$ и некоторых других солей. Изучение реакции иницирования ВП в воде в присутствии перекиси водорода и аммиака показало, что эта реакция включает в себя ряд окислительно-восстановительных процессов с участием исходных компонентов реакционной смеси и промежуточных продуктов реакций. Ионы железа в водных растворах находятся в виде гидрокси-

дов, причем добавление аммиака приводит к образованию смешанных комплексов железа, где в качестве лигандных атомов выступает азот и кислород.

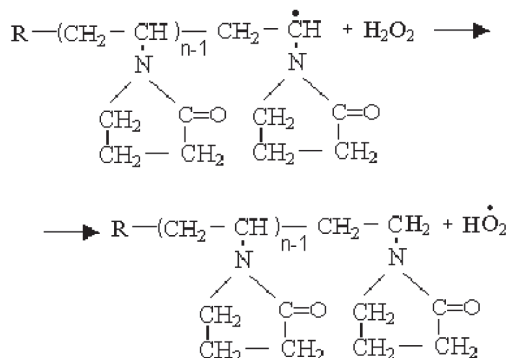


Если концентрация ионов железа (Fe^{3+}) меньше, чем $10^{-6}\%$, то скорость полимеризации низкая вследствие малой концентрации образовавшихся HO^\cdot радикалов, а при высокой концентрации $[\text{Fe}^{3+}] > 10^{-4}\%$ эта реакция не протекает из-за выделения большого количества кислорода, который является ингибитором полимеризации. Образующийся HO^\cdot радикал способен реагировать с двойной связью мономера, инициируя таким образом полимеризацию [3,4].



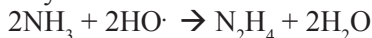
Приведенные результаты свидетельствовали о том, что в данном случае протекание реакции инициирования обусловлено наличием примесей ионов железа, которое в виде оксидов всегда находится в следовых количествах в воде. Установление роли перекиси водорода в процессе радикального инициирования позволило выявить факторы, определяющие скорость полимеризации и молекулярные характеристики полимера, а также побочные реакции [1]. Прежде всего, H_2O_2 участвует в окислительно-восстановительной реакции

иницирования с участием ионов железа, примеси которых находятся в водных растворах. Ограничение длины полимерных цепей в случае наличия в системе H_2O_2 протекает за счет взаимодействия с макрорадикалом роста цепи:

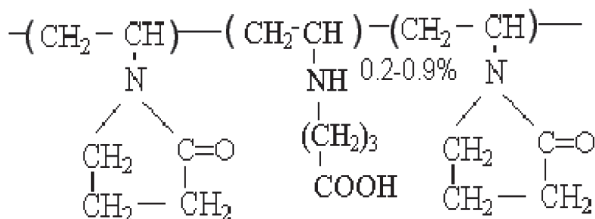


Приведенная реакция обрыва цепи при радикальной полимеризации ВП является мономолекулярной. Таким образом, имеет место отклонение от классического бимолекулярного механизма обрыва цепей.

Однако, перекись водорода участвует также в побочных реакциях. В частности, при взаимодействии ее с аммиаком возможно образование гидразина, удаление которого из полимера представляет сложную проблему:



Также было обнаружено, что наличие перекиси водорода в реакционной смеси способствует протеканию гидролиза лактамного цикла, о чем свидетельствует появление в составе полимерной цепи 0.2 - 0.9 % звеньев, содержащих карбоксильную группу. Таким образом, продукт по-существу, является сополимером:



Механизм полимеризации в присутствии перекиси водорода и аммиака был надежно установлен на примере ВП. Также в этих условиях исследована полимеризация ВК [5, 6]. Полученные кинетические закономерности аналогичны тем, которые наблюдались в случае полимеризации ВП. Кроме того, процесс характеризуется невысокой скоростью полимеризации и широким ММР ($M_w/M_n > 3$). Исходя из вышеизложенного ясно, что полимеризация виниллактамов в данных условиях имеет существенные недостатки, отрицательно сказывающиеся на свойствах конечного продукта. В связи с этим, в последние годы уделяется внимание так называемым нетрадиционным способам получения поливиниллактамов [1], заключающимся в проведении процесса полимеризации в присутствии специальных регуляторов, являющихся слабыми ингибиторами или передатчиками цепи. Как было показано в 1 главе, применение таких специальных добавок эффективно в случае полимеризации достаточно малоактивных мономеров, которые образуют активный радикал роста цепи.

Нами исследована реакционная способность ВК в радикальной полимеризации с целью установления возможности регулирования его ММ в присутствии агентов передачи цепи. Получение объективных данных по параметрам реакционной способности сопряжено с известными трудностями, связанными с тем, что значительное число кинетических констант сополимеризации являются эффективными. Причина этого описана в главе 2. В связи с этим, получение истинных значений параметров реакционной способности мономеров требует проведения длительных экспериментов по определению констант сополимеризации исследуемого мономера с рядом хорошо изученных мономеров с последующей обработкой полученных результатов в координатах уравнения 2.1 [8,9].

Понятно, что чем большее число систем исследовано для получения констант сополимеризации, тем более объективными окажутся найденные значения параметров реакционной способности мономеров. Нами проведена обработка литературных данных по константам сополимеризации ВК с рядом известных мономеров в координатах уравнения 2.1. Данные по относительным активностям мономеров, взятые из [10-12], приведены в табл.3.1.

Таблица 3.1

**Константы сополимеризации ВК с рядом мономеров
и параметры Q и e последних**

Сономер (M ₂)	r ₁	r ₂	Q ₂	e ₂	e ₂ ²
Акрилонитрил	0.05	0.10	0.48	1.12	1.25
Метилметакрилат	0.08	3.14	0.74	0.40	0.16
Стирол	0.30	0.48	1.00	-0.8	0.64
Этилметакрилат	0.15	0.75	0.56	0.17	0.029
	-	0.50	-	-	-
Бутилметакрилат	0.14	1.50	0.72	0.23	0.053
Акриловая кислота	0.04	0.69	1.15	0.77	0.59
Итаконовая кислота	0.29	0.11	0.76	0.64	0,4096
Винилпирролидон	0.64	0.12	0.14	-1.14	1.30
Глицидилметакрилат	0.32	0.13	0.51	0.18	0.032
Винилацетат	0.63	0.31	0.03	-0.22	0.048
Аллилглицидиловый эфир	2.50	0.08	0.05	-0.45	0.20
	2.70	0.14	-	-	0.20
Метилолакриламид	0.13	4.10	0.43	0.36	0.13

Зависимость приведенных данных по реакционной способности мономеров в радикальной сополимеризации в координатах уравнения 2.1 приводит к значениям для ВК $Q = 0.57$, $e = -0.58$. Однако коэффициент корреляции очень низкий $r=0.3$. Надо отметить, что низкие коэффициенты корреляции в координатах уравнения 2.1 встречаются достаточно часто [12]. Отсутствие корреляции свидетельствует о том, что уравнение 2.1 плохо описывает реакционную способность ВК. Причина этого, как было сказано выше, заключается в том, что большинство изученных систем не могут быть отнесены к классическим, описываемым постоянными параметрами относительной активности мономеров. Представляется очевидным, что статистическое качество модели параметров реакционной способности мономеров в радикальной полимеризации не может обеспечить предсказание констант Q и e с высокой степенью точности. Проблема также заключается в том, что для данного расчета могут быть приняты во внимание только те константы, которые получены при изучении сополимеризации ВК с хорошо изученными и широко распространенными мономерами, для которых имеются надежные значения Q и e. Поэтому, в данный расчет не включен ряд систем, где изучалась сополимеризация с менее исследованными мономерами.

Известно, что в настоящее время схема Q - e получила достаточно надежное теоретическое обоснование, благодаря применению квантовохимических методов описания [9,13]. Так например, установлена корреляция параметров Q и e с порядком двойной связи, энергией локализации, зарядом на β - углеродном атоме мономера. Совокупность приведенных теоретических и экспериментальных данных, тем не менее, позволяет сделать определенные выводы о реакционной способности ВК. Несмотря на то, что модельные значения Q и e ВК, полученные разными способами, отличаются как друг от друга, так и от значений, описанных в литературе, в целом можно сказать, что ВК характеризуется низкими значениями фактора резонансной стабилизации и достаточно высокой полярностью двойной связи. $Q = 0.57$, $e = -0.58$ по данным уравнения (2.1), $Q = 0.34$, $e = -0.758$ по данным QSPR-моделирования [14], $Q = 0.14$, $e = -1.18$ по данным [12]. О слабом сопряжении π - электронов двойной связи с заместителем в молекуле ВК свидетельствуют также достаточно высокие значения теплоты полимеризации этого мономера. При этом, отмечено, что теплота полимеризации ВК несколько выше, чем теплота полимеризации ВП [15]. Определенную информацию о степени сопряжения в молекулах мономеров можно получить анализируя их УФ-спектры. Известно, что длина волны $\lambda_{\pi-\pi}$ длинноволнового оптического перехода растет с возрастанием сопряжения. Экспериментальные значения $\lambda_{\pi-\pi}$ пропорциональны величинам фактора резонансной стабилизации Q. У виниллактамов имеется сильное поглощение в области 230 - 236 мкм. При этом, величина максимума поглощения $\lambda_{\pi-\pi}$ для ВК и для ВП составляет соответственно 237 и 235 мкм. [9]. Тот факт, что величина $\lambda_{\pi-\pi}$ (ВК) несколько выше $\lambda_{\pi-\pi}$ (ВП) может наоборот свидетельствовать о более высоком сопряжении в молекуле ВК по сравнению с ВП. Таким образом, ВК в результате реакции роста цепи будет давать достаточно активный радикал, который сможет легко взаимодействовать с агентом передачи цепи. Это может способствовать эффективному регулированию ММ ПВК в радикальной полимеризации путем использования реакций слабого ингибирования и передачи цепи.

ВК достаточно легко полимеризуется по радикальному механизму в присутствии инициаторов радикального типа [1,15-18]. Полимеризация в отсутствие ингибирующих добавок протекает по классической кинетической схеме и сопровождается бимолеку-

лярным обрывом цепей. В работе [15] исследованы кинетические особенности полимеризации, и методом калориметрии установлен тепловой эффект полимеризации ΔQ , равный 76 кДж/моль. С точки зрения термодинамики процесса величины равновесной температуры полимеризации $T_{равн}$ и равновесной концентрации мономера $[M]_{равн}$ выражаются формулами:

$$T_{равн} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln[M]_{равн}} \quad 3.1$$

или

$$\ln[M]_{равн} = \frac{\Delta H^0}{RT_{равн}} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad 3.2$$

где ΔH , ΔS – изменения энтальпии и энтропии системы при превращении 1 моля мономера в полимер, R – универсальная газовая постоянная.

Термодинамическая возможность осуществления полимеризации определяется изменением как энтальпии, так и энтропии системы, причем вклад энтропийного фактора будет изменяться с температурой реакции. При полимеризации по ненасыщенным двойным связям энтропия системы всегда уменьшается, т.е. процесс по энтропийным соображениям невыгоден. Известно, что для полимеризации большинства виниловых мономеров величина ΔS^0 составляет – 100–120 Дж/К.моль и слабо зависит от природы мономера. Это связано с тем, что основной вклад в ΔS^0 вносит потеря поступательных степеней свободы молекул мономеров. С учетом того, что $\Delta Q = -\Delta H$, анализ уравнений 3.1 и 3.2 показывает, что термодинамический запрет полимеризации находится далеко за пределами температур при которых проводится синтез.

Таким образом, полимеризация ВК подчиняется классическому уравнению зависимости скорости и степени полимеризации от концентрации инициатора:

$$V = V_{ин}^{0.5} [M] K_p / K_o^{0.5} \quad 3.3$$

$$1/P = V_{ин}^{0.5} K_o^{0.5} / [M] K_p \quad 3.4$$

Здесь следует отметить, что приведенные выше зависимости характерны для обычных условий радикальной полимеризации. В частности, при радикальной полимеризации обычно не применяют концентрации инициатора $[I] > 10^{-2}$ моль/л. Обычно применяют концентрации инициатора $10^{-2} > [I] > 10^{-4}$ моль/л. При высоких кон-

центрациях инициатора можно ожидать снижения эффективности инициирования вследствие возрастания доли реакций обрыва на первичных радикалах. В этом случае увеличение концентрации инициатора будет компенсировано снижением эффективности инициирования и будет нарушаться линейная зависимость в координатах $V_{\text{пол}} \sim f [I]^{0.5}$. Подобное явление наблюдается при полимеризации ВК при концентрациях инициатора выше $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л [17].

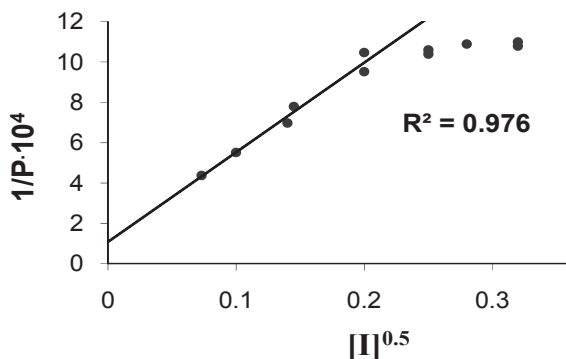


Рис.3.1. Зависимость обратной степени полимеризации от концентрации инициатора. Растворитель диоксан, $t = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Поэтому, проводя синтез ПВК в диоксане при $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, не удастся синтезировать полимеры с ММ ниже 10^5 . Следует также отметить, что линейность зависимости рис 3.1, а также малая величина отрезка, отсекаемого на оси ординат свидетельствуют о низкой вероятности протекания реакций передачи цепи на инициатор, растворитель и мономер.

Следует отметить, что половинный порядок по инициатору, характеризующий бимолекулярный обрыв для полимеризации ВК, отмечен в ряде работ [15-19]. Влияние концентрации мономера на скорость полимеризации не столь однозначно. В ряде работ отмечен 1 порядок по мономеру [15,18]. Авторы [16,19] наблюдали порядок по инициатору 1.38 при полимеризации в диоксане и 1.63 при полимеризации в этаноле. Достаточно существенное отклонение от первого порядка скорости полимеризации по мономеру авторы объясняют тем, что скорость бимолекулярного обрыва полимерных цепей при полимеризации ВК определяется их длиной уже на начальных степенях превращения. То есть, увеличение концентрации мономера приводит к

росту степени полимеризации, что в свою очередь ведет к снижению скорости бимолекулярного обрыва цепей. Для подтверждения своей гипотезы авторы приводят зависимость $K_p/K_o^{0.5}$ от концентрации мономера. Установлено, что увеличение концентрации мономера приводит к пропорциональному увеличению $K_p/K_o^{0.5}$, что может объяснить отклонения от классического порядка по мономеру. В то же время, в работе [15] зафиксировано проявление гель – эффекта при высоких начальных концентрациях мономера (выше 5 моль/л).

Для осуществления синтеза ПВК с низкими ММ в качестве агента передачи цепи можно использовать алифатические пероксиды и гидропероксиды. Эти соединения могут выступать не только в качестве передатчиков цепи, но и инициаторов полимеризации. При этом, механизм регулирования, также как и в случае применения перекиси водорода представляет собой мономолекулярный обрыв цепи за счет реакции атома водорода гидропероксида с радикалом роста цепи [1]. Недостатком подобных систем является проведение полимеризации при достаточно высоких температурах, что может вызвать протекание побочных процессов. Для снижения температуры разложения инициаторов предложено применять соли тяжелых металлов, таких как ацетат меди, стеарат меди и др. Введение подобных катализаторов способствует снижению температуры полимеризации до 80 – 100 °С [1].

Среди органических передатчиков цепи следует выделить соединения класса меркаптанов, такие как пропилмеркаптан, бензилмеркаптан, тиофенол, меркапто - и тиоуксусные кислоты, которые являются активными агентами передачи цепи. 3 меркаптопропионовая кислота и триоксан были использованы авторами [16,19] для регулирования ММ ПВК. Причем в присутствии 3 меркаптопропионовой кислоты наблюдалось снижение как степени, так и скорости полимеризации, что также авторы объясняли с позиций снижения влияния гель – эффекта при уменьшении длины полимерных цепей.

К этой же группе регуляторов относят и алифатические спирты. Особенностью этих агентов передачи цепи является то, что образующийся в результате передачи цепи радикал активен и может продолжать полимеризацию, взаимодействуя с двойной связью мономера. Другая особенность заключается в способности спиртов к комплексообразованию с виниллактамами, что влияет на кинетические закономерности полимеризации [20].

Полимеризация N-винилкапролактама в алифатических спиртах

Известно, что для получения поливинилпирролидона (ПВП) с невысокой ММ можно проводить реакцию полимеризации в растворе изопропилового спирта (ИПС), который одновременно играет роль агента передачи цепи. ИПС может быть использован также для синтеза ПВК с низкой ММ. Изучена кинетика радикальной полимеризации ВК в ИПС и изобутиловом спирте (ИБС). Синтез полимеров осуществляли в температурном интервале 333-353 К, в присутствии инициатора ДАК.

С целью установления влияния соотношения ВК:ИПС (ИБС) на скорость радикальной полимеризации, исследована зависимость выхода полимера от времени синтеза при различных концентрациях мономера в спиртах. В присутствии как ИПС, так и ИБС наблюдается линейная зависимость время - выход, свидетельствующая о протекании полимеризации в квазистационарном режиме. При этом, снижение концентрации мономера в реакционной смеси в 15 раз, при постоянной концентрации ДАК = 10^{-2} моль/л, приводит к снижению скорости полимеризации всего в 7.9 раза. Вследствие этого, наблюдается рост приведенной скорости полимеризации ($V_p/[ВК]$) с увеличением концентрации ИПС в реакционной смеси примерно до степени разбавления ИПС:ВК 8:1 (рис.3.2).

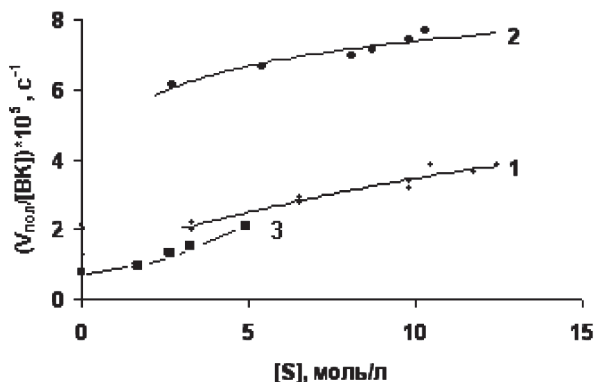


Рис.3.2. Зависимость приведенной скорости полимеризации $V_{пол}/[ВК]$ от концентрации ИПС (1), ИБС (2) в реакционной смеси, при различных соотношениях ИПС: диоксан при концентрации ВК 3.7 моль/л (3)

Такая зависимость свидетельствует о существенном влиянии спиртов на кинетику полимеризации. Это наглядно подтверждается также опытами по радикальной полимеризации в смеси ИПС и диоксана, который является инертным растворителем при проведении в нем радикальной полимеризации ВК рис.3.2. Исследование зависимости скорости полимеризации от соотношения ИПС/диоксан при постоянной концентрации мономера показывает, что скорость полимеризации возрастает с увеличением доли ИПС в реакционной смеси. Таким образом, установлено, что ИПС не является инертным растворителем при радикальной полимеризации ВК. Похожие зависимости обнаружены ранее при радикальной полимеризации ВП в воде и этаноле [1]. Известно активирующее действие воды и спиртов в реакции роста цепи при полимеризации ВП [21]. Этот эффект в основном обусловлен действием полярного фактора. В растворах виниллактамов в протонных растворителях возможно образование водородной связи между растворителем и мономером. При этом имеет место увеличение полярности двойной связи вследствие ее сопряжения через атом азота с группой С=О. Это явление характерно при полимеризации как винилпирролидона, так и ВК [22], что приводит к росту реакционной способности мономера. Очевидно, что ИПС и ИБС также способны образовывать водородные связи с молекулами ВК. Это усложняет систему, поскольку, вероятно, в ней имеет место сополимеризация «свободной» и сольватированной форм мономера, которые различаются поляризацией двойной связи. Увеличение содержания ИПС или ИБС в реакционной смеси приводит к росту доли сольватированной формы мономера в смеси и, соответственно, к росту скорости полимеризации. Подобные зависимости могут иметь место при наличии комплексообразования в системе мономер-растворитель или макрорадикал-растворитель. Структура ВК предполагает возможность его комплексообразования путем взаимодействия с протонодонорными растворителями. Ранее проведенные квантовохимические расчеты [1] показывают, что ВК характеризуется значительным частичным отрицательным зарядом на атоме кислорода карбонильной группы и атоме углерода CH_2 винильной группы. Поэтому, наиболее вероятно взаимодействие протона с карбонильной группой лактама. Для экспериментального подтвер-

ждения факта взаимодействия между ВК и ИПС проведены ИК-спектроскопические исследования (рис.3.3)

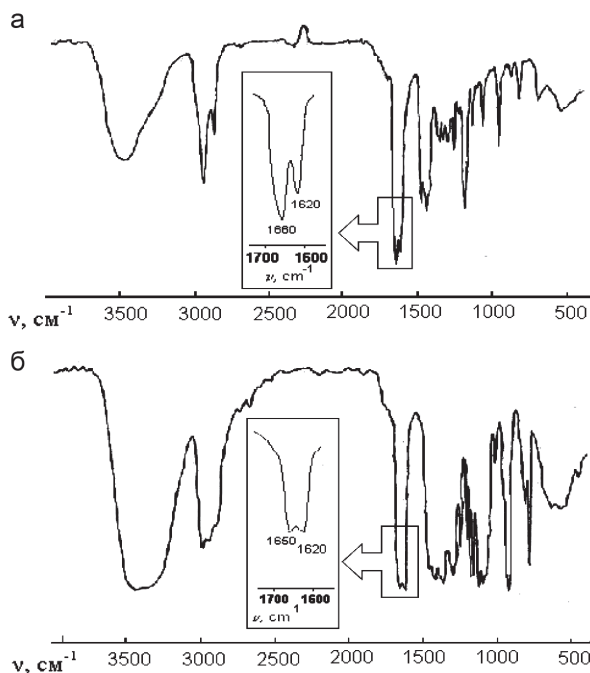


Рис.3.3. ИК - спектры ВК (а) и смеси ВК:ИПС 1:3 (б)

В спектре ВК наблюдается полоса поглощения характеризующая карбонильную группу (1660 см^{-1}). При 1620 см^{-1} имеется полоса поглощения двойной связи, интенсивность которого меньше, чем у карбонильной группы. В спектре смеси ВК/ИПС наблюдается смещение сигнала карбонильной группы в сторону более низкой частоты, однако это смещение невелико и составляет $8-10\text{ см}^{-1}$, одновременно с этим, наблюдается увеличение интенсивности сигнала двойной связи по сравнению с сигналом карбонильной группы (рис. 3.3). Похожие результаты были получены ранее при исследовании ВК в протонных растворителях методом ИК-спектроскопии [1]. Таким образом, ИПС не является инертным разбавителем, а участвует в образовании водородных связей с молекулами ВК.



Это усложняет систему, поскольку очевидно в ней имеются как свободный мономер, так и комплекс ВК:ИПС, между которыми имеется равновесие.

По-видимому, сольватация ВК может влиять на его реакционную способность в радикальной полимеризации. В частности, возможно изменение полярности двойной связи. С увеличением разбавления реакционной смеси будет иметь место рост содержания сольватированной формы, что приводит к увеличению приведенной скорости полимеризации. В сильно разбавленных растворах, когда весь мономер находится в сольватированной форме, дальнейшее разбавление не приводит к увеличению отношения $V_{\text{пол}}/M$ и полимеризация протекает по классической схеме с порядком реакции по мономеру близким к 1.

Обращает на себя внимание, что скорость полимеризации и ММ ПВК, синтезированного в ИБС выше, чем в ИПС. В общем случае это может быть вызвано разницей в кинетических константах элементарных реакций. Известно, что влияние растворителя на кинетику полимеризации N-виниламидов заключается в том, что комплексообразование мономера и растворителя влияет на электронное состояние двойной связи, увеличивая ее полярность. При этом наблюдается существенное повышение реакционной способности мономера. То есть, основное влияние растворитель оказывает на константу роста цепи. Однако полярность ИПС выше, чем у ИБС и с этой точки зрения скорость полимеризации в системе ВК ИПС должна быть также выше. Но фактически наблюдается обратная картина. По-нашему мнению, нельзя исключать также влияние растворителя на скорость обрыва цепи. Так, величина константы обрыва в случае полимеризации в ИБС может быть ниже таковой в ИПС по следующим причинам. Вязкость ИБС несколько выше (в 1.33 раза), чем вязкость ИПС. Соответственно во столько же раз должен быть ниже и коэффициент диффузии в ИБС. Следовательно можно ожидать что в системе ВК:ИБС константа обрыва будет несколько ниже, чем в системе ВК:ИПС. Однако, трудно представить, что такая разница в вязкостях растворителей может объяснить увеличение скорости полимеризации в 2-3 раза. Другой причиной могут являться стерические затруднения при обрыве цепи, которые могут возникнуть при образовании комплекса между концевым звеном макрорадикала ВК и алифатическим спиртом. Размер молекулы ИБС больше, чем у ИПС. Поэтому обра-

зование подобного комплекса в системе макрорадикал – ИБС может оказывать определенные стерические затруднения к взаимодействию макрорадикалов и соответственно в большей степени влиять на константу обрыва цепи, чем в системе макрорадикал – ИПС. Следует, однако, отметить, что приведенные здесь рассуждения не подкреплены экспериментальными данными и являются дискуссионными.

С целью определения порядка реакции по инициатору исследована зависимость скорости полимеризации в интервале концентраций инициатора $(0.25 - 1.0) \cdot 10^{-2}$ моль/л при концентрациях мономера 0.37 и 3.7 моль/л. в ИПС и ИБС. Во всех случаях наблюдалась линейная зависимость время - выход и увеличение концентрации инициатора приводит к росту скорости полимеризации. Установлено, что порядок реакции по инициатору в растворах как ИПС, так и ИБС равен 0,5. Это свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей который имеет место независимо от соотношения ВК:ИПС (ИБС) в реакционной смеси.

Таблица 3.2

**Некоторые кинетические характеристики
полимеризации ВК в ИПС**

№	Концентрации, моль/л		Скорости реакций, моль/л·с		$K_p/K_o^{0.5}$
	ИПС	ВК	Полимеризации $V_{п} \cdot 10^5$	Инициирования $V_{ин} \cdot 10^8$	
1	12.4	0.37	1.41	2.9	0.23
2	11.7	0.74	2.7	3.3	0.20
3	10.5	1.48	5.7	4.5	0.18
4	9.8	1.85	6.3	5.9	0.14
5	6.5	3.71	10.3	7.6	0.10
6	3.3	5.55	11.0	10.4	0.07

Для определения скорости инициирования $V_{ин}$ проводили полимеризацию в присутствии стабильного нитроксильного радикала ТЕМПО. В присутствии ингибитора наблюдался индукционный период, пропорциональный концентрации ТЕМПО в системе. Причем имеет место линейная зависимость между концентрацией ТЕМПО и периодом индукции. Величину $V_{ин}$ вычисляли исходя из продолжительности индукционного периода. Интересно отметить, что при постоянной концентрации инициатора величина $V_{ин}$

зависит от соотношения ВК/ИПС. Исходя из значений $V_{инд}$, $V_{пол}$ рассчитаны отношения $K_p / K_o^{0.5}$. Результаты приведены в таблице 3.2

Следует отметить, что скорость инициирования при постоянной концентрации инициатора зависит от состава реакционной смеси. Причем, увеличение концентрации ВК в системе приводит к росту скорости инициирования. В общем случае, такое явление может быть вызвано увеличением эффективности инициирования с ростом концентрации мономера. Такая зависимость иногда наблюдается в диапазоне невысоких концентраций мономера [23]. Другой причиной, вызывающей это явление может быть наличие при распаде инициатора на свободные радикалы некоторых осложняющих факторов. В некоторых случаях может иметь место образование комплексных соединений между мономером и инициатором. Наличие таких комплексов между ВК и ДАК зафиксировано экспериментально, причем комплексообразование с мономером существенно снижает энергию активации распада инициатора, что дает возможность проводить в некоторых случаях полимеризацию при достаточно низких температурах [24]. Хотя данное предположение является дискуссионным, но полученные нами экспериментальные данные однозначно свидетельствуют об увеличении скорости инициирования с ростом концентрации мономера в реакционной смеси. Возможно, что в реакционной смеси ДАК существует как в свободном виде, так и в виде комплексного соединения с мономером. При общем увеличении концентрации мономера, равновесие между такими двумя структурами будет смещаться в сторону увеличения концентрации комплексного соединения, что в свою очередь будет способствовать росту скорости инициирования. Очевидно, что при подобных закономерностях величина $K_p / K_o^{0.5}$ не будет сохранять своего постоянства. Действительно, наблюдается увеличение соотношения $K_p / K_o^{0.5}$ с увеличением концентрации спирта в реакционной смеси. Это может быть связано с различной реакционной способностью сольватированной и несольватированной формы ВК, полимеризация каждой из которых характеризуется своими константами. Следует отметить, что теоретически может иметь место увеличение константы роста цепи при сольватации ВК или снижение константы бимолекулярного обрыва. Имеются сведения, что константа роста цепи при полимеризации ВП в бло-

ке и в ИПС близки между собой [25], а разница в скоростях полимеризации ВП в сольватированной и несольватированной формах связана с изменением константы обрыва. Гипотеза заключается в том, что бимолекулярный обрыв макрорадикалов в сольватированной форме может быть затруднен вследствие электростатического отталкивания и это уменьшает константу обрыва. С другой стороны, сольватация может приводить и к увеличению константы роста вследствие увеличения полярности двойной связи. Таким образом, можно констатировать, что разбавление реакционной среды приводит к сольватации ВК и увеличению $K_p/K_o^{0.5}$.

Важной составляющей, характеризующей полимеризационный процесс является энергия активации. На рис. 3.4 показана зависимость логарифма скорости полимеризации от обратной температуры. Суммарная энергия активации составила 69 кДж/моль и 61,8 кДж/моль для полимеризации ВК в присутствии ИПС и ИБС соответственно.

В случае обрыва цепей, протекающих по бимолекулярному механизму, а именно этот механизм имеет место в нашем случае, справедливо следующее выражение: $E_a = 1/2E_{ин} + E_p - 1/2E_o$, где $E_{ин}$, E_p , E_o - соответственно энергии активаций реакций инициирования, роста и обрыва цепи. С целью определения величины энергии инициирования, нами исследована зависимость скорости инициирования от температуры при постоянном составе реакционной смеси (Рис. 3.5). Величина энергии активации инициирования, рассчитанная из приведенной зависимости составила 110 кДж/моль, что является обычным значением для радикальной полимеризации, иницируемой ДАК. Также на рис. 3.5 приведена зависимость обратной степени полимеризации от температуры. Известно, что в радикальной полимеризации почти всегда наблюдается уменьшение молекулярной массы полимеров с ростом температуры. Аналогичная картина наблюдается и в нашем случае.

Авторы [16,19], изучая кинетику полимеризации ВК в диоксане и этаноле, в присутствии инициатора ДАК и добавок меркаптанов в качестве регуляторов получили значения величин суммарной энергии активации 53.6 и 52.5 кДж/моль соответственно. Такие значения более низкие, чем обычно наблюдаемые при радикальной полимеризации, иницируемой термическим распадом инициатора.

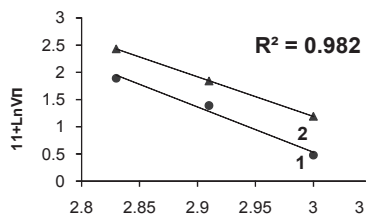


Рис.3.4. Зависимость логарифма скорости полимеризации ВК от $1/T$. [ВК] = 0.74 моль/л, [ИПС] = 11.7 моль/л (1), [ИБС] = 9.8 моль/л (2), [ДАК] = 10^{-2} моль/л

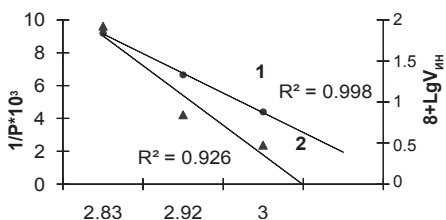


Рис.3.5. Зависимость логарифма скорости иницирования (1) и $1/P$ (2) от обратной температуры. Растворитель ИБС, [ДАК] = 10^{-2} моль/л

С целью исследования влияния состава реакционной смеси на ММ ПВК, синтезировали полимеры при постоянной концентрации инициатора и различных соотношениях ВК: ИПС(ИБС). Для определения молекулярной массы образцов использовали метод вискозиметрии (таблица 3.3). Характеристические вязкости растворов полимеров определяли в ДМФА при 25°C. Экспериментальные данные обрабатывали в координатах уравнений Хаггинса и Кремера.

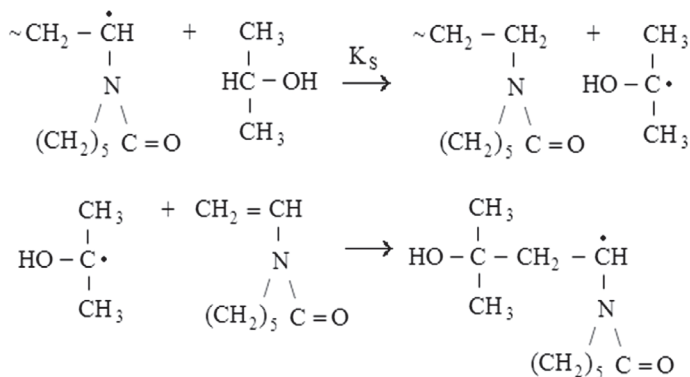
Таблица 3.3

Молекулярные массы ПВК, синтезированного в ИПС и ИБС

[S], моль/л	[M], моль/л	K_x	K_K	$[\eta]$, дл/г	ММ* 10^{-3}
Растворитель ИПС					
12.4	0.37	-	-	< 0.10	-
11.7	0.74	0.38	0.09	0.11	12.4
10.5	1.48	0.40	0.10	0.16	25.2
9.8	1.85	0.39	0.11	0.20	38.4
6.5	3.71	0.37	0.12	0.25	58.5
3.3	5.55	0.41	0.09	0.41	149.0
Растворитель ИБС					
10.4	0.37	0.42	0.09	0.15	22.0
9.8	0.74	0.39	0.11	0.19	34.9
8.7	1.48	0.41	0.09	0.24	54.2
8.1	1.85	0.39	0.11	0.32	93.3
5.4	3.71	0.38	0.12	0.49	208.6
2.7	5.55	0.37	0.12	0.57	286.7

Для всех образцов сумма констант Хаггинса (K_X) и Кремера (K_K) $K_X + K_K \approx 0,5$. Для расчета молекулярных масс ПВК использовали уравнение Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = 7.43 \cdot 10^{-4} M^{0.53}$ (Глава 1).

Характеристическая вязкость полимеров уменьшается с увеличением степени разбавления, что может свидетельствовать об аналогичном изменении величины ММ ПВК. Это вызвано как собственно снижением концентрации мономера, так и протеканием реакции передачи цепи на растворитель. Уменьшение концентрации мономера в 7.5 раза приводит к снижению молекулярной массы в 12 раз для системы ВК/ИПС и в 8.2 раза для системы ВК/ИБС.



Таким образом, существенную роль в процессе ограничения ММ ПВК играет реакция передачи цепи на ИПС, причем образующийся в результате передачи цепи радикал способен инициировать полимеризацию.

Проводя полимеризацию в разбавленных растворах, можно получать ПВК с низкими ММ, вплоть до олигомеров. Проведение такого синтеза представляет особый интерес. Можно ожидать, что именно в диапазоне молекулярных масс олигомеров будет проявляться зависимость свойств полимера от его ММ. В связи с этим, нами проведены исследования полимеризации ВК в разбавленных растворах ИПС. В случае, если ограничение ММ полимера протекает за счет реакции передачи цепи на растворитель, то можно было ожидать появления в составе олигомеров ВК концевых гидроксильных групп. Определение последних проводили методом ацетилирования (Табл.3.4.). Расчет среднечисловой молекулярной

массы проводили исходя из предположения, что одна макромолекула содержит одну гидроксильную группу.

Таблица 3.4

Зависимость молекулярных масс ПВК и концентрации гидроксильных групп от условий полимеризации. T = 60°C, [ДАК] = 10⁻² моль/л

N	[ВК], моль/л	ИПС/ВК	[ОН], масс. %	M _n
1	0.24	52.9	0.65	2600
2	0.29	43.4	0.47	3600
3	0.35	35.7	0.31	5500
4	0.46	26.7	0.25	6800
5	0.74	15.8	0.18	9500
6*	1.48	7.09		25000

* Молекулярная масса образца №6 рассчитана по значениям характеристической вязкости.

Для определения величины константы передачи цепи на ИПС и ИБС использовали уравнение Майо:

$$1/P = (K_o/K_p^2)(V/M^2) + C_s S/M_s \quad 3.5$$

где C_s – константа передачи цепи на ИПС или ИБС (S). Величина C_s составила 8·10⁻⁴ и 2·10⁻⁴ для систем ВК:ИПС и ВК:ИБС соответственно (рис.3.6). Тот факт, что в первой системе величина C_s в 4 раза выше, чем во второй системе, свидетельствует о более высокой реакционной способности ИПС в реакции передачи цепи, чем ИБС. Причина этого заключается по-видимому в большей легкости отрыва атома водорода у ИПС по сравнению с ИБС и связано с особенностями влияния структуры молекул на величину энергии связи.

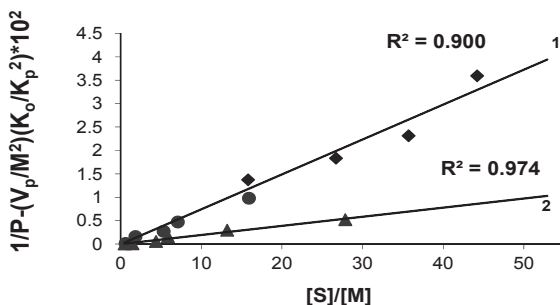


Рис.3.6. Зависимость в координатах уравнения Майо для систем ВК:ИПС (1) и ВК:ИБС (2)

Таким образом, особенностями синтеза ПВК в алифатических спиртах является их влияние на кинетику полимеризации, выражающееся в увеличении приведенной скорости полимеризации ($V_{\text{пол}}/M$) с увеличением степени разбавления. Это вызвано сольватацией в системе мономер - растворитель за счет образования водородных связей между карбонильной группой лактама и гидроксильной группой спирта. Определены константы передачи цепи на ИПС и ИБС, сопоставление которых показало, что ИПС обладает более высокой реакционной способностью в реакции передачи цепи. В связи с этим, применение ИПС для целей синтеза ПВК с невысокой ММ представляется более целесообразным, чем ИБС. Приведенные в данном разделе результаты показали возможность применения алифатических спиртов в качестве среды для радикальной полимеризации ВК с низкой ММ.

Другая группа регуляторов ММ ПВК включает в себя аллильные соединения, которые наряду с передачей цепи способны вступать в сополимеризацию с виниллактомами. Такими веществами являются аллиловый спирт, аллилацетат, аллилпирролидон и др [1, 26]. Вопросы регулирования ММ полимеров виниллактомов рассматривались в основном на примере ВП. Для регулирования ММ ПВК также могут быть успешно использованы аллильные соединения, высокая реакционная способность которых в реакциях передачи цепи рассматривалась в 1 главе. В связи с этим, нами изучена радикальная полимеризация ВК в присутствии аллильных соединений.

Радикальная полимеризация N-винилкапролактама в присутствии аллильных соединений в качестве слабых ингибиторов

Ряд аллильных соединений, таких как АБ, АКЛ, АФЭ, АС и АГЭ были использованы в качестве агентов передачи цепи для синтеза ПВК с невысокими ММ [17, 18, 27]. Исходя из результатов, приведенных в главе 1, можно было ожидать, что наиболее эффективным в данном случае будет использование АБ в качестве регулятора ММ. Большой интерес представляет также АКЛ, структура которого похожа на структуру ВК и вследствие близости химического строения этих мономеров свойства полимеров,

по-видимому, не должны существенно изменяться даже в случае участия АКЛ в построении полимерной цепи.

Синтез полимеров осуществляли в растворе диоксана, в присутствии инициатора ДАК при 60 °С. Аллильные соединения вводили в реакционную смесь в малых количествах (менее 5 мол %). Предварительными экспериментами также было установлено, что названные аллильные соединения не гомополимеризуются в данных условиях. При этом важным являлся вопрос о возможном включении аллильных соединений в состав макромолекул. Отсутствие гомополимеризации аллильных соединений не является доказательством того, что его звеньев не будет в сополимере. Среди исследованных аллильных соединений наименьшими значениями констант передачи цепи обладает АГЭ. Сополимеризация ВК и АГЭ изучена, $r_1 = 2.5$, $r_2 = 0.08$. Исходя из этих данных при максимальном содержании АГЭ 5% его содержание в звеньях сополимера будет около 2 %. Для остальных изучаемых соединений это значение будет не выше, так как константы передачи цепи на них выше, чем на АГЭ. Следовательно, можно было ожидать, что при применении аллильных соединений в качестве регуляторов ММ при их концентрации не выше 5 % по отношению к ВК, содержание аллильных звеньев в макромолекулах не будет превышать 2%.

Величины констант передачи цепи на аллильные соединения определяли по уравнению Багдасаряна (глава 1). Найденные значения C_x для систем ВК/регулятор приведены на рисунке 3.7.

Для оценки реакционной способности ряда аллильных соединений проведены квантово – химические расчеты. Нами была предпринята попытка найти связь между структурой ряда аллильных соединений и константой передачи цепи в радикальной полимеризации. В качестве параметра, отражающего структуру аллильного соединения, была использована энергия диссоциации С-Н связи при атоме углерода, находящемся в α – положении по отношению к двойной связи. Энергия диссоциации связи (ЭДС) рассчитывалась как разница суммы энергий продуктов диссоциации и энергии исходной молекулы с учетом энергии нулевых колебаний (ЭНК) как молекулы аллильного соединения, так и соответствующего ему радикала. На рис.3.7 приведена зависимость логарифмов экспериментально определенных величин констант передачи цепи от ЭДС,

рассчитанной различными квантовохимическими методами. Видно, что зависимость линейна и с увеличением прочности α - СН связи уменьшается константа передачи цепи. В целом, наблюдается хорошая корреляция между экспериментально определенными величинами C_x и энергией диссоциации α - СН связи [28,29].

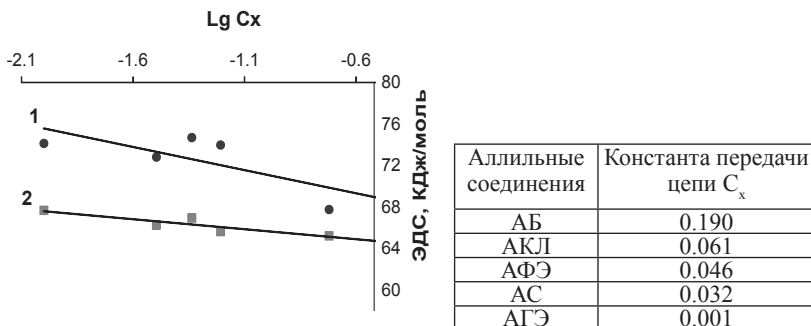


Рис.3.7. Зависимость величин констант передачи цепи от энергии диссоциации α - СН связи. Методы ВЗЛР/ 6-31G* + ЭНК (1), РМЗ (2)

Синтезированные полимеры ВК представляли собой порошки белого цвета, растворимые в воде. Для их характеристики применяли спектральные методы. В ПМР - спектре ПВК (рис.3.8), синтезированного в присутствии аллильных соединений имеется сигнал 4.3 м.д., свидетельствующий о наличии протонов метиленовых групп основной полимерной цепи. Несколько низкие значения химического сдвига можно объяснить соответствующим влиянием атома азота лактамной группы. При 3.27 м.д. проявляется широкий сигнал интегральная интенсивность которого почти вдвое выше. Этот сигнал соответствует протонам метиленовых групп лактамного цикла, находящимся в α - положении по отношению к атому азота. Остальные протоны дают сигналы в области 2.8 - 1.0 м.д. Можно выделить 2.44 м.д. и 1.64 м.д., точную принадлежность которых выявить затруднительно из-за большой ширины сигналов и неоднородности полимерной цепи. Следует особо отметить, что характер спектра не зависит от природы регулятора. Фактически, он представляет собой спектр ПВК, что может свидетельствовать о незначительном включении аллильных звеньев в состав полимерной цепи.

ИК-спектр ПВК, синтезированного в присутствии аллильных соединений, приведен на рис.3.9. Все основные полосы поглоще-

ния, синтезированных нами образцов полимеров соответствуют описаниям спектров, приведенным в литературе [1]. Следует особо подчеркнуть, что в ПМР - и ИК - спектрах не обнаруживаются сигналов, которые могли бы свидетельствовать о наличии аллильных звеньев в основной полимерной цепи. Это связано с тем, что концентрация их в полимере ниже предела чувствительности спектральных методов.

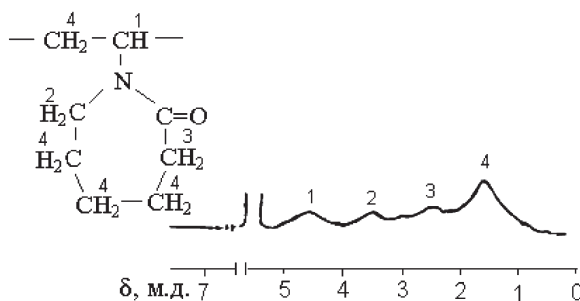


Рис.3.8. ПМР-спектр ПВХ, синтезированного в присутствии аллильных соединений

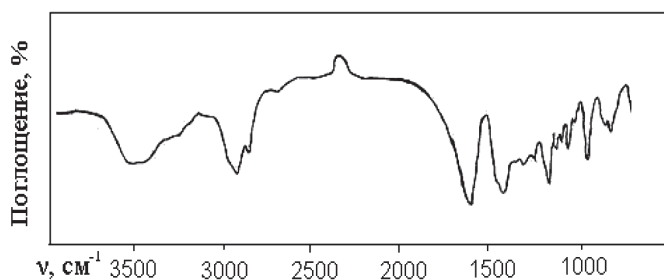


Рис.3.9. ИК-спектр ПВХ, синтезированного в присутствии аллильных соединений. Образец в виде таблетки с KBr

Действительно, из исследуемых аллильных соединений наибольшую склонность к сополимеризации имеет АГЭ, поскольку он обладает наиболее высокой прочностью α - СН связи. Но, как показано выше, даже в этом случае, при максимальном содержании АГЭ в исходной реакционной смеси в пределах 5 мол.%, содержание его в сополимере на начальных степенях превращения будет составлять в среднем, одно звено на 50 звеньев ПВХ.

Для выявления механизма радикальной полимеризации ВК в присутствии аллильных соединений проведены исследования кинетики полимеризации. Опыты проводили дилатометрическим методом. В отсутствие аллильных соединений наблюдается линейная зависимость время - выход, свидетельствующая о квазистационарности системы. Такая же картина наблюдается и для полимеризации ВК в присутствии АКЛ, но скорость полимеризации существенно ниже, что свидетельствует о действии последнего как слабого ингибитора (замедлителя).

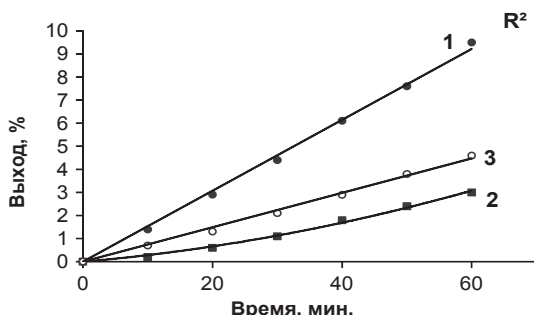


Рис.3.10. Типичные зависимости выхода ПВК от времени синтеза в отсутствие аллильных соединений (1), в присутствии АБ (2), АКЛ (3), 60°C

В присутствии АБ система в начальный период времени находится в нестационарном состоянии, о чем свидетельствует нелинейность зависимости время – выход (рис.3.10).

Известно, что при полимеризации ВП в присутствии аллильных соединений наблюдается снижение скорости полимеризации, что вызвано протеканием ДПЦ на аллильные соединения. Следует отметить, что подобное явление должно наблюдаться в присутствии достаточно активных замедлителей полимеризации [30]. Количественная оценка активности ингибирующей добавки может быть оценена посредством выражения:

$$F = \alpha K_x [X] / K_o^{0.5} V_{ин} \quad 3.6$$

где $[X]$ – концентрация слабого ингибитора (замедлителя), в данном случае АБ или АКЛ, K_x – константа скорости ДПЦ, K_o – константа бимолекулярного обрыва цепей, $V_{ин}$ – скорость иницирования, α – коэффициент, определяемый вероятностью гибели стабилизированных сопряжением аллильных радикалов путем

взаимодействия с макрорадикалом по сравнению с рекомбинацией их между собой. Известно, что при значениях $F > 25$, начальная скорость полимеризации будет равна нулю. В этом случае наблюдается индукционный период полимеризации и процесс начинается после того, как весь ингибитор, находящийся в системе прореагирует с активными радикалами. В случае малых величин F , процесс протекает с постоянной скоростью до глубоких степеней превращения. Именно такая картина наблюдается при полимеризации ВК в присутствии АКЛ. В промежуточном случае, когда величина F имеет значения несколько ниже 25, индукционный период не образуется, но имеет место нестационарность процесса, связанная с расходом замедлителя. Именно такая картина наблюдается в присутствии АБ (рис.3.10). На рис.3.11 показана зависимость коэффициента ингибирования от концентрации АБ и АКЛ в реакционной смеси.

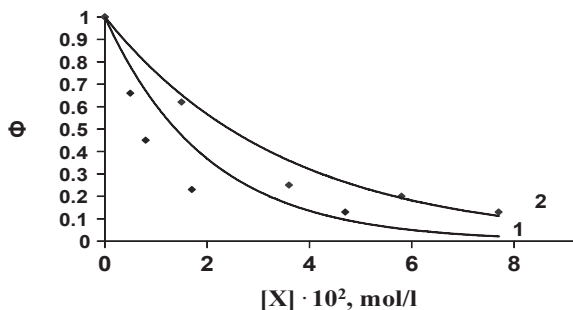


Рис.3.11. Зависимость коэффициента ингибирования (Φ) от концентрации АБ (1) и АКЛ (2) в реакционной смеси

Скорость полимеризации ВК снижается с увеличением концентрации аллильных соединений ($[X]$) в реакционной смеси. Коэффициент ингибирования Φ равен отношению скорости полимеризации в присутствии и в отсутствии аллильных соединений $\Phi = V_{p(x)}/V_{p0}$, где V_{p0} и $V_{p(x)}$ - скорости полимеризации ВК в отсутствии и в присутствии аллильных соединений. Снижение скорости полимеризации при увеличении концентрации аллильных соединений в реакционной смеси вызвано протеканием ДПЦ на АБ и АФЭ. Образующийся в результате ДПЦ аллильный радикал стабилизирован сопряжением и практически не способен продолжать цеп-

ную реакцию. Поэтому, реакция передачи цепи в данном случае эквивалентна мономолекулярному обрыву. Такая реакция должна оказать влияние на кинетику процесса. Особенно показательна в этом случае величина порядка реакции по инициатору, характеризующая механизм реакции передачи цепи. В классической радикальной полимеризации порядок реакции по концентрации инициатора равен 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей. Такая же величина порядка по инициатору зафиксирована нами при полимеризации ВК в отсутствие аллильных соединений. Однако, при добавлении последних в реакционную смесь наблюдается отклонение от классической закономерности, причем с увеличением концентрации АБ и АКЛ в реакционной смеси порядок по инициатору приближается к 1, что характеризует мономолекулярный обрыв по механизму ДПЦ. Известно, что в присутствии добавок, проявляющих ингибирующее действие, величину порядка по инициатору можно рассчитать теоретически, исходя из сопоставления скоростей полимеризации в присутствии и в отсутствие ингибитора, используя известное соотношение:

$$n = 1/(1 + \Phi), \quad 3.7$$

где n - порядок по инициатору [31]. Таким образом, в частности, проверяется кинетическая чистота мономера. На рис 3.12 приведена зависимость порядка по инициатору от концентрации АБ и АКЛ, которая хорошо согласуется с теоретическими расчетами по вышеприведенной формуле.

Очевидно, что подобная зависимость обусловлена тем, что при увеличении концентрации АБ и АКЛ в реакционной смеси закономерно увеличивается доля мономолекулярного обрыва цепи, который характеризуется первым порядком по концентрации инициатора. Обычно, процесс радикальной полимеризации характеризуется следующими величинами кинетических констант [23,32]: константа бимолекулярного обрыва $K_0 = 10^6$ - 10^8 л/моль·с, константа скорости роста цепи $K_p = 10^2$ - 10^4 л/моль·с, концентрация активных радикалов в реакционной смеси $[M\cdot] = 10^{-7}$ - 10^{-9} моль/л. Скорость реакции бимолекулярного обрыва $V_0 = K_0[M\cdot]^2$, тогда как скорость мономолекулярного обрыва по механизму ДПЦ $V_x = K_x[M\cdot][X]$. Константа передачи цепи C_x связана с константой скорости передачи цепи K_x соотношением: $K_x = C_x K_p \beta$, где β - коэффициент характеризующий число оборванных макромолекулярных цепей при

реакции одной молекулы аллильного соединения в нашем случае $\beta \sim 2$ (соответствующие доказательства были приведены в 1 главе). $C_x = 0.19$ (рис.3.7). Приняв вышеизложенное во внимание, понятно, что при таких высоких величинах C_x скорости бимолекулярного обрыва и ДПЦ будут сопоставимы уже при концентрации АБ в реакционной смеси порядка 10^{-3} моль/л. Это подтверждается приведенными выше исследованиями зависимости порядка по инициатору от концентрации аллильных соединений. Таким образом, открывается возможность тонкого регулирования скорости обрыва цепей, а, следовательно, и ММ полимера, путем простого изменения концентрации АБ и АКЛ в реакционной смеси. При увеличении концентрации аллильных соединений обрыв цепи протекает в основном по механизму ДПЦ.

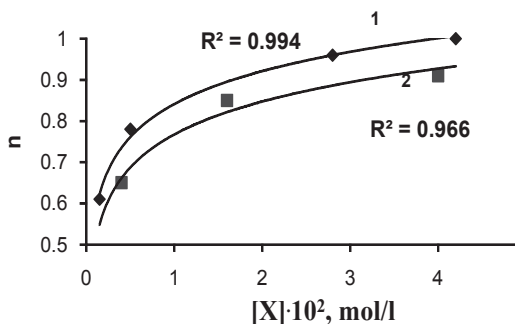


Рис.3.12. Зависимость порядка реакции полимеризации по инициатору от концентрации АБ (1) и АКЛ (2) в реакционной смеси

Увеличение концентрации ВК в реакционной смеси приводит к росту скорости полимеризации. При этом имеет место линейная зависимость $V_{\text{пол}}$ от $[ВК]$ (рис.3.13), что свидетельствует о первом порядке по концентрации мономера.

Исследована температурная зависимость скорости полимеризации ВК в присутствии АБ и АКЛ. В интервале 60-80°C скорость полимеризации увеличивается с ростом температуры и величина суммарной энергии активации составила 61.7 и 60.6 кДж/моль для полимеризации ВК в присутствии АБ и АКЛ соответственно. Следует отметить, что полученные величины практически такие же, как и при полимеризации в алифатических спиртах и несколько выше, чем в работах [16,19].

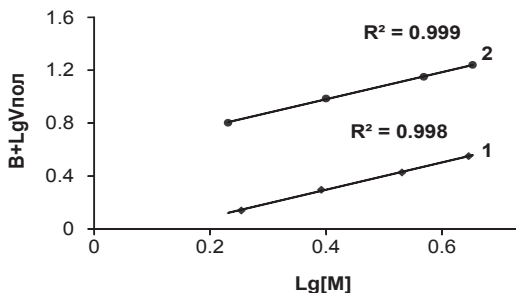


Рис.3.13. Зависимость логарифма скорости полимеризации ВК в присутствии АБ и АКЛ от логарифма концентрации ВК в реакционной смеси. [АБ] = $4.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1), [АКЛ] = $3.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2). $V = 5$ (1), $V = 6$ (2)

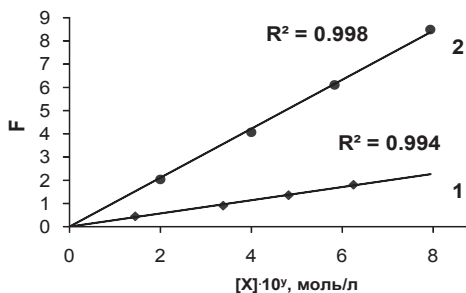
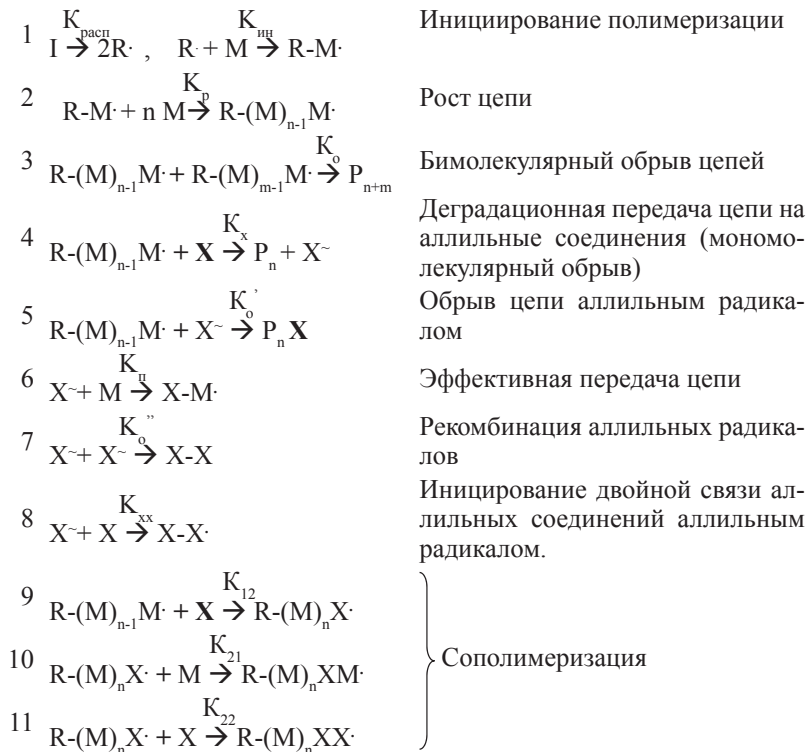


Рис.3.14 Зависимость параметра активности ингибитора F от концентрации АБ (1) и АКЛ (2). $\gamma = 3$ (1), 2 (2). [ВК] = 2.46 моль/л, [ДАК] = $8.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л

На рис.3.14 представлена зависимость F от концентрации АБ и АКЛ в реакционной смеси. Увеличение концентрации последних приводит к линейному росту F, что свидетельствует о подчинении системы уравнению 3.6. Также можно сделать вывод, что АБ проявляет более высокую ингибирующую способность по отношению к радикалам роста цепи, чем АКЛ. Тангенс угла наклона зависимости, который фактически характеризует отношение $\alpha K_x / K_o^{0.5} V_{ин}$ составляет 280 и 105 для АБ и АКЛ соответственно.

Для вывода механизма полимеризации ВК в присутствии АБ и АКЛ необходимо рассмотреть все теоретически возможные реакции, которые могут иметь место в системе. Примем следующие обозначения: I - инициатор, R· - радикал, образующийся в результате распада инициатора. M - ВК, M· - активный радикал роста цепи.

X - аллильное соединение. X[•] - стабилизированный сопряжением аллильный радикал. X⁻ - радикал, образующийся в результате присоединения аллильного соединения к активному центру с раскрытием двойной связи.



Следует отметить, что реакции 8-11 практически не реализуются в нашей системе. Наиболее простым подходом приемлемым для описания кинетики ингибированной полимеризации является решение обратной кинетической задачи в относительных константах, что позволяет сделать выводы о механизме полимеризации [33]. С учетом принципа квазистационарности для концентраций радикалов, для описания кинетики полимеризации в присутствии слабых ингибиторов можно применить уравнение Кайса:

$$\gamma X/H(1+H/\theta^2)^{0.5} = X/H[1+(1+H/\theta^2)^{0.5}]1/\alpha_0 - A, \quad 3.8$$

где $H = (1-\Phi^2)/\Phi^2$; $A = K_n K_0 M / \alpha_0 K_0' K_x$; $\theta^2 = (K_0')^2 / K_0 K_0''$; α_0 - ко-

эффицент, показывающий число погибших макрорадикалов при одном акте взаимодействия с аллильным соединением. γ - коэффициент пропорциональности, характеризующий степень отклонения функции 3.6 от линейной зависимости. В нашем случае $\gamma = 1$. Производили подбор такого значения θ^2 , при котором имела место линейная зависимость в координатах уравнения Кайса (рис.3.15).

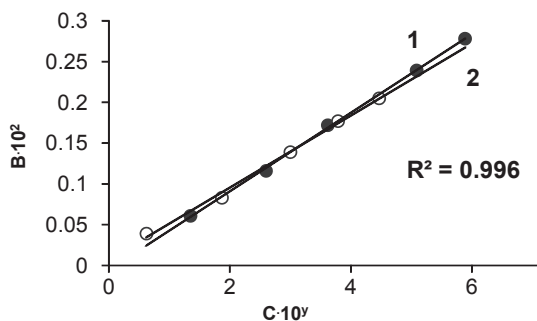


Рис.3.15. Зависимость в координатах уравнения Кайса для полимеризации ВК в присутствии АБ (1) и АКЛ (2). $V = X/N(1+N / \theta^2)^{0.5}$, $C = X/N[1+(1+ N / \theta^2)^{0.5}]$, $y = 3(1)$, $y=2(2)$

Линейная зависимость наблюдается при $\infty > \theta^2 > 1.36$. Точное значение ее рассчитать не представляется возможным. Можно говорить о ее допустимом нижнем пределе. Однако, детальный анализ кинетики полимеризации в присутствии слабых ингибиторов [34, 35] показывает, что реально величина θ^2 должна находиться в пределах 10^2 - 10^3 . Это следует из того, что константы скоростей реакций аллильных радикалов друг с другом K_o'' или с макрорадикалом K_o' имеют порядок 10^{10} л/моль \times с, а константа бимолекулярного обрыва 10^7 - 10^8 л/моль \times с. На глубоких степенях превращения, диффузионные ограничения приводят к снижению K_o , тогда как величины остальных констант меняются не так заметно. Это соответственно приводит к увеличению θ^2 . Линейная зависимость в координатах уравнения Кайса также свидетельствует о том, что радикальная полимеризация ВК в присутствии АБ и АКЛ подчиняется общим закономерностям кинетики радикальной полимеризации в присутствии слабых ингибиторов. Можно также сделать вывод, что сополимеризация не оказывает существенного влияния

на процесс. Исходя из зависимости 3.15, рассчитаны следующие значения: $1/\alpha_0 = 0.56$ и 0.5 для АБ и АКЛ соответственно, $A = 10^{-4}$ и $0.5 \cdot 10^{-4}$ для АБ и АКЛ. Используя эти значения можно определить вероятность регенерации полимерной цепи аллильным радикалом по реакции 6 (q) и вероятность обрыва полимерной цепи аллильным радикалом по реакции 5 по сравнению с их рекомбинацией между собой (реакция 7) (λ_x) из следующих зависимостей:

$$q = 0.5NA \alpha_0/X \quad ; \quad \alpha_0 = (1-q)(1+\lambda_x) \quad 3.9$$

Величины q и λ_x приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Кинетические характеристики полимеризации ВК в присутствии АБ и АКЛ

$[X] \cdot 10^2$, моль/л	Φ	Φ^2	Н	q	λ_x
АБ					
0.15	0.81	0.658	0.52	0.038	0.84
0.35	0.65	0.421	1.37	0.035	0.86
0.50	0.52	0.269	2.71	0.048	0.88
0.65	0.41	0.164	5.09	0.069	0.92
0.85	0.27	0.076	12.14	0.129	1.00
АКЛ					
2.0	0.29	0.087	10.91	0.026	0.97
4.0	0.23	0.053	17.86	0.021	0.96
6.0	0.16	0.025	39.00	0.031	0.98
8.0	0.11	0.012	82.30	0.049	1.00
10.0	0.07	0.005	203.0	0.097	1.00

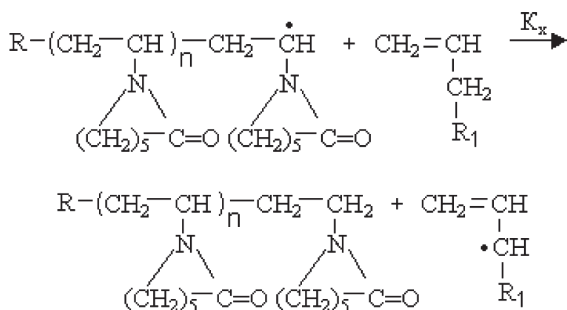
Как видно из приведенных результатов, величина q во всех случаях очень мала. Это значит, что реакция 6 практически отсутствует. В то же время, величина λ_x близкая к 1 свидетельствует о том, что предпочтительной реакцией аллильных радикалов является их взаимодействие с макрорадикалом по реакции 5. На основании приведенных данных можно рассчитать параметр β , характеризующий число образовавшихся полимерных молекул при взаимодействии одной молекулы аллильного соединения.

$$\beta = 1 + (1-q) \lambda_x \quad 3.10$$

Для АБ $\beta = 1.84$, для АКЛ $\beta = 1.91$. Такие результаты подтверждают правильность сделанных в главе 1 рассуждений о том, что в присутствии аллильных соединений β должна быть близка к 2. То есть одна макромолекула образуется в результате взаимодейст-

вия макрорадикала с молекулой аллильного соединения, а вторая при взаимодействии макрорадикала с аллильным радикалом. Совокупность проведенных кинетических исследований и решение обратной кинетической задачи по модели Кайса позволяет сделать выводы о механизме полимеризации ВК в присутствии аллильных соединений. Стадии инициирования и роста цепи соответствуют классическим закономерностям радикальной полимеризации.

Механизм обрыва цепи зависит от концентрации АБ и АКЛ. Фактически в системе протекают 2 конкурирующие реакции обрыва – обычный бимолекулярный за счет рекомбинации макрорадикалов и мономолекулярный, протекающий по механизму ДПЦ. Как было показано выше, скорости этих реакций сопоставимы при низких концентрациях АБ и АКЛ, причем доля ДПЦ растет с увеличением концентрации аллильных соединений и при их концентрации выше 10^{-2} моль/л, обрыв цепи в основном протекает по механизму ДПЦ. Внешне это выражается в увеличении порядка реакции по инициатору от 0.5 до 1, что свидетельствует о мономолекулярном обрыве:



Образовавшийся в результате передачи цепи аллильный радикал стабилизирован сопряжением, поэтому малоактивен. Причем, как было показано в главе 1, у АКЛ в сопряжении практически участвуют только атомы углерода аллильной группы, тогда как у радикала АБ в сопряжении фактически участвует вся молекула, включая бензойное кольцо. Низкая активность образующихся аллильных радикалов обуславливает невозможность инициирования ими процесса полимеризации за счет взаимодействия с двойной связью ВК. Как показывает решение обратной кинетической задачи, наиболее вероятным представляется взаимодействие аллиль-

ных радикалов с макрорадикалом, что приводит к его гибели и образованию еще одной макромолекулы.

Таким образом, показано, что в присутствии аллильных соединений можно эффективно влиять на кинетику радикальной полимеризации ВК и регулировать ММ полимера.

Практический интерес представляет проведение полимеризации до глубоких степеней превращения. При низких степенях полимеризации часто возникает ситуация, когда наблюдается более быстрое снижение концентрации инициатора по сравнению с концентрацией мономера. В этом случае, перспективу имеет проведение полимеризации при условии постепенного дозированного введения инициатора в реакционную смесь. Эксперименты проводили в колбе, снабженной механической мешалкой в токе азота. На протяжении времени синтеза производили отбор и переосаждение реакционной смеси с целью определения выхода и ММ полимера. Добавление инициатора в реакционную смесь производили через каждые 8 часов синтеза в количестве 50 % от исходной концентрации инициатора. В таких условиях гель эффект оказывается слабо выраженным, что обусловлено наличием аллильных соединений, благодаря которым обрыв цепи протекает по мономолекулярному механизму, который не лимитируется диффузией [36].

Сопоставление приведенных выше результатов с приведенной выше полимеризацией ВК в присутствии алифатических спиртов показывает, что оба подхода позволяют получать ПВК с низкими ММ, хотя механизмы регулирования в обоих случаях принципиально различные. В случае использования аллилбензола и аллилкапролактама, основной реакцией, ограничивающей ММ ПВК является деградационная передача цепи, особенностью которой является то, что образующийся в результате передачи цепи аллильный радикал стабилизирован сопряжением, вследствие чего малоактивен и практически не способен реагировать с двойной связью мономера. Такая передача цепи, по существу, эквивалентна мономолекулярному обрыву. При полимеризации ВК в ИПС имеет место обыкновенная передача цепи и бимолекулярный обрыв. Для аллилбензола и аллилкапролактама характерны значительно более высокие константы передачи цепи (0.19 и 0.062 для систем ВК: аллилбензол и ВК: аллилкапролактама соответственно). Эффективность ИПС как регулятора существенно ниже. С

этой точки зрения он не имеет преимуществ по сравнению с аллильными соединениями. Если для эффективного регулирования ММ ПВК в присутствии АБ были достаточны добавки его в систему в концентрациях, сопоставимых с концентрацией инициатора, то в присутствии ИПС ПВК с низкой ММ может быть получен только в разбавленных растворах мономера в растворителе. С другой стороны, необходимо отметить, что ИПС может быть легко удален из реакционной смеси по окончании полимеризации путем простого испарения, а для регуляторов аллильного типа удаление непрореагировавшего соединения из реакционной смеси является сложной задачей. Также следует отметить, что проводя полимеризацию ВК в ИПС можно синтезировать олигомеры ВК с концевыми гидроксильными группами, которые могут быть использованы для дальнейшей химической модификации макромолекул.

Приведенные результаты показали возможность получения ПВК с невысокой ММ с использованием в качестве инструмента регулирования ММ реакций слабого ингибирования. Это позволяет поводить целенаправленный синтез полимеров с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками для конкретных прикладных целей. В связи с этим, далее будет показана возможность применения реакций слабого ингибирования в присутствии аллильных соединений для регулирования полимеризации полимеров класса акрилатов, которые кардинально отличаются по реакционной способности от поли- N - виниламидов.

Список литературы к главе 3

1. Кирш Ю.Э. Поливинилпирролидоны и другие поли N-виниламиды. М.: Наука. 1998.- 251 с.
2. Repp W., Herrle K., Fikentscher H. Пат. 922378 (Германия). Verfahren zur herstellung von polymerizations producten aus N - vinylactamen. – 1955
3. Карапутадзе Т.М., Шумский В.И., Скурлатов Ю.И., Кирш Ю.Э. Радикальная полимеризация N-винилпирролидона в присутствии перекиси водорода в различных растворителях. // Высокомолек. соед. - сер.Б. -1984. - Т.24. №4. - С.305-309.
4. Гулис И.М., Евдокименко В.М., Кирш Ю.Э., Лапковский

М.А. // Побочные реакции при синтезе поли N - винилпирролидона и термической обработке его водных растворов// Хим. Фарм. Журнал. - 1991. - №9. - С. 82-85.

5. Ибрагимов К.С. Синтез и исследование полимеризации N - винилкапролактама и его сополимеризация с ионогенными мономерами./ Дисс. Канд. хим. Наук.- Ташкент.- 1988.- С.113.

6. Ильясова Д.Д., Ибрагимов К.С. Некоторые аспекты синтеза и полимеризации N - винилкапролактама/ в сб. OzR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti tashkil etilganing 20 yilligiga bagishlangan. Toshkent - 2001. С. 45-51.

7. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Ленинград, Химия, 1988. - 248 с.

8. Семчиков Ю. Д. Современная интерпретация схемы Q-e.// Высокомолек. соед. А. -1990. - 32, № 2. - С. 243 – 252.

9. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: АСАДЕМА. 2003.

10. Сб. Синтез, свойства и применение полимеров на основе N - виниллактамов. 1990. - Ташкент.: ФАН.- 1990.-

11. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971. 616 с.

12. Greenly R. An expanded listing of revised Q and e values// J. Macromolec. Sci. Chemistry. 1980. Vol. A14. N 4. P. 427-443.

13. Filimonova Y., Ovdenco V., Kolendo A., Kronikovskiy O. Quantum- chemical investigation of correlation between the polar factor e and the charge on β -carbon atom of the vinyl group in substituted styrenes// Вестник Киевского национального университета им. Т. Шевченко. 2015. С.76-80.

14. A.A. Toropov, V.O. Kudyshkin, N.L. Voropaeva, I.N. Ruban, S.Sh. Rashidova. J Struct Chem, 45 (2004), pp. 945–950.

15. Калугин Д.И., Талызенков Ю.А., Лачинов М.Б. Радикальная полимеризация N – винилкапролактама в бензольных растворах в широком интервале конверсий.// Высокомолек. Соедин. А. 2008. Т.50. №11. С1-7.

16. Simone F. Medeiros, Jayne C.S. Barboza, Maria I. Re, Renaldo Giudici, Amilton M. Santos. Solution Polymerization of N-Vinylcaprolactam in 1,4 dioxane. Kinetic Dependence on Temperature, monomer, and Initiato Concentrations. // J. Applied polym. Sci. 2010. Vol. 118. N1. P. 229-240.

17. Kudyshkin V.O., Mukhitdinova N.A. Control of the molecular

weight of polyvinyl caprolactame.// Russian J. of Applied Chemistry 1999. P. 1846

18. Kudyshkin V.O., Bozorov N.I., Sidorenko O.E., Ruban I.N., Voropaeva N.L., Kogan G., Rashidova S.Sh. Radical polymerization of N-vinylcaprolactame in the presence of chain transfer agents// Chem. Papers 2004. Vol.58. N4. P. 286-291

19. Simone F Medeiros, Jayne C.S. Barboza, Renaldo Giudici, Amilton M. Santos. Thermally-sensitive and Biocompatible Poly (N-vinylcaprolactam): A Kinetic Study of free Radical polymerization in ethanol // J. Macromolc. Sci. Part A: Pure and Applied chemistry. 2013. Vol. 50. P. 763-773.

20. Кудышкин В.О., Абдурахманова Т.Р., Бозоров Н.И. и др. Радиальная полимеризация N-винилкапролактама в изопропанолe // Журн. прикл. химии. 2002.- Т.75, №9.- С. 1497-1499.

21. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 254 с.

22. Карапутадзе Т.М., Шумский В.И., Кирш Ю.Э. Влияние природы растворителей на радикальную полимеризацию N-винилпирролидона. // Высокомолек. Соедин. 1978. Т.20А. № 8. С. 1854 - 1859.

23. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир. 1974. 614 с.

24. Мирходжаев М.С., Исмаилов И.И., Рафиков А.С. Сополимеризация N-винилкапролактама с акриловой кислотой под действием иницирующей системы мономер инициатор при умеренных температурах. Узб. хим. журн. 1992. №3-4. С.71-74.

25. Булакова С.А., Семчиков Ю.Д., Мазанова Л.М., Семенов В.В. Органогидриддисиланы – новый класс агентов передачи цепи в свободнорадикальной полимеризации// Высокомолек. Соедин. Б. 1998. Т.40. №1. С.87

26. Кирш Ю.Э. N - виниламиды: физико - химические свойства и особенности радикальной полимеризации.// Высокомолек. Соедин.- 1993.- Т.35Б.- №2.- С.98-114.

27. Заявка 19702476 Германия. Blankenburg Rainer, Neubcker Karin. Способ получения N-винилкапролактама. // - 1998. РЖ.Хим. - 1999. 20С 382П.

28. Сидоренко О.Е., Шестаков А.С., Кудышкин В.О. Квантовохимическое исследование аллильных соединений как агентов передачи цепи в радикальной полимеризации\ Тез. докл. VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конден-

сированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2012». Воронеж. С. 465-466.

29. Сидоренко О.Е., Шестаков А.С., Кудышкин В.О. Корреляционное уравнение связи между константой передачи цепи и энергией диссоциации α -СН связи для некоторых аллильных соединений. \ Тез. докл. VI Всероссийской Каргинской конференции. М.: 2014. С.707

30. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука.- 1974.-243 с.

31. Энциклопедия полимеров. - 1977.- Т. 3. М.: Советская энциклопедия С.446-456.

32. Кудышкин В.О., Шадрин И.Ф., Мухитдинова Н.А. Кинетическая модель ингибированных радикально - цепных реакций// Журн. Физ. Химии, 1999. №5. С.816-819.

33. Смирнов Б.Р., Карапетян З.А. Основные уравнения и номограммы для решения обратной кинетической задачи при ингибированной радикальной полимеризации//Сборник трудов «Карбоцепные полимеры» Москва.: Наука.- 1977.- С.10-18.

34. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 298 с.

35. Кудышкин В.О. Радикальная (со)полимеризация в системах, осложненных слабым ингибированием и передачей цепи. Дисс. Докт. Хим. Наук. Ташкент 2007

36. В.О. Кудышкин, Т.Р. Абдурахманова Способ получения полимеров N – виниллактамов// Даствлабки патент № IDR04467 МКИ F 26/06 Узбекистан 2000.

Глава 4

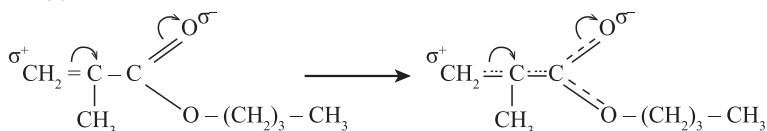
Радикальная полимеризация н-бутилметакрилата в присутствии аллильных соединений

Полимеры БМА обладают комплексом полезных свойств и широко используются в технике, а в отдельных случаях и в медицине [1]. Важной областью практического применения ПБМА является его использование в качестве покрытий в реставрационной и археологической практике. Синтетические и модифицированные природные полимеры, а также реакционноспособные олигомерные и мономерные соединения применяют для реставрации произведений искусства. Растворы используют в качестве клеев, лаков, образующих поверхностные защитные покрытия для укрепления ослабленных памятников из пористых материалов. Наряду с некоторыми олигомерами они являются связующими композиций, рекомендованных для изготовления мастик и формовки утраченных фрагментов [2]. В ряде случаев, при практическом применении ПБМА в лакокрасочных композициях, при формировании полимер – полимерных- смесей, для применения в реставрации имеет значение молекулярная масса полимера. Поэтому, использование подходов, связанных с регулированием молекулярных характеристик ПБМА в радикальной полимеризации представляет интерес в плане получения полимеров для практических целей.

Как было показано выше, аллильные соединения могут быть использованы для регулирования полимеризации мономеров, образующих при полимеризации высокоактивный радикал. Примером таких мономеров являются поливиниламиды, в частности, поливинилкапролактан, кинетика радикальной полимеризации которого была показана в предыдущей главе. В то же время, до настоящего времени почти отсутствовали сведения о кинетике радикальной полимеризации активных мономеров в присутствии

аллильных соединений. Представлял интерес ответ на вопрос, могут ли такие соединения быть использованы для эффективного регулирования полимеризации активных мономеров. В данной главе показаны исследования радикальной полимеризации БМА в присутствии АБ и АФЭ.

БМА относится к активным мономерам, поскольку имеет в своем составе $\pi - \pi$ сопряжение, повышающее реакционную способность двойной связи.



В молекуле БМА эффективность перекрывания sp^2 -гибридизованных углеродных атомов $C=C$ группы и sp^3 -гибридизованного атома кислорода близки между собой. Поскольку атом кислорода более электроотрицателен чем атом углерода, электронное облако смещается в сторону кислорода и молекуле БМА энергетически выгодно принять указанную гибридную структуру. При этом все атомы ненасыщенных групп должны лежать в одной плоскости, а за счет делокализации электронов длины связей и длины связей в сложной эфирной группе должны быть близки между собой.

Были проведены квантово-химические расчеты бутилметакрилата, на основе полуэмпирических методов (PM3, AM1, CNDO) в пакете NucleChem 8.0. Рассчитаны длины $C=O$ и $C - O$ связей эфирной группы (табл.4.1).

Таблица 4.1

Длины связей $C=O$ и $C - O$ эфирной группы БМА, Å

Наименование	CNDO	AM1	PM3	Среднее значение
$C=O$, Å	1,316	1,234	1,215	1,255
$C - O$, Å	1,376	1,368	1,366	1,370

Как видно из приведенных данных, средние значения длин связей в сложной эфирной группе действительно близки между собой, что подтверждает образование гибридной структуры приведенной на схеме. Также были рассчитаны формы ВЗМО которые показывают наличие сопряжения в молекуле БМА. Причем сопряжение не распространяется на бутильную группу мономера (рис.4.1).

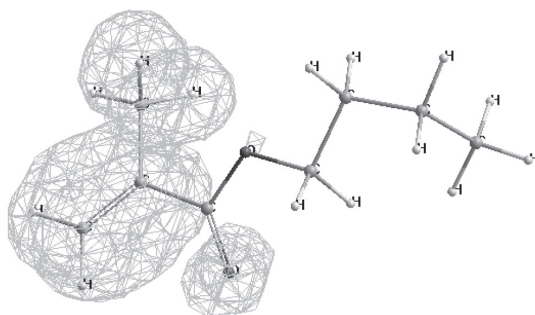


Рис.4.1. Формы молекулярных орбиталей ВЗМО для БМА рассчитанные методом PM3

С увеличением энергии сопряжения в мономере, возрастает его активность в реакциях присоединения к радикалам вследствие резонансной стабилизации переходного состояния. По этой же причине, увеличивается стабильность образующихся радикалов. Чем более активен мономер, тем менее активен образующийся из него радикал и наоборот. При этом сопряжение с заместителем снижает активность радикала более значительно, чем повышает активность мономера. В связи с этим, более активный мономер, часто полимеризуется с меньшей скоростью, чем неактивный. В табл.4.2 приведены данные по величинам $K_p/K_o^{0.5}$, взятые из главы 1 и из литературных данных [3]

Таблица 4.2

Зависимость $K_p/K_o^{0.5}$ от параметров реакционной способности мономеров

Мономер	Q	e	$K_p/K_o^{0.5}$	
			50 °С (Глава 1)	60 °С [3]
ВП	0.088	-1.62	0.132	0.395 (0.43)
ВК	0.14	-1.18	0.064	-
МА	0.45	0.64	0.219 (0.40-0.63) [3]	0.61
БМА	0.82	0.28	0.031	0.14-0.20
СТ	1.0	-0.8	0.030	-

Как видно из табл.4.2 для исследованных мономеров наблюдается снижение $K_p/K_o^{0.5}$ с увеличением фактора резонансной стабилизации. Исключение составляет МА.

Тепловой эффект полимеризации БМА составляет 56 – 60 кДж/моль. Такие достаточно высокие значения теплового эффекта с учетом того, что для полимеризации большинства виниловых мономеров величина ΔS^0 составляет – 100–120 Дж/К·моль, свидетельствуют о том, что термодинамический запрет полимеризации находится далеко за пределами температур при которых проводится синтез.

Кинетику полимеризации БМА в присутствии аллильных соединений изучали dilatометрическим методом в растворе диоксана. Исследована зависимость скорости полимеризации от концентрации АБ и АФЭ. На рис.4.2 (а и б) приведены кинетические зависимости время – выход при полимеризации БМА в присутствии АБ и АФЭ. Зависимости имеют прямолинейный вид. Это свидетельствует о том, что полимеризация протекает в квазистационарном режиме, при котором имеет место равенство скоростей инициирования и обрыва цепей. Видно, что выход полимера существенно снижается с увеличением доли аллильных соединений в реакционной смеси. Это характерно как при полимеризации БМА в присутствии АБ, так и АФЭ. При этом не наблюдается наличия начального нестационарного участка кинетики полимеризации, который имел место при полимеризации ВК в присутствии аллильных соединений (Глава 3, рис. 3.10). Отсутствие начального нестационарного участка может свидетельствовать о том, что в присутствии АБ замедляющий эффект менее ярко выражен при полимеризации БМА, чем при полимеризации ВК.

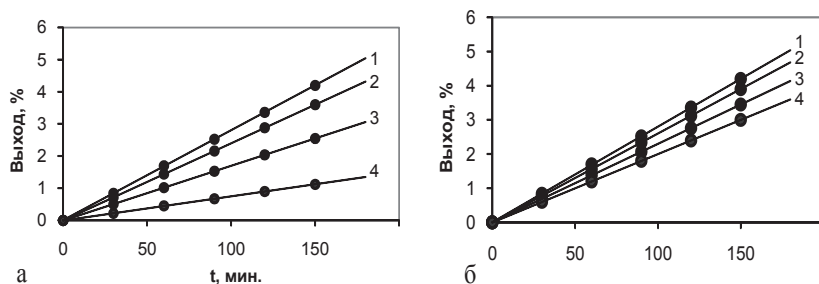


Рис.4.2. Зависимость выхода полибутилметакрилата от времени синтеза при различных концентрациях АБ (а) и АФЭ (б) в реакционной смеси. [АБ], моль/л=0 (1), 0.027 (2), 0.045 (3), 0.062 (4). [АФЭ], моль/л = 0 (1), 0.026 (2), 0.043 (3), 0.061 (4). [ДАК]= 10^{-2} моль/л. T=50°C. [БМА]=3,7 моль/л

Обычно начальная нестационарная кинетика проявляется при достаточно высоких константах слабого ингибирования. Поэтому отсутствие нестационарности в данном случае свидетельствует о том, что эффект слабого ингибирования при полимеризации БМА в присутствии АБ и АФЭ выражен слабее, чем при полимеризации ВК в присутствии этих же соединений. Из полученных зависимостей рассчитаны скорости полимеризации (рис.4.3).

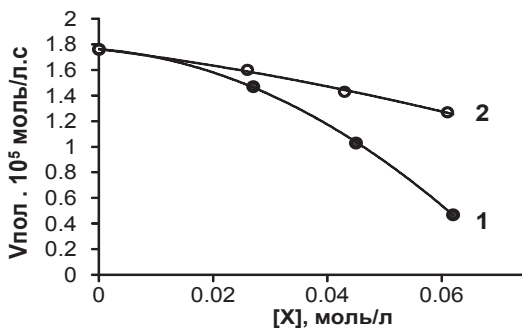


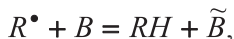
Рис.4.3. Зависимость скорости полимеризации БМА от концентрации АБ (1) и АФЭ (2) в реакционной смеси. $[ДАК]=10^{-2}$ моль/л. $T=50$ °С. $[БМА]=3.7$ моль/л

Видно, что как в присутствии АБ, так и в присутствии АФЭ наблюдается уменьшение скорости полимеризации с ростом концентрации АБ и АФЭ в реакционной смеси. Это свидетельствует о том, что названные соединения проявляют эффект замедлителей или слабых ингибиторов в радикальной полимеризации. В то же время, снижение скорости полимеризации не такое значительное, как наблюдалось при полимеризации ВК в присутствии АБ и АФЭ [4]. По-видимому, замедляющий эффект менее ярко выражен при полимеризации БМА. Также следует отметить, что АБ более эффективно снижает скорость полимеризации по сравнению с АФЭ. Это же наблюдалось и в случае полимеризации других мономеров винилового ряда, различающихся по своей активности и полярности (Глава 1).

Характеристическая вязкость синтезированных полимеров была определена в 2-бутаноне при 30 °С. Для расчета ММ было применено уравнение Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta]=1.15 \cdot 10^{-5} M^{0.89}$ [5]. Данное уравнение связывает характеристическую вязкость ПБМА со среднечисловой ММ. Поскольку уравнение было выведено для

фракционированных образцов полимеров, то проводили пересчет константы K с учетом Γ -функции распределения по процедуре, описанной в [6]. С учетом поправки уравнение имеет следующий вид: $[\eta]=2.08 \cdot 10^{-5} M^{0.89}$.

Зависимость ММ ПБМА от концентрации АБ и АФЭ в реакционной смеси приведена на рис. 4.4. Видно, что как АБ, так и АФЭ снижают ММ синтезированных полимеров. Однако это снижение не такое эффективное, как наблюдалось в случае полимеризации виниламидов [7]. Приведенные результаты свидетельствуют, что при полимеризации БМА в присутствии АБ и АФЭ также как и в случае других мономеров имеет место деградационная передача цепи на аллильные соединения с образованием малоактивного аллильного радикала:



где R^{\bullet} - радикал роста цепи, B - АБ или АФЭ, \tilde{B} - стабилизированный сопряжением аллильный радикал.

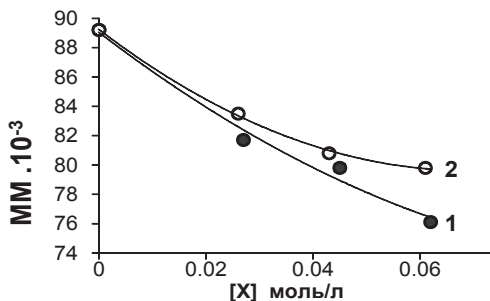


Рис. 4.4. Зависимость ММ ПБМА от концентрации АБ (1) и АФЭ (2) в реакционной смеси. $T=50^{\circ}C$

В главе 1 было показано, что более высокая активность АБ по сравнению с другими аллильными соединениями вызвана тем, что в случае передачи цепи на АБ образуется радикал, электрон которого делокализован по всей молекуле, включая бензольное кольцо. А в случае АФЭ в сопряжении участвуют только атомы углерода аллильной группы. Этот вывод был подтвержден применением квантовохимических расчетов молекул.

При изучении радикальной полимеризации в условиях слабого ингибирования следует ожидать определенных изменений в кин-

тике полимеризации. Особенно показательна в этом случае величина порядка по инициатору. В присутствии агентов, проявляющих ингибирующее действие, скорость и степень полимеризации заметно снижаются, а порядок реакции по инициатору выше 0.5. Подобный эффект отмечается при гомополимеризации аллиловых соединений, когда порядок по инициатору стремится к 1 [8].

С целью определения величины порядка реакции по инициатору изучена зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора [9]. Для сопоставления проведены аналогичные исследования полимеризации БМА в отсутствие аллильных соединений (рис.4.5). Скорость полимеризации увеличивается с ростом концентрации инициатора в реакционной смеси. В отсутствие АБ наблюдается порядок реакции по инициатору близкий к 0.5 (0.54).

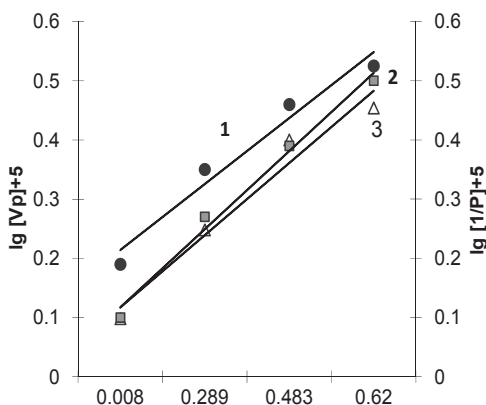


Рис.4.5. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации БМА(1, 2) и $\lg 1/P$ ПБМА (3) от концентрации инициатора. $[БМА]=0.63$ моль/л, растворитель-бензол, $T=70$ °С, $[АБ]=0$ (1), $[АБ]=0.076$ моль/л (2)

Такой порядок получается как при расчете тангенса угла наклона логарифмической зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора (линия 1), так и при логарифмической зависимости обратной степени полимеризации ($1/P$) от концентрации инициатора. Эти результаты свидетельствуют, что полимеризация БМА в отсутствие АБ протекает по классическому механизму радикальной полимеризации, сопровождающемся бимолекулярным обрывом цепей. При добавлении АБ в реакционную смесь, наблюдается увеличение порядка по инициатору до 0.81, что

свидетельствует о том, что помимо бимолекулярного механизма, ограничение длины макрорадикалов протекает за счет реакции деградационной передачи цепи (ДПЦ) на АБ, которая по существу является мономолекулярным обрывом. Если все кинетические цепи обрываются по мономолекулярному механизму, то величина порядка по инициатору должна быть равна 1 (см. главу 1). Экспериментальная величина порядка по инициатору 0.81 свидетельствует о том, что в системе протекают 2 конкурирующих процесса ограничения длины полимерной цепи – обычный бимолекулярный обрыв за счет рекомбинации или диспропорционирования макро-радикалов и ДПЦ. Похожие экспериментальные данные – увеличение порядка по инициатору в присутствии аллильных соединений - получены ранее при исследовании радикальной полимеризации N-винилкапролактама в присутствии АБ и аллилкапролактама (Глава 3, рис.3.12) [7]. Таким образом, величина порядка по инициатору больше 0.5 свидетельствует о том, что аллильное соединение проявляет свойства замедлителя или слабого ингибитора.

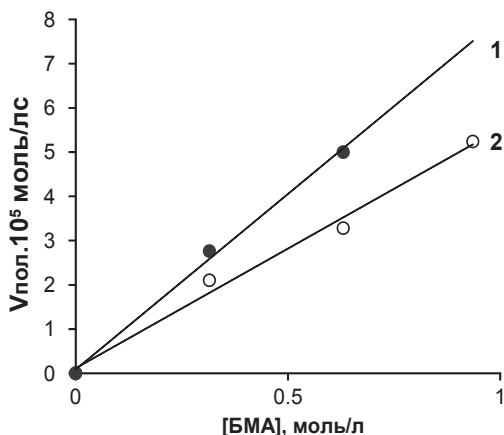


Рис.4.6. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера в отсутствии [АБ]=0 моль/л (1), при концентрации [АБ]=0.076 моль/л (2). Растворитель диоксан

При постоянной начальной концентрации инициатора скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации мономера в реакционной смеси. Причем зависимость линейна (рис.4.6). Причем

линейный характер зависимости не меняется при добавлении АБ в реакционную смесь. Полимеризация в этом случае протекает при более низкой скорости, но величина порядка по мономеру не изменяется.

С увеличением температуры от 333 до 353 К возрастает скорость полимеризации. Расчет энергии активации проводили на основании зависимости логарифма скорости полимеризации от обратной температуры (рис.4.7).

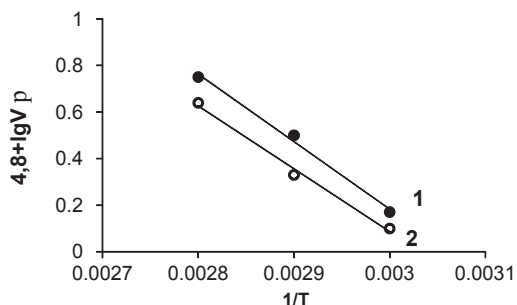


Рис.4.7. Зависимость логарифма скорости полимеризации БМА от обратной температуры [АБ]=0 (1), [АБ]=0.076 моль/л (2).

Таблица 4.3

Кинетика полимеризации БМА в присутствии аллилбензола при различных температурах. [БМА]=3.7 моль/л, [I]=10⁻² моль/л

Температура, °С	АБ: моль/л	C _x	Скорость реакций, моль/л×с		K _p K _o ^{-0.5}	[η], Дл/Г	ММ ×10 ⁻³
			V _{ин} ×10 ⁸	V _{пол} ×10 ⁵			
50 °С	0	0.073	2.42	1.76	0.031	0.53	89.2
	0.027			1.47		0.49	81.7
	0.045			1.03		0.48	79.8
	0.062			0.47		0.46	76.1
60 °С	0	0.068	10.1	7.57	0.0644	0.26	40.1
	0.027			7.40		0.25	38.4
	0.045			7.32		0.18	26.5
	0.062			6.71		0.24	36.7
70 °С	0	0.043	11.6	13.1	0.104	0.23	35.0
	0.027			12.7		0.22	33.2
	0.045			12.3		0.21	31.6
	0.062			6.6		0.205	30.7

Суммарная энергия активации, составляет 63.5 кДж/моль и 60 кДж/моль в отсутствии и присутствии АБ соответственно. Такие значения являются обычными для радикальной полимеризации в присутствии инициатора ДАК. Присутствие АБ в реакционной смеси не оказывает существенного влияния на суммарную энергию активации при полимеризации БМА.

На рис.4.8 приведена зависимость логарифма $K_p/K_0^{0.5}$ от обратной температуры. Величина $K_p/K_0^{0.5}$ увеличивается с ростом температуры. Расчет величины $E_p - 1/2E_0$ был произведен по уравнению Аррениуса. $E_p - 1/2E_0 = 27$ кДж/моль. Известно, что для большинства известных мономеров винилового ряда величины E_p находятся в пределах 20.9–41.8 кДж/моль, а E_0 в пределах 8.4–20.9 кДж/моль. С этой точки зрения, полученные значения $E_p - 1/2E_0$ соответствуют общим закономерностям радикальной полимеризации [10].

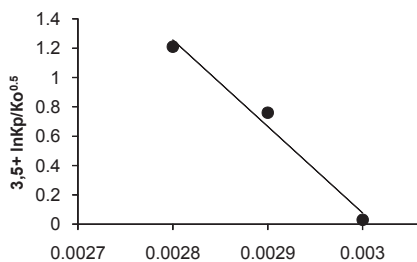


Рис.4.8. Зависимость логарифма отношения элементарных констант роста и обрыва цепей от обратной температуры

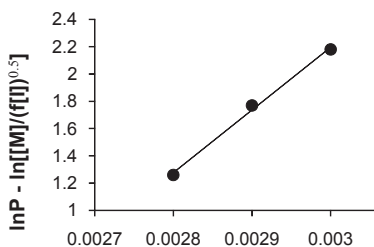


Рис.4.9. Зависимость $\ln P_n - \ln([M]/(f[I])^{0.5})$ от $1/T$ при полимеризации БМА в отсутствие агентов передачи цепи

Влияние температуры на степень полимеризации БМА, синтезированного в отсутствие агента передачи цепи рассматривали с учетом известного уравнения [10]:

$$\ln P_n = \ln[A_p/A_t A_o^{0.5}] + \ln([M]/(f[I])^{0.5}) - E_{pn}/RT$$

Первое слагаемое в правой части уравнения символизирует частотный фактор. $[M]$ и $[I]$ – концентрации мономера и инициатора, f – эффективность инициирования, E_{pn} – энергия активации образования полимера со степенью полимеризации P_n . Исходя из экспериментальных данных, степень полимеризации в отсутствие агентов передачи цепи уменьшается с увеличением температуры.

Величина E_{pn} , определенная исходя из тангенса угла наклона зависимости рис.4.9 по приведенному выше уравнению составила -38.2 кДж/моль. Отрицательная величина свидетельствует о том, что ММ полимера снижается с увеличением температуры. Такие закономерности наблюдаются для большинства виниловых мономеров и свидетельствуют о том, что в отсутствие агента передачи цепи полимеризация БМА протекает по классическому механизму.

Введение АБ в реакционную смесь как было показано выше (рис.4.3-4.4) приводит к проявлению замедляющего эффекта, который можно выразить через коэффициент ингибирования $\Phi = V_p/V_0$, где V_p и V_0 соответственно скорости полимеризации в присутствии и в отсутствие ингибирующей добавки (рис.4.10). Из приведенных данных видно, что АБ проявляет эффект замедлителя или слабого ингибитора при полимеризации БМА. Сопоставление данных зависимостей с аналогичными полученными при полимеризации малоактивных мономеров (ПВК) (Глава 3, рис.3.11) показывает, что характер кривых различен. При полимеризации БМА зависимость носит выпуклый характер, то есть, при низких концентрациях АБ в системе ингибирующий эффект проявляется слабо и только при концентрациях АБ выше 0.04 моль/л обнаруживается существенное влияние аллильного соединения на кинетику полимеризации. В отличие от БМА, при полимеризации ВК ингибирующий эффект АБ был выражен уже при низких концентрациях аллильных соединений и кривая имела вогнутый характер.

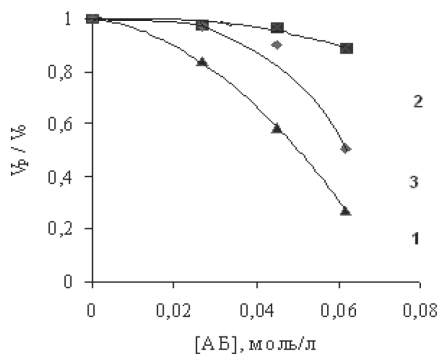


Рис.4.10. Зависимость приведенной скорости полимеризации бутилметакрилата от концентрации аллилбензола при 50 °C (1), 60 °C (2), 70 °C (3). $[BMA]=3.7$ моль/л, $[I]=10^{-2}$ моль/л

Эти особенности кинетики полимеризации, очевидно, вызваны различием в реакционной способности макрорадикалов БМА по сравнению с ВК. В молекуле БМА имеется сопряжение, обусловленное наличием карбонильной группы непосредственно связанной с двойной связью. Сопряжение обуславливает высокую реакционную способность мономера и соответственно понижает реакционную способность макрорадикала БМА, вследствие делокализации электрона по π – электронной системе двойной связи. В связи с этим, уменьшается доля макрорадикалов, которые могут реагировать с аллильным соединением. Можно ожидать, что величина константы передачи цепи в случае полимеризации БМА будет ниже, чем в случае полимеризации ВК. Для определения констант передачи цепи использовали уравнение Багдасаряна $1/P = K_o/K_p^2 V_{\text{пол}}/[M]^2 + C_x[X]/[M]$, которое связывает среднечисловую степень полимеризации с кинетическими параметрами процесса полимеризации.

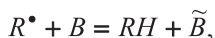
Величины констант передачи цепи на АБ составили 0.060–0.087 в интервале 50–70 °С. Константа передачи цепи представляет собой относительную константу $C_x = \beta K_x/K_p$, где коэффициент β характеризует число погибших макрорадикалов, приходящихся на одну молекулу аллильного соединения, K_x – константа скорости передачи цепи. Полученные значения констант передачи цепи достаточно высокие и позволяют классифицировать АБ как регулятор радикальной полимеризации БМА. Влияние температуры на передачу цепи можно оценить исходя из следующего уравнения [10]:

$$-\ln\left[\frac{[M]}{[S]}\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{(P_n)_0}\right)\right] = \ln\left(\frac{K_x}{K_p}\right) = \ln A_p/A_x - (E_p - E_x)/RT$$

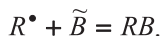
Здесь A_p/A_x – частотный фактор, а $E_p - E_x$ – разница в энергиях активаций элементарных реакций роста и передачи цепи. Обычно в радикальной полимеризации E_x выше, чем E_p на 21–42 кДж/моль, причем более активные агенты передачи цепи имеют более низкие энергии активации [10]. Это обуславливает снижение ММ с ростом температуры. Наши данные также показывают существенное снижение ММ ПБМА с ростом температуры. При этом имеет место небольшая разница в величинах C_x , полученных в интервале температур 50–70 °С, которая сопоставима с погрешностью эксперимента, что не дает основания сделать заключение о влиянии температуры на константу передачи цепи. Также можно отметить, что АБ при повышенных температурах может присоединяться к

макрорадикалу с раскрытием двойной связи, то есть вступать в сополимеризацию. Эта реакция у аллильных соединений достаточно чувствительна к действию температуры. На примере изучения гомополимеризации аллилглицидилового эфира было показано, что при 60 °С в присутствии ДАК полимеризация не протекает. Увеличение температуры до 70 °С уже приводит к появлению следовых количеств олигомера, а при 80 °С процесс олигомеризации протекает уже со скоростями порядка 10^{-5} моль/л·с [11]. Поэтому можно предположить, что при увеличении температуры увеличивается доля АБ, расходующегося на сополимеризацию и концентрация его в реакционной смеси снижается, что обуславливает неточность в расчете константы передачи цепи.

Реакция передачи цепи макрорадикалом БМА на АБ заключается во взаимодействии радикала роста цепи с подвижным атомом водорода α -СН связи:



где R^{\bullet} - радикал роста цепи БМА, B - АБ, \tilde{B} - стабилизированный сопряжением аллильный радикал. Активность образующегося в результате этой реакции радикала \tilde{B} невысока вследствие высокой степени делокализации электрона как по атомам углерода аллильной группы, так и по π - электронной системе бензольного кольца. В связи с этим элементарный акт передачи цепи эквивалентен мономолекулярному обрыву. Как было показано выше, более вероятным представляется их взаимодействие с макрорадикалом роста цепи:



В соответствии с приведенными схемами реакций одна молекула аллильного соединения вызывает гибель двух макрорадикалов. Разумеется, нельзя исключать возможность протекания сополимеризации аллильных соединений, однако вследствие наличия лабильной α -СН связи реакция передачи цепи конкурирует с реакцией присоединения аллильного соединения к макрорадикалу с раскрытием двойной связи.

Приведенный механизм полимеризации подтверждается, во первых, фактом снижения скорости и степени полимеризации в присутствии АБ, во вторых, увеличением порядка скорости реакции полимеризации по инициатору. Также следует отметить, что влияние АБ как слабого ингибитора в случае полимеризации БМА

выражено значительно слабее, чем при полимеризации виниллактамов. Так, при полимеризации ВК наблюдается значительно более эффективное снижение ММ в присутствии АБ, чем при полимеризации БМА. Это же видно из результатов порядка реакции по инициатору. При полимеризации ВК увеличение концентрации АБ в реакционной смеси приводит к росту порядка реакции по инициатору и уже при концентрации АБ=0.04 моль/л наблюдается 1 порядок по инициатору, свидетельствующий о том, что обрыв протекает за счет ДПЦ на АБ. В случае же полимеризации БМА, увеличение концентрации АБ до 0.076 моль/л (рис.4.5) приводит к увеличению порядка по инициатору до 0.81, что свидетельствует о том, что даже при таких высоких концентрациях АБ в системе имеет место некоторая доля бимолекулярного обрыва. Более слабая регулирующая способность АБ при полимеризации БМА по сравнению с полимеризацией ВК объясняется с позиций различий в реакционной способности мономеров. Детальный анализ влияния реакционной способности мономеров на активность их радикалов в процессах передачи цепи, проведенный в 1 главе, показал, что на величину константы передачи цепи при полимеризации различных мономеров в присутствии одного и того же агента передачи цепи влияют как фактор Q, так и e. Причем, увеличение фактора Q приводит к снижению константы передачи цепи на вводимый агент. Увеличение же величины e по абсолютному значению приводит к увеличению константы передачи цепи.

Проанализировать влияние параметров реакционной способности мономеров на величину константы передачи цепи можно с учетом зависимости в координатах уравнения Фурмана – Месробяна. Запишем уравнение (Глава 1) в следующем виде:

$$\text{Ln } K_x' / K_p - = \text{Ln } (Q_x' / Q) + (e^2 - e \cdot e_x')$$

Отсюда следует, что величина константы передачи цепи будет тем выше, чем больше величина $(e^2 - e \cdot e_x')$ и отношение Q_x' / Q . Величины слагаемых правой части уравнения для БМА и ВК приведены ниже:

Известно, что для БМА величина $Q=0.82$, $e=0.28$, для ВК $Q=0.14$, $e= -1.18$. Более низкая константа передачи цепи на АБ в случае полимеризации БМА по сравнению с ВК вызвана тем, что БМА имеет более высокий фактор резонансной стабилизации, обусловленный наличием карбонильной группы непосредственно

связанной с двойной связью. π - π сопряжение обуславливает более низкую реакционную способность макрорадикала БМА по сравнению с макрорадикалом ВК.

Таблица 4.4

Факторы реакционной способности БМА и ВК и их влияние на константу передачи цепи на АБ ($Q_x = 0.0072$, $e_x = -0.83$)

Мономер	Q	e	Q_x/Q	$(e^2 - e e_x)$
ВК	0.14	-1.18	0.05	0.41
БМА	0.82	0.28	0.008	0.31

Нельзя также не учитывать полярный фактор. БМА обладает более низкой полярностью двойной связи по сравнению с ВК. Понятно, что константа скорости передачи цепи на АБ будет тем больше, чем выше разница между факторами полярности мономера и агента передачи цепи. Величина e для АБ = -0.83 (Глава 1). Таким образом, разница в значениях фактора полярности для полимеризации ВК в присутствии АБ (2.01) выше, чем таковая в системе БМА:АБ (1.11). Большая разница в полярностях также обуславливает более высокие значения константы передачи цепи на АБ при полимеризации ВК по сравнению с БМА. О важности учета полярного фактора при обсуждении величин констант передачи цепи свидетельствуют также данные [12].

Увеличение температуры позволяет более эффективно снизить ММ ПБМА, чем введение в реакционную смесь АБ. Однако, увеличение температуры неизбежно приводит к увеличению расхода АБ в реакции сополимеризации, что снижает его концентрацию в реакционной смеси и приводит к появлению одиночных звеньев АБ в цепи ПБМА, то есть к образованию сополимера, свойства которого могут отличаться от свойств гомополимера [13].

Таким образом, АБ может быть использован в качестве регулятора молекулярной массы при полимеризации более активного мономера БМА, однако, эффективность его применения ниже, чем при полимеризации малоактивных мономеров класса виниламидов. Для существенного снижения ММ ПБМА необходимо проведение полимеризации при высоких концентрациях, что также нежелательно, поскольку в этих условиях будет проявляться существенное влияние сополимеризации, а, следовательно, модификация основной цепи полимера звеньями аллильного мономера,

что может сказаться на свойствах полимера. В связи с этим, нами предприняты попытки использовать для регулирования полимеризации другие подходы, в частности, полимеризацию в присутствии нитроксильных радикалов при повышенной температуре.

Список литературы к главе 4

1. Антонив В.Ф., Пхрикян С.Ж., Лотоцька Т.Я., Костина Т.В. Метод первичной пластики передней стенки лобных пазух при оскольчатых переломах. // Российский медицинский журнал №5 2004. С. 26.
2. Никитин М.К., Е.П.Мельникова. Химия в реставрации. Ленинград. "Химия", 1990. 302 с.
3. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. 536с.
4. Кудышкин В.О. Радикальная (со)полимеризация в системах, осложненных слабым ингибированием и передачей цепи. Дисс. Докт. Хим. Наук. Ташкент 2007.
5. Brandrup J., Immergut E.H. Polymer Handbook. 2 ed. New York: Wiley, 1975.
6. Кудышкин В.О., Вохидова Н.Р., Бозоров Н.И., Сидоренко О.Е., Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Рашидова С.Ш. // Журн. прикл. химии. 2004. №6 (74). С.1007-1010
7. Kudyshkin V.O., Bozorov N.I., Sidorenko O.E., Ruban I.N., Voropaeva N.L., Kogan G., Rashidova S.Sh. Radical polymerization of N-vinylcaprolactame in the presence of chain transfer agents// Chem. Papers 2004. Vol.58. N4. P. 286-291
8. Рашидова С.Ш., Кудышкин В.О. Введение в химию высокомолекулярных соединений. Ташкент, Навруз. 2014. 194 с.
9. Вохидова Н.Р., Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш. Кинетические особенности полимеризации бутилметакрилата в присутствии аллильных соединений. // Докл. АН РУз 2007г, №6, С. 49-52.
10. Оудиан Дж., Основы химии полимеров, Москва, Мир, 1974. - 614с.
11. Кудышкин В.О., Мухитдинова Н.А. Получение и модификация олигомера аллилглицидилового эфира. //Пластические массы 1997. №4. С.25.

12. Булгакова С.А., Мазанова Л.М., Семенов В.В., Семчиков Ю.Д.. Структура и реакционная способность органоцианиддицианов как передатчиков цепи в радикальной полимеризации виниловых мономеров. //Высокомолек. Соедин. А. 2001.Т.43. №8. С.1293-1298.

13. Вохидова Н.Р., Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш. Кинетические особенности полимеризации бутилметакрилата в присутствии аллильных соединений. // Доклады Академии наук РУз. – Ташкент, 2007. №6, - С. 49.

Глава 5

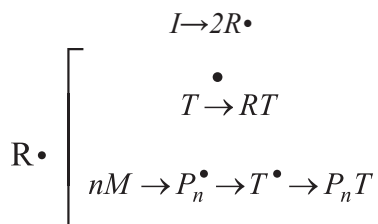
Полимеризация мономеров в присутствии нитроксильных радикалов

Особенности ингибирования радикальной полимеризации стабильными нитроксильными радикалами всегда привлекали внимание исследователей. В классических представлениях одна молекула стабильного радикала обрывает одну кинетическую цепь. На этом основан способ определения скорости инициирования полимеризации включающий экспериментальное определение величины индукционного периода полимеризации в зависимости от концентрации ингибитора. Также стабильные нитроксильные радикалы широко применялись в качестве зондов при исследованиях кинетики инициирования полимеризации методами ЭПР, поскольку концентрация радикалов при радикальной полимеризации обычно находится в пределах 10^{-7} - 10^{-9} моль/л, и недостаточна для прямого их обнаружения этим методом. Однако, уже в 70-х годах прошлого века было обнаружено, что стехиометрический коэффициент ингибирования μ , показывающий число оборванных реакционных цепей при взаимодействии с одним стабильным радикалом отличается от 1. В частности, для ТЕМПО было установлено значение $\mu = 1.78$. Такое значение свидетельствовало о возможности регенерации нитроксильного радикала в процессе реакции [1,2].

Наибольший интерес к исследованию реакций ингибирования полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов, появившийся в конце 20 века, был вызван, прежде всего, открытием в середине 90-х годов механизма обратимого ингибирования полимеризации в присутствии нитроксидов при повышенных температурах. Реализация этого механизма позволила осуществлять контролируемую полимеризацию в псевдоживом режиме. В этих условиях появляется возможность эффективного регулирования

ММ полимеров путем изменения соотношения инициатора и ингибитора, их суммарной концентрации и времени синтеза.

Псевдоживую полимеризацию в системе стирол-инициатор-нитроксил. проводят обычно при высоких температурах ($120 \div 130$ °С); в этих условиях распад таких инициаторов, как перекись бензоила или ДАК, происходит очень быстро. Например, при 120 °С период полураспада пероксида бензоила составляет 2-3 мин. Распад инициатора приводит к быстрому расходу радикала нитроксила (T^\bullet) по реакции захвата активных радикалов, образовавшихся при распаде инициатора [3,4]



В результате этих реакций уже в первые минуты процесса образуются алкоксиамин RT и олигомерные аддукты радикалов роста стирола с нитроксидом T . В дальнейшем, псевдоживой характер полимеризации стирола обусловлен обратимым характером ингибирования за счет распада лабильной связи макрорадикал – T .



Благодаря этой реакции полимеризация стирола приобретает псевдоживой характер. Обычно для проведения псевдоживую полимеризацию стирола проводят при соотношении инициатор: нитроксил 1:1.2. Такое соотношение обусловлено необходимостью некоторого избытка стабильных радикалов по сравнению с активными радикалами роста цепи. Причем, важное значение имеет общая концентрация инициатора и нитроксильного радикала, которая должна быть в пределах $10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л.

Современное состояние вопроса псевдоживой радикальной полимеризации и сополимеризации в присутствии нитроксидов подробно рассмотрено в работах [5,6].

В настоящей главе приведены результаты исследований радикальной полимеризации виниллактамов и БМА в присутствии стабильных нитроксильных радикалов.

Синтез поливинилпирролидона в условиях вторичного ингибирования

Высокотемпературная полимеризация

Исследована возможность протекания псевдоживой полимеризации N-винилпирролидона (ВП) в режиме обратимого ингибирования при температуре 120 °С. Оказалось, что выход ПВП существенным образом зависит от соотношения ТЕМПО:ДАК; при соотношении 1:1 он составляет 25% за 1 сутки, при 1,2:1 не превышает 6-7%, а при большем избытке ТЕМПО происходит полное ингибирование полимеризации. Средневязкостная молекулярная масса полимера составляет $64 \cdot 10^4$ и $4.7 \cdot 10^4$ в первом и втором случае соответственно.

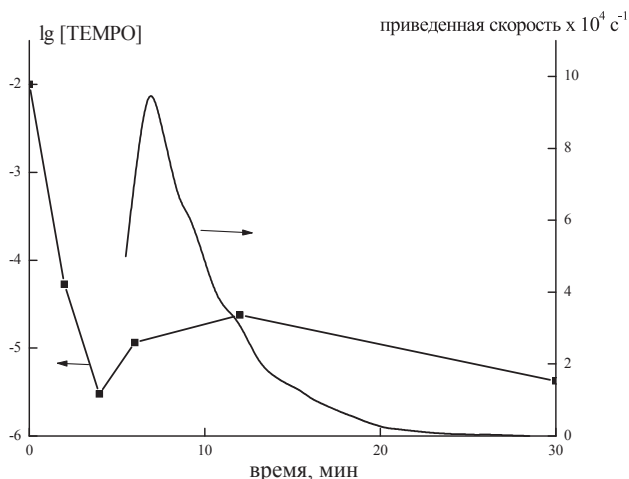


Рис.5.1. Зависимость [ТЕМПО] и приведенной скорости полимеризации от времени при полимеризации ВП. $[\text{ТЕМПО}]_0 = [\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л

С целью выяснения механизма полимеризации методом ЭПР исследовали изменение концентрации ТЕМПО по ходу реакции. Как видно из рис. 5.1, в начальный момент времени происходит резкое падение концентрации нитроксила, что естественно связать с высокой скоростью инициирования и образования первичных аддуктов.



где R° - первичный радикал роста, образующийся после распада инициатора, T° - ТЕМПО.

После того как концентрация ТЕМПО понижается $<10^{-4}$ моль/л, начинается полимеризация, причем она протекает только в начальный короткий промежуток времени ~ 20 мин (рис. 5.1). Скорость полимеризации постоянно падает на фоне мало меняющейся концентрации свободного нитроксила $\sim 10^{-5}$ моль/л.

Такой же характер полимеризации сохраняется и при снижении абсолютной концентрации ТЕМПО и ДАК в 3 раза (рис. 5.2).

Выход ПВП не меняется и при разделении стадии образования первичных аддуктов и стадии полимеризации, т.е. при таком процессе, когда предварительно реакционную смесь выдерживают при 90°C в течение 3 часов с целью полного распада ДАК и образования первичных аддуктов, а затем проводят основную реакцию при 120°C .

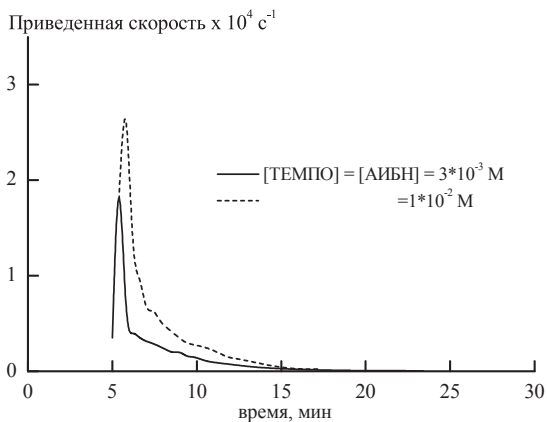


Рис.5.2. Кинетические кривые полимеризации ВП под действием системы ТЕМПО – ДАК, $t = 120^\circ\text{C}$

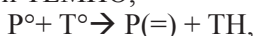
Причиной этого «умирания» полимеризации может быть необратимость реакции взаимодействия макрорадикала R° с ТЕМПО, т.е. образование прочной связи ПВП-ТЕМПО вследствие отсутствия сопряжения в концевой группе.



В этом случае можно было ожидать, что замена ТЕМПО на другой нитроксила, способный давать более лабильные аддукты, позволит преодолеть эту необратимость. Однако, как показал экс-

перимент, такая замена ТЕМПО на изоиндолиновый нитроксил 1,1,3,3-тетраметилизоиндолин-2-оксил-5-триметиламмонийиодид (в данном случае реакцию проводили в 50 %-ном водном растворе при иницировании 4,4'-азобис-4-цианвалериановой кислотой для улучшения растворимости нитроксила и инициатора) приводит к повышению выхода ПВП всего в два раза.

Более вероятной причиной отсутствия «живой» полимеризации, является реакция необратимого диспропорционирования между радикалом роста и ТЕМПО,



где P(=) полимер с концевой двойной связью, а TH – гидроксилламин нитроксила [3]. Для доказательства этого предположения провели качественную реакцию на гидроксилламин – его окисление кислородом воздуха. Образец с полимеризационной смесью ВП – ДАК – ТЕМПО нагревали 20 мин, вскрывали, держали на воздухе 1,5 ч, и измеряли концентрацию ТЕМПО до и после стояния на воздухе. При этом обнаружили, что после окисления количество ТЕМПО в образце увеличилось в несколько раз.

Низкотемпературная полимеризация

Известно, что необратимое диспропорционирование радикалов роста с ТЕМПО имеет высокую энергию активации [3]. Поэтому, чтобы снизить его вклад необходимо проводить процесс при меньших температурах. Примером реакций, при которых наблюдается обратимое взаимодействие макрорадикал - ингибитор является вторичное ингибирование, которое имеет место в некоторых системах с наличием стабильных радикалов. [7-9].

Нами изучена постиндукционная полимеризация (ВП). Исследования проводились при 60° С в присутствии стабильного радикала ТЕМПО, инициатор ДАК. В присутствии ТЕМПО наблюдается индукционный период, пропорциональный его концентрации, в течение которого полимеризация не протекает. В этот момент времени все активные радикалы, образующиеся в результате распада инициатора, реагируют с ТЕМПО с образованием низкомолекулярного аддукта.



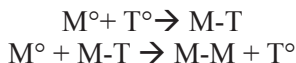
где R° - осколок инициатора, T° - ТЕМПО.

После исчерпания всего ТЕМПО начинается полимеризация, однако скорость ее существенно ниже, чем в случае отсутствия

стабильных радикалов в исходной смеси и зависит от концентрации последних. Полученные результаты свидетельствуют о протекании в системе реакций вторичного ингибирования с участием в них образовавшегося аддукта. В общем случае этот процесс может протекать по каталитическому или обычному механизму, принципиальное отличие которых заключается в том, что в первом случае не происходит расходования регулятора в процессе полимеризации [7], при этом имеет место регенерация стабильного радикала



где M° - макрорадикал, $M-R$ - макромолекула, не принимающая участия в дальнейших реакциях. Регенерированный стабильный радикал в свою очередь реагирует с макрорадикалом, образуя высокомолекулярный аддукт, который также является агентом передачи цепи:



Ранее было показано, что эффект полного ингибирования проявляется, когда коэффициент замедления реакции полимеризации $\gamma = V_i / V_0 < 0.3$, где V_i и V_0 - скорости полимеризации в постиндукционный период и без ТЕМПО соответственно. Этот эффект достигается при концентрации ТЕМПО $\approx 4 \times 10^{-3}$ моль/л. при концентрации ДАК $\sim 10^{-2}$ моль/л. В интервале концентраций ТЕМПО от 0 до 4×10^{-3} моль/л в системе наряду с вторичным ингибированием имеет место обычный бимолекулярный обрыв. Эти реакции являются конкурирующими, но доля последнего снижается с увеличением исходной концентрации ТЕМПО и при $\gamma < 0.3$ обрыв цепи по механизму вторичного ингибирования полностью доминирует.

Изучена кинетика полимеризации ВП в постиндукционный период. Обнаружено, что непосредственно после окончания периода индукции полимеризация протекает в нестационарном режиме. Наблюдается рост скорости полимеризации в течение 90 - 120 мин после окончания периода индукции. Далее система приходит в квазиравновесное состояние. Однако, в случае достаточно больших величин γ такой стабилизации не наблюдается и скорость полимеризации медленно растет с течением времени. Это может быть связано с неполным подавлением обычного бимолекулярного обрыва в этих условиях. Следует отметить, что вследствие нестационар-

ности процесса величину γ вычисляли после достижения системой квазистационарного состояния (рис. 5.3). В рамках предположения о каталитическом механизме вторичного ингибирования относительно кратковременное увеличение скорости полимеризации в постиндукционный период может быть объяснено с позиций предположения о каталитической неэквивалентности низко- и высокомолекулярных аддуктов в процессах передачи цепи [8,9]. Следует отметить, что полученные нами зависимости несколько отличаются от таковых, полученных в работах [8,9]. Так в нашем случае не наблюдается резкого снижения скорости полимеризации в первый момент после прохождения ею своего максимума. В нашем случае скорость полимеризации просто стабилизируется.

Также следует отметить важный факт. Мы проводили в аналогичных условиях полимеризацию ВК и не получили зависимостей аналогичных рис.5.3. В постиндукционный период полимеризация ВК протекает в нестационарном режиме, причем скорость ее возрастает до тех пор, пока не становится равной скорости полимеризации в отсутствии ингибитора.

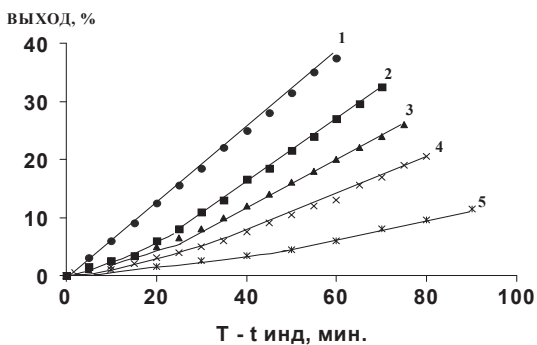


Рис.5.3. Зависимость выхода ПВП от времени синтеза. [ТЕМПО], моль \cdot л $^{-1}$: 0 (1), $1,17 \cdot 10^{-3}$ (2), $2,35 \cdot 10^{-3}$ (3), $3,52 \cdot 10^{-3}$ (4), $4,71 \cdot 10^{-3}$ (5). Индукционный период $t_{\text{инд}}$, мин: 0 (1), 80 (2), 225 (5)

Величина γ зависит не только от соотношения ТЕМПО/ДАК, но и от общей их концентрации в системе. Наблюдается снижение начальной скорости полимеризации с увеличением валовой концентрации ТЕМПО и ДАК в системе при их постоянном соотношении.

Снижение скорости полимеризации в постиндукционный период отчасти может быть вызвано уменьшением концентрации инициатора за счет его распада в течение индукционного периода. Однако, тот факт, что с увеличением концентрации ТЕМПО в исходной реакционной смеси наблюдается снижение величины $V_n \cdot [I]^{-0.5}$, где $[I]$ – концентрация ДАК на момент окончания индукционного периода (табл.5.1), свидетельствует о том, что уменьшение V_n не может быть объяснено только за счет снижения скорости инициирования. Очевидно, что аддукты, образующиеся за счет взаимодействия активных радикалов с ТЕМПО способны реагировать с радикалами роста цепи, вследствие чего в системе после окончания индукционного периода имеет место слабое вторичное ингибирование. Этот процесс должен оказать влияние на ММ ПВП. Действительно, несмотря на то, что в условиях вторичного ингибирования процесс протекает при более низких скоростях инициирования, чем при обычных условиях, ММ ПВП оказываются ниже по сравнению с полимерами, синтезированными в отсутствие ТЕМПО. Это видно на примере образцов ПВП, синтезированных до глубоких степеней превращения (табл.5.1).

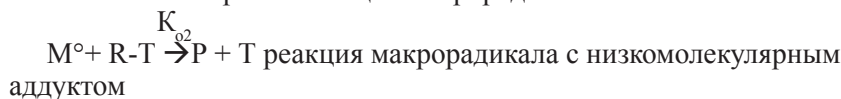
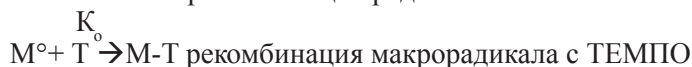
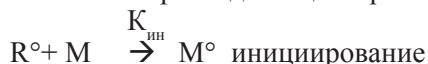
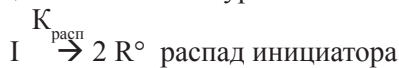
Таблица 5.1

Кинетика постиндукционной полимеризации ВП
и молекулярные массы ПВП, $[I]_0 = 2.7 \cdot 10^{-2}$, моль \cdot л $^{-1}$,
 γ - коэффициент замедления

$[TEMPO] \cdot 10^3$, моль /л	$V_n \cdot 10^4$, Моль/л с	$(V_n/[I]^{0.5})^*$, 10^3 , с $^{-1}$	γ	Выход, %	$[\eta]$, дл г $^{-1}$	$M_n \cdot 10^{-3}$
0	3.66	2.23	-	29	0.14	22
				47	0.21	44
				65	0.27	66
				98	0.30	78
1.17	3.10	1.93	0.87	19	0.11	15
				95	0.28	70
2.35	2.34	1.48	0.66	18	0.10	13
				96	0.28	70
3.52	1.75	1.13	0.51	61	0.22	47
				97	0.27	66
4.71	1.22	0.82	0.37	26	0.11	15
				56	0.20	40
				67	0.22	47
				71	0.23	51
				98	0.25	58

* Величины $[I]$ на момент окончания индукционного периода рассчитаны исходя из значений $K_{расп} = 0.85 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, характерной для инициатора ДАК при 60 °С.

В рамках гипотезы о каталитическом механизме вторичного ингибирования кинетика полимеризации может быть описана следующими основными уравнениями:



Процессы вторичного ингибирования могут иметь конкретное практическое приложение в плане регулирования молекулярно-массовых характеристик, что актуально для ПВП. До настоящего времени пути решения этой проблемы заключались в применении иницирующей системы с перекисью водорода, а также путем введения специальных регуляторов, причем аллильные соединения выделены в отдельную группу [10]. Приведенные выше результаты показывают, что постиндукционная радикальная полимеризация может быть применена для целей синтеза ПВП с заданными ММ [11,12]. Для определения ММ ПВП характеристическую вязкость полимеров определяли в воде при 25 °С. Экспериментальные данные обрабатывали в координатах уравнений Хаггинса и Крэмера. Для всех образцов сумма констант Хаггинса и Крэмера $K_x + K_k \approx 0.5$. Молекулярные массы рассчитывали по уравнению $[\eta] = 3.1 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0.61}$ [13].

Результаты, приведенные в табл.5.1 показывают, что ПВП, синтезированный в условиях вторичного ингибирования обладает бо-

лее низкой ММ, чем образцы, полученные в обычных условиях. Причем, на начальных степенях превращения имеет место слабое влияние исходной концентрации ТЕМПО на ММ ПВП. Это влияние значительно усиливается с увеличением степени превращения. (табл. 5.2). Такое усиление ингибирующего эффекта с ростом конверсии является общей закономерностью полимеризации в присутствии регуляторов .

Таблица 5.2

Зависимость ММ ПВП от конверсии в условиях вторичного ингибирования и в обычных условиях

Вторичное ингибирование: [ДАК]= $3.5 \cdot 10^{-2}$, [ТЕМПО]= $5.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л				Классические условия [ДАК]= $3.5 \cdot 10^{-2}$, [ТЕМПО] = $0 \cdot$ моль/л			
Время реакции t, мин	Выход, %	$[\eta]$, дл/г.	$M_n \cdot$ 10^{-3}	Время реакции t, мин	Выход, %	$[\eta]$, дл/г.	$M_n \cdot$ 10^{-3}
495	55.8	0.20	37	70	46.7	0.21	40
675	66.4	0.22	43	140	65.0	0.27	57
805	70.7	0.23	46	222	86.0	0.30	67

Такие результаты свидетельствуют о существенном подавлении геля - эффекта в системе. Однако, это подавление не полное, поскольку имеет место определенный рост ММ с увеличением конверсии, хотя и не такой существенный, как в классических условиях. Можно предположить, что некоторое увеличение ММ ПВП с ростом конверсии связано с неполным подавлением бимолекулярного обрыва цепей. Однако даже в этом случае можно ожидать получения более однородных полимеров, чем в классических условиях.

Проведены исследования синтезированных полимеров методом скоростной седиментации. Причем параллельно проводились исследования двух образцов, один из которых был синтезирован в обычных условиях, а другой при вторичном ингибировании. Следует также отметить, что концентрации инициатора и мономера в обоих случаях были одинаковы. Исследуемые полимеры синтезированы до одинаковых глубоких степеней превращения (80%) . Исследования проводились в 0.1 н водном растворе КСl при частоте вращения ротора 45000 об/мин. Результаты показали, что для обоих образцов имеется очень слабая концентрационная зави-

симось коэффициентов седиментации. Величины S_0 , полученные экстраполяцией зависимости $1/S$ от C к $C \rightarrow 0$ приведены ниже (табл.5.3). Там же указаны характеристические вязкости синтезированных полимеров.

Таблица 5.3

Молекулярно - массовые характеристики ПВП синтезированного в обычных условиях и в условиях вторичного ингибирования [ДАК] = $3.5 \cdot 10^{-2}$

Условия полимеризации	$[\eta]$, дл/г.	$S_0 \times 10^{13}$, с	Mw/Mn
Вторичное ингибирование, [ТЕМПО] = $5.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л	0.23	2.22	3.2
Классические условия [ТЕМПО] = 0	0.30	2.85	3.9

Проведенные исследования показали, что величины коэффициента седиментации образцов, синтезированных в условиях вторичного ингибирования ниже, чем у ПВП, полученного в классических условиях. Это, наряду с приведенными значениями характеристической вязкости, свидетельствует о более низкой его ММ. Таким образом, полученные результаты подтверждают кинетические закономерности. Для оценки ММР ПВП использован метод графического фракционирования в седиментационном анализе. Сопоставление параметров полидисперсности показывает, что образец ПВП, полученный в условиях вторичного ингибирования обладает несколько меньшей полидисперсностью по сравнению с ПВП, полученным в классических условиях.

Таким образом, полимеризация мономеров в присутствии стабильных радикалов может использоваться для целей регулирования молекулярных характеристик полимера, однако перспективы практического применения этого подхода представляются неочевидными.

Необратимое ингибирование полимеризации бутилметакрилата

Нами также была предпринята попытка синтезировать ПБМА по псевдоживому механизму. Как и в случае с ПВП результаты ока-

зались отрицательными. Выдержка реакционной смеси в ампулах при 120°C не приводит к получению ПБМА.

При отсутствии псевдоживой полимеризации БМА, нами предпринята попытка использования механизма необратимого ингибирования для получения ПБМА с невысокой ММ, что было затруднительно при применении классических агентов передачи цепи. Предварительно были поставлены эксперименты по синтезу полистирола при различных соотношениях ДАК:ТЕМПО. Результаты приведены в табл.5.4.

Таблица 5.4

Зависимость ММ полистирола от соотношения ТЕМПО:ДАК; время предварительного прогрева при 90 °С, 3 часа, температура синтеза 120 °С

№	V _{СТ} мл	[ДАК] 10 ⁴ моль/л*	[ТЕМПО] 10 ⁴ моль/л*	время синтеза, мин.	[η], дл/г	M _n *10 ⁻³	ТЕМПО: ДАК
1	2,75	8,87	9,75	20	0,96	112	1,1:1
2	3	7,75	9,02	180	0,77	89	1,2:1
3	3	6,45	9,03	360	0,70	77	1,4:1
4	3	6,02	9,04	360	0,50	46	1,5:1

ММ полистирола были определены по результатам измерения $[\eta]$ при 25°C в бензоле по уравнению $[\eta] = 4.17 \cdot 10^{-4} \times M^{0.66}$ [14]. Как видно из таблицы, концентрации ТЕМПО и ДАК на 1 – 2 порядка ниже, чем те, которые применяются при псевдоживой радикальной полимеризации. В таких условиях существенное влияние на кинетику процесса оказывает чисто термическое инициирование полимеризации стирола [15]. Низкая концентрация ТЕМПО приводит к тому, что параллельно с протеканием обрыва цепи за счет рекомбинации макрорадикала с ТЕМПО, будет иметь место заметная доля обычного бимолекулярного обрыва. Поэтому, в этих условиях невозможно получение полимера с узким ММР. С другой стороны, результаты показывают, что увеличение соотношения ТЕМПО:ДАК от 1.1:1 до 1.5:1 приводит к снижению ММ полистирола. Таким образом, система ТЕМПО:ДАК осуществляет регулирование молекулярной массы полистирола даже в условиях, отличающихся от условий псевдоживой полимеризации.

В связи с вышеизложенным, нами предпринята попытка применить систему ТЕМПО:ДАК для регулирования ММ ПБМА в

радикальной полимеризации. Синтез осуществляли в условиях низкой концентрации ТЕМПО:ДАК. ММ ПБМА определяли по значениям характеристической вязкости при 30°C в метилэтилкетоне. ММ рассчитывали по уравнению $[\eta] = 2.08 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.89}$ [13] (с учётом Г- функции). Результаты приведены в таблице 5.5 Как и следовало ожидать, в данных условиях выход ПБМА был невысокий (ниже 10 %), что свидетельствовало о необратимом механизме ингибирования. Этот факт подтверждается также тем, что увеличение времени выдержки реакционной смеси при соотношении ТЕМПО:ДАК от 2 до 100 час. Не приводит к увеличению выхода и ММ продукта.

Таблица 5.5

Зависимость ММ ПБМА от соотношения ТЕМПО: ДАК. Время предварительного прогрева при 90 °С – 3 часа, температура синтеза 120 °С

№	[ДАК]·10 ⁴ , моль/л	[ТЕМ- ПО]·10 ⁴ , моль/л	Время синтеза, час	[η], дл/г	M _n ·10 ⁻³	[ТЕМПО]: [ДАК]
1	5.13	5.63	2	0.69	120	1.1:1
2	7.85	9.02	2	0.53	90	1.15:1
3	6.95	9.03	2	0.40	65	1.3:1
4	8.21	9.02	100	0.64	110	1.1:1

Таблица 5.6

Зависимость ММ ПБМА от соотношения ТЕМПО:ДАК; время предварительного прогрева при 90 °С 3 часа, температура синтеза 120 °С

№	V БМА, мл	[ДАК]·10 ³ , моль/л	[ТЕМ- ПО]·10 ³ , моль/л	Время синте- за, час	[η], дл/г	M _n ·10 ⁻³	[ТЕМ- ПО]: [ДАК]
1	3	1.49	1.64	240	0.26	40	1.1:1
2	3	2.06	2.26	240	0.25	38	1.1:1
3	2.5	3.39	4.07	21	Менее 0.1	-	1.2:1
4	2.5	3.39	4.07	49	Менее 0.1	-	1.2:1

Из приведенных результатов видно, что изменение соотношения ТЕМПО:ДАК от 1.1:1 до 1.3:1 способствует существенному снижению степени полимеризации БМА. Очевидно, что влияние

ТЕМПО:ДАК на ММ ПБМА обусловлено не только соотношением этих реагентов, но и их суммарной концентрацией. Действительно, увеличение концентрации активных центров в радикальной полимеризации неизбежно приводит к снижению ММ.

Проведен синтез ПБМА при более высоких концентрациях ТЕМПО:ДАК. (Табл. 5.6). Как видно из приведенных результатов, увеличение суммарной концентрации ТЕМПО:ДАК при неизменном соотношении 1.1:1 приводит к снижению ММ ПБМА. Дальнейшее увеличение концентрации и изменение соотношения ТЕМПО:ДАК до 1.2:1 приводит к появлению олигомерных продуктов, характеристическую вязкость которых определить не удастся. Синтезированные олигомеры представляли собой вязкие жидкости белого цвета, которые легко растворялись в растворителях, характерных для ПБМА. Полученные олигомеры были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии (рис.5.4).

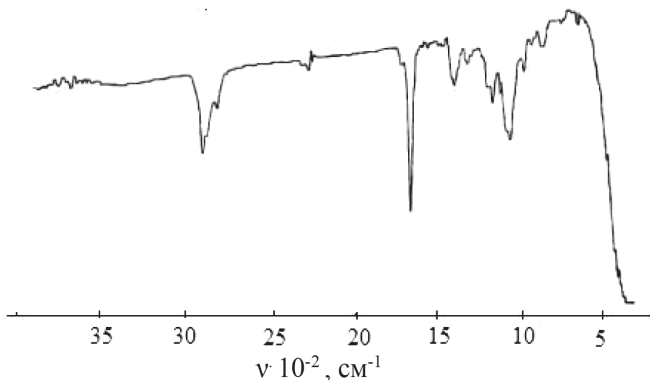


Рис.5.4. ИК-спектр олигомера БМА

В ИК-спектре полибутилметакрилата синтезированного при высокой температуре имеются наличие характерных полос поглощения $-C=O$ (карбонильных групп) при 1720 см^{-1} . При 1130 см^{-1} проявляются полосы поглощения эфирной группы. Следует отметить, что при $780\text{-}844\text{ см}^{-1}$ заметны очень слабые полосы поглощения, которые могут быть отнесены к $-CH=C$ связи. Появление концевых ненасыщенных связей в олигомерах может быть следствием необратимого диспропорционирования при взаимодействии макрорадикала с ТЕМПО.

Сопоставление полученных результатов с исследованной полимеризацией БМА в присутствии аллильных соединений [13,16] показывает, что система ТЕМПО:ДАК позволяет более эффективно регулировать ММ ПБМА по сравнению с полимеризацией в присутствии аллильных соединений в качестве агентов передачи цепи. Так, эффективное регулирование ММ наблюдается при изменении соотношения ТЕМПО:ДАК при концентрациях порядка 10^{-4} моль/л, тогда как заметное снижение ММ в присутствии АБ наблюдалось при концентрациях последнего порядка 10^{-2} моль/л. Преимуществом является также то, что регулирование может осуществляться как за счет увеличения общей концентрации ТЕМПО:ДАК, так и за счет изменения соотношения компонентов. Это позволяет более тонко контролировать процесс полимеризации и ММ полимеров. В присутствии ТЕМПО:ДАК удалось синтезировать олигомеры БМА. Подобного не наблюдалось в условиях ограничения ММ в результате ДПЦ на АБ. Недостатком регулирования ММ ПБМА в присутствии АБ является также возможность вступления последнего в сополимеризацию с БМА с образованием сополимеров, свойства которых могут отличаться от гомополимеров. Достаточно сложно осуществить очистку синтезированного полимера от остатков непрореагировавшего АБ, что требует неоднократного переосаждения полимера. Подобное исключено при применении системы ДАК:ТЕМПО. Недостатком регулирования ММ ПБМА в присутствии ДАК:ТЕМПО является низкий выход полимера, обусловленный необратимым характером ингибирования полимеризации. В случае полимеризации в присутствии аллильных соединений, последние расходуются в реакционной смеси медленнее, чем мономер. Поэтому с увеличением степени конверсии возрастает соотношение АБ:БМА. Это соответственно приводит к увеличению доли ДПЦ в регулировании ММ и компенсирует увеличение ММ за счет гелевого эффекта. Для получения полимеров до глубоких степеней превращения в присутствии ТЕМПО:ДАК необходима разработка специальных приемов, связанных с постепенным добавлением инициатора в реакционную смесь по мере его расходования. Характер зависимости концентрации активных центров от времени в этом случае может быть достаточно сложным и оптимизация процесса является непростой задачей.

По нашему мнению, гораздо большую перспективу система ТЕМПО:ДАК имеет при использовании в качестве инструмента макромолекулярного дизайна, в частности, для синтеза диблок-сополимеров, получение которых невозможно в классических условиях радикальной полимеризации.

Список литературы к главе 5

1. Гольдфейн М.Д., Рафиков Э.А., Кожевников Н.В., Степухович А.Д., Трубников А.В. Влияние свободных стабильных радикалов на кинетику и механизм полимеризации некоторых винильных мономеров. // Высокомолек. Соед. А. 1975. Т.17. № 8. С. 1671-1677.
2. Трубников А.В., Гольдфейн М.Д., Степухович А.Д. К вопросу о механизме ингибирования полимеризации винильных мономеров стабильными радикалами. // Высокомолек. Соед. Б. 1976. Т.18. № 10. С. 733 - 736.
3. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации. // Высокомолек. соед. С. 2001.- Т.43.- №9.- С.1689-17
4. Заремский М.Ю. «Псевдоживая радикальная полимеризация под действием нитроксидов». Авт. Дисс. Докт.хим. наук. М.: МГУ. 2008.
5. Заремский М.Ю. Кинетические особенности псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами // Высокомолек. соед. С. 2015. Т.57, № 1, с. 75-97
6. Zaremski M.Yu, Plutalova A.V., Ereemeev I. Living Nitroxide-Mediated Radical Terpolymerization: General Concept and Synthetic Possibilities. // Macromolecular Theory and Simulations 2016 том 25, № 4, с. 413-429.
7. Смирнов Б.Р., Ильин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т.35 . № 6. С.591.
8. Ильин А.А, Смирнов Б.Р., Голиков И.В., Могилевич М.М.. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т.35. № 6. С.597.
9. Ильин А.А, Смирнов Б.Р., Рыбин Н.В., Голиков И.В., Могилевич М.М., Но В.Б. // Высокомолек. соед. 1996. Т.38. № 6. С.1080.
10. Кудышкин В.О. Радикальная полимеризация в системах, осложненных слабым ингибированием и передачей цепи. // Дисс.... докт. хим. наук.- Ташкент, 2007.- 242 с.

11. Кудышкин В.О., Абдурахманова Т.Р., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. Синтез поливинилпирролидона в условиях вторичного ингибирования. // Журн. прикл. химии.- 2002. - Т.75. Вып.6.- С.1049-1050.

12. Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш., Сурдина А.В., Заремский М.Ю., Голубев В.Б. Радикальная полимеризация N-винилпирролидона в условиях вторичного ингибирования. // Высокомолек. соед. 2007. -Т.49. -№12.-С.2206-2210.

13. Кудышкин В.О., Вохидова Н.Р., Бозоров Н.И., Сидоренко О.Е., Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Рашидова С.Ш. О применении аллилбензола и аллилфенилового эфира в качестве агентов передачи цепи в радикальной полимеризации. // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77., Вып. 6., - С. 1007-1010.

14. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. 536с.

15. Заремский М. Ю., Баранова Т. Ю., Лачинов М. Б., Голубев В. Б.. О влиянии спонтанного термического инициирования на псевдоживую полимеризацию стирола. // Вестник Московского Университета. Химия 2002, Т. 43, №1, -С.61-63.

16. Вохидова Н.Р., Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш. Кинетические особенности полимеризации бутилметакрилата в присутствии аллильных соединений. // Доклады Академии наук РУз. – Ташкент, 2007. №6, - С. 49-52.

Глава 6

Синтез блочных сополимеров с использованием механизма обратимого ингибирования

Сополимеризация была и остается наиболее доступным и эффективным методом модификации свойств полимеров. Мировое производство сополимеров составляет не менее половины от производства полимеров. Одной из задач модификации свойств полимеров, достигаемой путем сополимеризации, является корректировка, то есть изменение механических свойств полимеров в нужном направлении. Главными из этих свойств являются прочность (способность материала выдерживать определенную механическую нагрузку без разрушения и необратимого изменения формы), эластичность и пластичность. Существенное улучшение физико-механических характеристик полимерных материалов может быть осуществлено за счет применения композиций полимерных материалов с наноструктурной организацией.

Одна из основных проблем получения наноматериалов, в целом, и, в частности, полимерных наноматериалов состоит в том, что наночастицы обладают высокой химической активностью и способностью к самопроизвольной агрегации с потерей уникальных свойств [1-8]. Поэтому, для получения наноматериалов необходимо решить проблему стабилизации наночастиц. Эта проблема решается путем проведения химической модификации частиц наноагглюмерата с целью придания им сродства к полимерной матрице. При формировании наноструктур в полимерных смесях основная проблема заключается в том, что большинство полимеров термодинамически несовместимы друг с другом. Поэтому при образовании композиции на основе полимерных смесей частицы полимера склонны к агрегации с образованием крупных частиц.

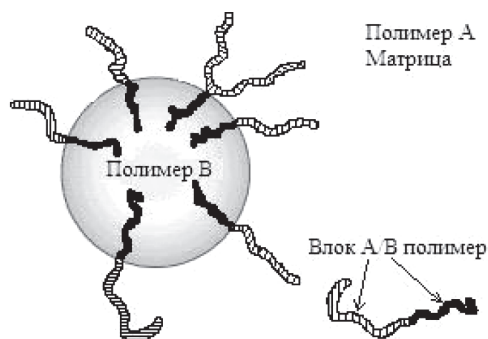


Рис.6.1. Механизм стабилизации наноструктур в полимерных смесях с использованием диблок-сополимеров. Взято из <http://www.graft-polymer.ru/block.html>

Для предотвращения такой агрегации в композицию дополнительно вводят вещества компатибилизаторы, которые образуют связи на границе раздела фаз и предотвращают агрегацию частиц. В качестве компатибилизаторов для создания наноструктур в полимерных смесях применяют полимеры блокного строения, в частности диблок-сополимеры. Они способны влиять на свойства межфазных границ в смесях полимеров и изменять адгезионные и дисперсионные свойства частиц в композитах. Такие особенности блок-сополимеров вытекают из различного сродства блоков к компонентам системы. Механизм стабилизации пояснен на рис.6.1

Блок-сополимеры являются перспективными объектами для различного рода приложений, включая создание новых конструкционных и функциональных материалов. В их изучении достигнут большой прогресс, и, прежде всего это относится к диблок-сополимерам [9,10]. Расплавы блок-сополимеров способны образовывать сложные морфологические структуры, которые зависят не только от размеров и химической природы блоков, но и от внешних условий. Изучение и предсказание формируемых блок-сополимерами морфологий на сегодняшний день является одной из важнейших фундаментальных проблем. Наряду с расплавами, большой интерес представляют также растворы блок-сополимеров, в состав которых входят гидрофобные и гидрофильные участки. При определенных условиях такие макромолекулы образуют растворимые глобулы и агрегаты, пространственная форма которых зависит от

параметров цепи и может изменяться в зависимости от внешних факторов. Все эти особенности амфифильных блок-сополимеров делают их перспективными в таких областях, как медицина, катализ, молекулярное распознавание. Полимеры блочного строения уже находят применение при модификации и улучшении эксплуатационных характеристик промышленных полимеров и полимерных композитов [1].

В настоящей главе показана возможность синтеза сополимеров блочной структуры с использованием подходов радикальной полимеризации в присутствии стабильных нитроксильных радикалов.

Синтез диблок-сополимеров стирола и бутилметакрилата

Для стабилизации наноструктурной морфологии представляет интерес синтез диблок-сополимеров, содержащих звенья полимеров, составляющих композицию. В случае добавки небольшого количества подобного сополимера в композицию он благодаря сродству к обоим полимерам, располагается на границе раздела фаз и стабилизирует наноструктурную организацию. В связи с этим, представляет интерес разработка подходов к получению диблок-сополимеров на основе стирола и БМА. Нами предпринята попытка синтеза таких сополимеров с использованием идей высокотемпературной полимеризации в присутствии стабильных нитроксильных радикалов. Анализ литературы и проведенные выше исследования позволили сделать следующие 2 утверждения, служащие основой для реализации данного подхода:

1. Радикальная полимеризация стирола в присутствии иницирующей системы ТЕМПО:ДАК в интервале концентраций 10^{-2} – 10^{-3} моль/л при 120°C протекает по механизму обратимого ингибирования.

2. Радикальная полимеризация БМА в этих же условиях сопровождается необратимым ингибированием.

В связи с этим, на 1 этапе мы синтезировали полистирол в условиях обратимого ингибирования нитроксильным радикалом. Псевдоживая полимеризация стирола в присутствии ТЕМПО хорошо изучена и описана в литературе [9,10]. Синтез осуществляли в ампулах в присутствии инициатора ДАК и ингибитора ТЕМПО

при соотношении ТЕМПО:ДАК = 1:1.2. Концентрации этих соединений были порядка 10^{-3} моль/л, что требуется для реализации псевдоживого процесса. Синтез проводили при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в растворе диоксана. Переосаждение полимеров осуществляли в гексан. Характеристическую вязкость полистирола определяли при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в бензоле. ММ рассчитывали по уравнению $[\eta] = 4.17 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.66}$. Результаты приведены в таблице 6.1

Таблица 6.1

Зависимость выхода и ММ полистирола от времени синтеза в условиях обратимого ингибирования ТЕМПО

№	$V_{\text{СТ}}$, мл	$\tau_{\text{синтеза}}$, час	U, %	$[\eta]$, дл/г	$M_n \times 10^{-3}$	выход, г
1	2	1	18,9	0,21	24	0,34
2	2	2	27,8	0,26	33	0,50
3	2	3	32,2	0,34	50	0,58
4	2	4	43,5	0,37	57	0,78
5	1,8	5	-	0,40	64	-

Увеличение времени синтеза приводит к росту ММ полистирола. В настоящее время точно установлено, что полимеризация стирола в этих условиях протекает по механизму обратимого ингибирования:

Рост цепи осуществляется по механизму последовательного присоединения мономеров к активному центру во время жизни активного радикала. Полимеризация заключается в многократных последовательных актах гибели и возрождении радикала, что обуславливает ее псевдоживой характер. В этом случае ММ полимера должна увеличиваться со временем синтеза (рис.6.2).

В условиях псевдоживой полимеризации должна наблюдаться линейная зависимость степени полимеризации от времени синтеза [9,10]. Зависимость на рис.6.2 близка к линейной. Некоторое отклонение от линейности при увеличении конверсии вызвано очевидно отклонением от псевдоживого механизма, что характерно для полимеризации стирола при глубоких степенях превращения [9]. В связи с этим, молекулярная масса полистирола, синтезированного в условиях обратимого ингибирования может быть легко контролируема не только изменением концентрации компонентов реакционной смеси, но и временем синтеза. Макромолекулы полистирола, синтезированного в условиях обратимого ингибирования содержат в своем составе концевую группу, в виде ТЕМПО.

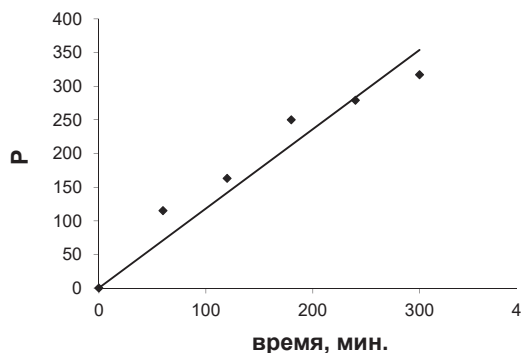


Рис.6.2. Зависимость степени полимеризации (P) стирола от времени синтеза в условиях обратимого ингибирования ТЕМПО

Связь ТЕМПО со звеном стирола лабильна и может распадаться при нагревании с образованием активного радикала, способного инициировать рост цепи другого мономера. Полистирол с различной ММ, содержащий концевую группу ТЕМПО – алкоксиамин – использован как макроинициатор для синтеза на его основе диблок-сополимера стирол:БМА.

Для проведения синтеза диблок-сополимеров образцы полистирола с разной ММ растворяли в диоксане, добавляли БМА и ТЕМПО. Добавка ТЕМПО в реакционную смесь обусловлена необходимостью исключить возможность протекания в системе бимолекулярного обрыва. Эта реакция в данном случае нежелательна, поскольку привела бы к образованию блочных сополимеров, содержащих на концах блоки стирола и блок БМА в середине цепи макромолекулы. Наличие же в системе свободного ТЕМПО в количестве 0.1 мольных долей от количества исходного полистирола исключает возможность бимолекулярного обрыва в системе. Синтез сополимеров осуществляли без предварительного прогрева реакционной смеси при 120⁰С в течение 3 часов. В данном случае предварительный прогрев не имеет смысла, поскольку инициатор в системе отсутствует, а его роль выполняет алкоксиамин. По истечении указанного времени ампулы вскрывали и переосаждали в этанол. Синтезированные сополимеры представляли собой тонкодисперсный порошок, вследствие чего были неизбежные потери полимера при переосаждении и декантации. Эти потери не дали

возможность определить состав сополимеров из данных по привесу. В связи с этим, состав сополимера был определен нами по данным ИК-спектроскопии с использованием закона Ламберта – Бера. Для этого, приготовлены механические смеси гомополимеров стирола и БМА и сняты их ИК-спектры. Образцы готовили в виде пленок.

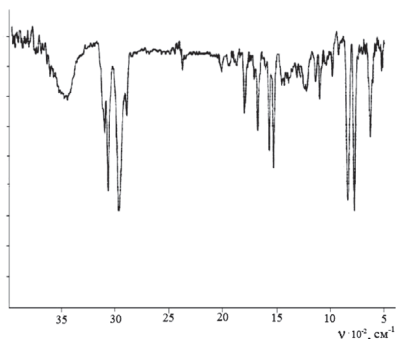


Рис.6.3. ИК-спектр механической смеси стирола и БМА

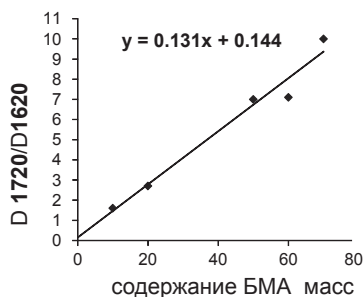


Рис.6.4. Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения при 1720 см⁻¹ и 1620 см⁻¹ от содержания БМА в механической смеси

В ИК – спектре механической смеси (Рис.6.3) можно выделить две характерные полосы поглощения, которые затем участвовали в построении калибровочной линии. При 1720 см⁻¹ имеется интенсивная полоса поглощения, характеризующая карбонильную группу БМА.

В области 1620 см⁻¹ проявляется полоса поглощения, характеризующая наличие бензольного кольца полистирола. Отношение оптических плотностей данных полос поглощения зависит от соотношения полимеров. Причем наблюдается линейная зависимость отношения оптических плотностей от состава механической смеси, что дало возможность построить калибровочную линию (рис.6.4), которая была использована для определения состава диблок-сополимеров.

При сравнении ИК-спектров диблок - сополимера и механической смеси полистирола с ПБМА (рис.6.3, 6.5) можно отметить, что спектры практически идентичны. В обоих спектрах имеются

характерные полосы для стирола и БМА. Следует отметить, что полоса поглощения карбонильной группы очень интенсивная и четко проявляется даже при небольших содержаниях БМА в системе. Это дало нам возможность определить составы диблок – сополимеров при содержании БМА в них 3 – 5 %. Результаты приведены в табл. 6.2. Как видно из таблицы, диблок-сополимеры обогащены стиролом, что представляется вполне логичным исходя из предположения о необратимом ингибировании полимеризации БМА на алкоксиамине.

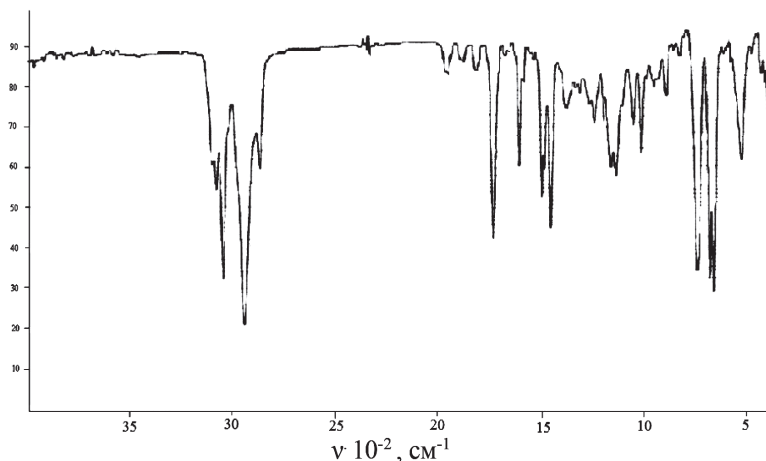


Рис.6.5. ИК-спектр диблок-сополимера стирола и БМА

Количество БМА в сополимере зависит от концентрации мономера реакционной смеси. При постоянной концентрации алкоксиамина с ММ 29 тыс. увеличение концентрации БМА в реакционной смеси от 2.1 до 5.2 моль/л приводит к повышению содержания звеньев БМА в сополимере от 0 до 5.8 %. Такие результаты очевидны, поскольку скорость роста цепи в любом случае зависит от концентрации мономера, независимо от механизма обрыва цепи. Основываясь на полученных закономерностях, предпринята попытка синтезировать диблок-сополимеры с более высоким содержанием БМА в макромолекулах. Для этого проводили синтез при высоких концентрациях БМА и увеличении времени синтеза. Результаты приведены в табл.6.3.

Таблица 6.2

Зависимость состава диблок – сополимеров от условий проведения синтеза, T=120°C, время синтеза 3 часа

№ образца ПС	M _n ПС	Конц. ПС, Моль /л *10 ⁴	Объем 0.01 М ТЕМПО, мл.	Конц. БМА, моль/л	Объем диоксиана, мл	Содержание звеньев в сополимере, мол %	
						СТ	БМА
1	12 000	11.46	0.07	3.1	3	-	-
2	17 000	17.2	0.10	3.1	3	94.5	5.5
3	26 000	7.86	0.05	3.1	3	96.9	3.1
4	29000	5.94	0.04	3.1	3	96.8	3.2
5	33000	7.20	0.04	3.1	3	96.7	3.3
4	29000	6.01	0.04	2.1	4	100	Не обнаружен
4	29000	5.97	0.04	4.2	2	94.9	5.1
4	29000	6.17	0.04	5.2	1	94.2	5.8

Таблица 6.3

Зависимость состава диблок-сополимера от условий синтеза, T=120 °C

№ образца ПС	M _n 10 ⁻³ ПС	Масса ПС, г	[ТЕМПО] × 10 ⁷ Моль (добавленный)	Время синтеза, час	Масса продукта, г	Содержание звеньев в сополимере, мол %	
						СТ	БМА
1	112	0.17	1.52	5.5	0.39	51	49
2	77	0.10	1.87	5	0.33	34	66
3	89	0.04	0.76	72	0.36	13	87
4	46	0.07	2.96	72	0.35	25	75

Достаточно большое увеличение массы сополимера по сравнению с вводимым полистиролом дает возможность рассчитать составы сополимеров из данных по привесу. Из приведенных результатов видно, что увеличение концентрации БМА в реакционной смеси и увеличение времени синтеза приводит к росту содержания звеньев БМА в сополимере. Причем удается получить сополимеры, обогащенные звеньями БМА. При низкой концентрации БМА в реакционной смеси также удается получить диблок-сополимеры с содержанием БМА 20-25 % при увеличении времени синтеза до

6 часов при использовании в качестве инициатора олигомерного алкоксиамина, который был синтезирован в условиях обратимого ингибирования в течение 20 мин. (табл. 6.4). Влияние концентрации БМА на состав сополимера понятно и находится в соответствии с общими закономерностями радикальной полимеризации. Рост содержания БМА с увеличением времени синтеза очевидно лимитирован константой распада алкоксиамина на активный и стабильный радикалы. Кроме того, наличие в реакционной смеси избытка ТЕМПО может привести к тому, что реакция обрыва цепи путем взаимодействия макрорадикала с ТЕМПО будет конкурирующей с реакцией роста цепи БМА.

Таблица 6.4

Зависимость состава диблок-сополимера от условий синтеза.
 $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ M_n ПС 4000, время синтеза 6 час., [БМА] = 2.0 моль/л

№ образца ПС	Масса ПС, г	[ТЕМПО] $\times 10^3$ Моль/л (добавленный)	Масса продукта, г	Содержание звеньев в сополимере, мол %	
				СТ	БМА
1	0.15	2.80	0.20	82	18
2	0.16	2.79	0.21	81	19
3	0.16	2.78	0.22	78	22
4	0.11	3.05	0.16	74	26

Механизм образования диблок – сополимеров можно представить следующим образом.

Инициирование осуществляется за счет распада алкоксиамина на активный радикал стирола и ТЕМПО. Рост цепи БМА осуществляется за счет последовательного присоединения звеньев БМА к активному радикалу. Обрыв цепи осуществляется путем взаимодействия макрорадикала с концевым звеном БМА с ТЕМПО по механизму необратимой рекомбинации или диспропорционирования. Как было показано выше, из двух возможных реакций необратимого ингибирования более вероятной представляется последняя.

Приведенные результаты показывают, что варьируя условия синтеза, а именно, концентрацию БМА, ММ и концентрацию алкоксиамина и время синтеза можно получать диблок-сополимеры с различным содержанием звеньев в полимерной цепи [11,12].

Таким образом, используя современные подходы высокотемпературной радикальной полимеризации в присутствии нитрок-

сильных радикалов, удается получать диблок-сополимеры с требуемым соотношением звеньев. Полученные диблок-сополимеры могут быть полезны в процессах стабилизации наноструктурной морфологии в полимерных композициях на основе полистирола и ПБМА.

Синтез диблок-сополимеров на основе стирола и N-винилкапролактама

Синтез диблочных сополимеров стирола и ВК, также как и стирола с БМА, осуществляли в 2 стадии. На первой стадии проводили полимеризацию стирола в условиях обратимого ингибирования ТЕМПО, инициатор динитрил азо изомаасляной кислоты (ДАК). Соотношение ТЕМПО:ДАК=1.2:1. Реакционную смесь предварительно прогревали при 90 °С в течение 3 часов. Далее температуру повышали до 120 °С. Синтезированный полистирол очищали посредством переосаждения в этанол, сушили под вакуумом до постоянной массы. На второй стадии процесса синтезированный полистирол использовали в качестве макроинициатора. Его смешивали с ВК. Для того, чтобы исключить возможность бимолекулярного обрыва в системе в реакционную смесь добавляли также ТЕМПО при мольном соотношении полистирол: ТЕМПО = 1:0.1. На второй стадии синтез осуществляли при 120 °С. Переосаждение сополимеров осуществляли в гексан. Характеристическую вязкость сополимеров определяли в бензоле при 25 °С.

Таблица 6.5

Синтез полистирола в условиях обратимого ингибирования

[ДАК], моль/л×10 ²	[ТЕМПО], моль/л×10 ²	Время синтеза при 120°С, мин	Выход,%	[η]	M _n ×10 ⁻³
0.11	0.13	180	15	0.24	40
3.39	4.067	20	20	-	2

Радикальная полимеризация стирола в присутствии нитроксильных радикалов при 120°С протекает в условиях обратимого ингибирования по псевдоживому механизму это дает возможность получать полистирол с различной ММ, варьируя время синтеза. (Табл.6.5)

M_n олигомера полистирола была определена по результатам элементного анализа на азот, с учетом того, что он содержит концевую группу ТЕМПО. Содержание азота в полимере по данным элементного анализа – 0.71 %. Выделенные и охарактеризованные образцы полистирола использовали в качестве макроинициаторов для осуществления полимеризации ВК. Синтез осуществляли в диоксане. С целью подавления возможного бимолекулярного обрыва цепи в реакционную смесь добавляли также ТЕМПО (0.1 % от количества макромолекул полистирола). Полимеризацию проводили при 120 °С в течение 6 часов. При этом реакционная смесь приобретала достаточно интенсивную светло-желтую окраску. Переосаждение сополимеров осуществляли в гексан. Синтезированные сополимеры были охарактеризованы гравиметрически, по результатам элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл. 6.6). Из таблицы 6.6 видно, что в течение 6 часов синтеза обнаруживается увеличение массы продукта. Это может свидетельствовать о присоединении звеньев ВК к радикалам, образующимся в результате диссоциации алкоксиамина. Расчет состава сополимера, произведенный по результатам элементного анализа и по результатам увеличения массы образца показал, что длина блока виниллактама в данных условиях значительно превышает длину блока звеньев стирола. Об образовании сополимера свидетельствует также увеличение характеристической вязкости от 0.24 для полистирола с $MM = 40000$ до 0.29 для сополимера на его основе.

Таблица 6.6

Синтез диблок-сополимеров стирола и ВК

Молекулярная масса ПСТ $\times 10^{-3}$	Масса ПСТ, г	Привес Δm , г	Содержание азота, N, %	Состав сополимера по данным анализа на азот, мол %		Состав сополимера из данных по привесу, мол %	
				СТ	ВК	СТ	ВК
2	0.0165	0.2020	9.73	4.5	95.5	9.8	90.2
40	0.0482	0.1894	8.74	16.9	83.1	25.4	74.6

Факт образования сополимера подтвержден методом ИК-спектроскопии. В спектре сополимера обнаруживаются полосы поглощения, характеризующие наличие, как звеньев стирола, так и ВК (рис.6.6).

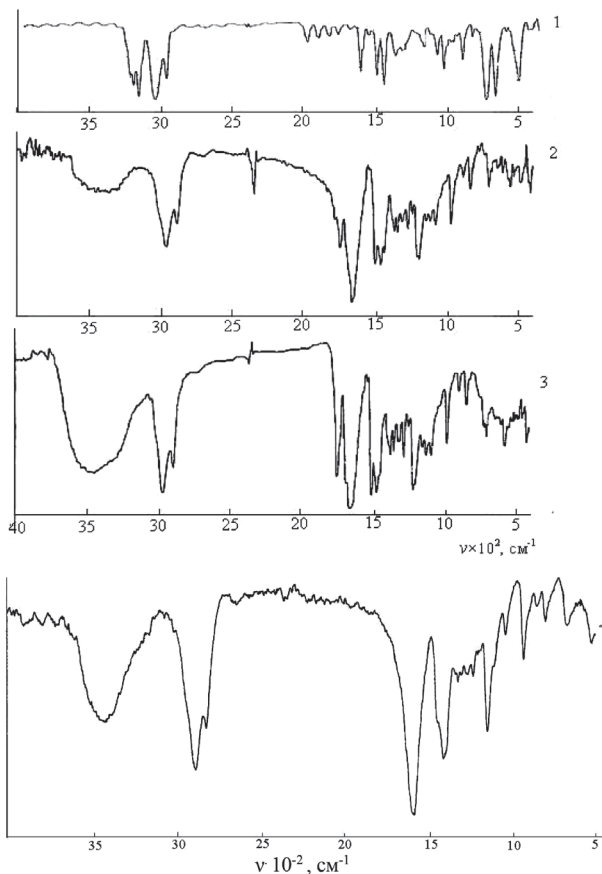


Рис.6.6. ИК-спектры полистирола (1), диблок-сополимеров (2,3) и ПВХ (4)

В ИК – спектре ПВХ проявляются полосы поглощения валентных колебаний – CH_2 и CH – групп в области 2890 и 2820 см^{-1} . Интенсивная полоса поглощения в области 1640 см^{-1} обусловлена наличием карбонильной группы. Полоса поглощения деформационных колебаний CH_2 групп проявляется в области $1400 - 1500 \text{ см}^{-1}$. В области $1267-1115 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы поглощения, обусловленные вероятно валентными колебаниями C-C связи. Более слабые полосы поглощения в области 940 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям C-C связи и маятниковым CH_2 связи.

В ИК-спектре диблок-сополимера проявляются все основные полосы поглощения, характеризующие наличие ВК. При $1640\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ – полосы поглощения карбонильной группы лактамного цикла, появляется новая полоса поглощения при 1740 см^{-1} , которая отсутствует у полистирола и ВК и возможно может свидетельствовать о протекании побочных реакций.

Известно, что ингибирование полимеризации виниллактамов стабильным нитроксильным радикалом тетраметилпиперидин-1 оксидом (ТЕМПО) при 120°C носит необратимый характер [13–14], что было показано на примере высокотемпературной полимеризации винилпирролидона. Эта особенность не позволяет проводить контролируемую псевдоживую полимеризацию мономеров этого класса в присутствии нитроксильных радикалов. По всей вероятности, присоединение звеньев ВК к макрорадикалу стирола, образующегося при диссоциации алкоксиамина осуществляется в одну стадию. При этом, регулирование размера блоков ВК может быть осуществлено исходя из известных закономерностей классической радикальной полимеризации [14].

Таким образом, высокотемпературная радикальная полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов использована как инструмент макромолекулярного дизайна с целью синтеза диблок-сополимеров стирола с бутилметакрилатом и винилкапролактамом. Синтез осуществлен в 2 стадии. На первой, синтезировали полистирол в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами. На второй стадии макромолекулы полистирола использованы в качестве макроинициаторов для полимеризации второго мономера.

Регулируя молекулярную массу алкоксиамина и его содержание в реакционной смеси, варьируя концентрацию мономера и время синтеза, можно осуществлять синтез диблок-сополимеров с регулируемым размером блоков. Подобные сополимеры могут быть использованы в процессах получения и стабилизации наноструктур в композиционных материалах на основе полимерных смесей.

Список литературы к главе 6

1. Рашидова С.Ш., Кудышкин В.О. Введение в химию высокомолекулярных соединений. Т.: Навруз. 2014. 194 с.

2. Концепции развития приоритетных научных направлений Академии наук Республики Узбекистан на 2008-2015 годы. Ташкент.: ФАН.2008 г.
3. Рашидова С.Ш. и др. Введение в нанонауку. Курс лекций. Ташкент: ИХФП АН РУз 2004 г.
4. Суздаев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (2-е издание, исправленное). М.: Либроком, 2009 г. 592 стр.
5. Беданокон А.Ю., Микитаев А.К., Борисов В.А., Микитаев М.А.// Материаловедение 2009.№1.
6. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова, 2010. - 99 с.
7. Беданокон А.Ю, Борисов В.А., Микитаев А.К. и др. Свойства полимерных нанокомпозитов // Пластические массы. №5, 2007.
8. «Polymer/Silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays», Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. Nova Science Publishers. New York, Mikitaev A.K., Bedanokov A.Yu., Mikitaev M.A., 2006
9. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации. // Высокомолек. соед. С. 2001.- Т.43.-№9.- С.1689-17
10. Заремский М.Ю. Псевдоживая радикальная полимеризация под действием нитроксидов: Авт. дисс. докт. хим. наук. –М.: МГУ. 2008.
11. Кудышкин В.О., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Синтез диблок-сополимеров на основе стирола и бутилметакрилата. / XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл.- Москва, 2007 г.- С. 863.
12. Вохидова Н.Р., Югай С.М., Кудышкин В.О., Аббарова З.М., Рашидова С.Ш. Получение нанокомпозиций на основе диблок-сополимеров, синтезированных с использованием «Активного» полистирола. // Химический журнал Казахстана. 2008 (21). С.146-150
13. Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш., Сурдина А.В., Заремский М.Ю., Голубев В.Б. Радикальная полимеризация N-винилпирролидона в условиях вторичного ингибирования. // Высокомолек. соед. 2007. -Т.49. -№12.-С.2206-2210.

14. Кудышкин В.О., Вохидова Н.Р., Аббарова З.М. , Карева Н.Д., Рашидова С.Ш. Синтез диблок-сополимеров на основе стирола и N-винилкапролактама.// ДАН РУз. 2008. № 3, С. 62-65.

Глава 7

Исследование разбавленных растворов поливинилкапролактама, синтезированного в присутствии агентов передачи цепи методом скоростной седиментации

Рассмотренные выше экспериментальные результаты показали, что проведение радикальной полимеризации ВК в присутствии агентов передачи цепи различной природы позволяет получать полимеры с невысокой ММ, вплоть до олигомеров. Это было подтверждено определением характеристической вязкости растворов полимеров, а, в случае применения ИПС в качестве агента передачи цепи, также посредством определения среднечисловой степени полимеризации по методу концевых групп. Поскольку практическое применение ПВК может осуществляться через его растворы, то представляло интерес исследование гидродинамического поведения макромолекул методом скоростной седиментации и вискозиметрии. Такие исследования также позволяют установить молекулярно-массовые характеристики ПВК, синтезированного в присутствии агентов передачи цепи.

До настоящего времени, достаточно подробно были изучены молекулярно – массовые характеристики ПВП [1]. Измерены коэффициент поступательной диффузии D_0 , коэффициент седиментации S_0 и характеристическая вязкость $[\eta]$ и установлены параметры уравнений Марка-Куна-Хаувинка. Данные гидродинамических исследований показывают, что ПВП в термодинамически хорошем растворителе проявляет себя как типичный гибкоцепный полимер.

Молекулярно – массовые характеристики ПВК изучены меньше. Методом светорассеяния и вискозиметрии исследованы молекулярные и конформационные характеристики фракций ПВП,

ПВК и образцов их статического сополимера 1:1 [2]. Получены константы уравнений Марка-Куна-Хаувинка, которые приведены в таблице 7.1

Таблица 7.1

Параметры уравнений Марка – Куна - Хаувинка ($[\eta]$ в $\text{м}^3/\text{кг}$) для ПВП, ПВК и их сополимера в различных растворителях при 25 °С [2]

Полимер	растворитель	$K \cdot 10^5$	α
ПВП	ДМФА	1.38	0.70
	вода	1.26	0.70
	этанол	0.72	0.80
ПВК	ДМФА	3.98	0.56
	вода	3.89	0.56
	этанол	0.25	0.80
Сополимер ВП-ВК	ДМФА	0.26	0.78
	вода	0.17	0.82
	этанол	0.15	0.86

Установлено влияние природы растворителя на конформационные характеристики макромолекул, моделируемых гауссовыми клубками с сильным гидродинамическим взаимодействием. Параметр α для ПВК одинаков в ДМФА и воде и близок к 0.5, В спирте величина α существенно выше, что может свидетельствовать о лучшем взаимодействии полимер – растворитель в системе этанол-ПВК. Также установлено, что цепь сополимера более гибкая, чем цепи гомополимеров ПВК и ПВП. Следует отметить, что в работе [2] молекулярные характеристики ПВК определены для узких фракций высокомолекулярного полимера в диапазоне ММ 3.77×10^5 - 1.67×10^6 . В то же время, известно, что параметры уравнений Марка – Куна – Хаувинка зависят не только от химической природы элементарного звена, растворителя и температуры, но и от диапазона ММ полимера. Поскольку для ПВК наибольший интерес представляют полимеры с невысокой ММ, то необходимо изучить их молекулярные характеристики в диапазоне невысоких ММ.

Для исследования разбавленных растворов полимеров использовали метод скоростной седиментации, реализуя который можно выявить также особенности гидродинамического поведения макромолекул и их конформации в растворах. Этот параметр особенно важен, поскольку особенности природы ПВК обуславливают их применение именно в виде растворов. Исследовали молекулярно-

массовые характеристики ПВК, синтезированного в присутствии как АБ, так и ИПС в качестве агентов передачи цепи. При этом, в присутствии АБ были синтезированы полимеры в диапазоне ММ $(59 - 198) \cdot 10^3$, а в присутствии ИПС были синтезированы более низкомолекулярные образцы $(15.7 - 48.4) \cdot 10^3$. В обоих случаях синтез полимеров осуществляли при постоянной концентрации инициатора (10^{-2} моль/л) и различных соотношениях мономер: агент передачи цепи при 60°C .

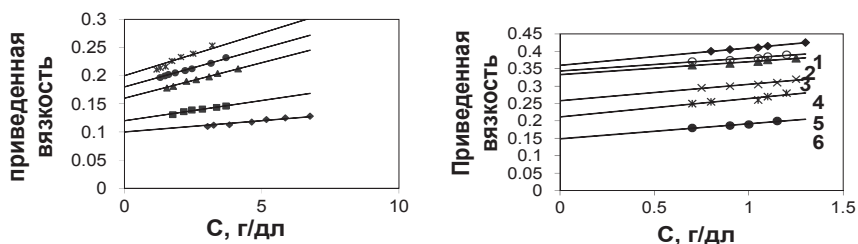


Рис.7.1. Зависимость приведенной вязкости водного раствора ПВК (25°C) от концентрации полимера, синтезированного при различных соотношениях ВК:ИПС, растворитель вода (а) и ВК:АБ растворитель ДМФА (б)

С целью определения характеристической вязкости $[\eta]$ раствора ПВК, установлена зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{уд}}/c$) от концентрации полимера. В качестве растворителя для полимеров, синтезированных в присутствии АБ использовали ДМФА, для образцов, полученных в присутствии ИПС - вода. Видно (рис.7.1), что в обоих случаях эта зависимость имеет прямолинейный вид с положительным наклоном. Следует отметить, что экспериментальные данные обрабатывали в координатах уравнений Хаггинса и Кремера. Для всех исследованных образцов сумма констант Хаггинса и Кремера $K_x + K_k \sim 0.5$.

С увеличением концентрации как АБ, так и ИПС в реакционной смеси уменьшается $[\eta]$ синтезированных полимеров, что свидетельствует об уменьшении ММ полимеров с увеличением концентрации агента передачи цепи, что подтверждает показанный в главе 3 механизм реакции.

Для определения коэффициента седиментации использовали метод скоростной седиментации [3]. Ультрацентрифугирование разбавленных растворов полимеров проводили на ультрацентри-

фуге 3170 МОМ (Венгрия) при скорости вращения ротора 45000 об/мин в двухсекторной кювете. Температура 298 К, растворитель-вода для образцов ПВК, синтезированных в присутствии ИПС, ДМФА для ПВК, синтезированного в присутствии АБ. Для всех образцов и концентраций наблюдалась линейная зависимость $\ln X$ от t , где X - координата мениска, t - время центрифугирования (рис.7.2) при коэффициенте увеличения ($K_{ув}=10$). Линейность в координатах $\ln X - t$ свидетельствует об отсутствии искажающих эффектов при центрифугировании [3].

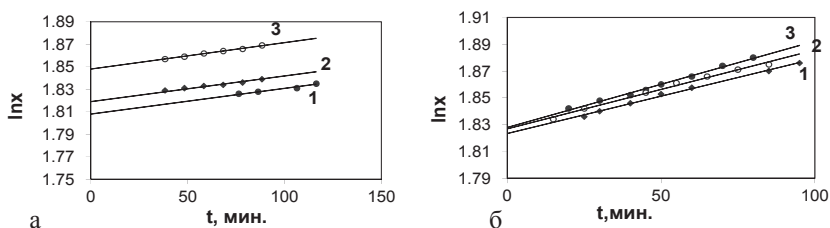


Рис.7.2. Зависимость $\ln X$ от времени седиментации для ПВК. Концентрация ПВК в воде ($\text{г}/100\text{см}^3$) 0.65 (1), 0.45 (2), 0.35 (3) (а). Концентрация ПВК в ДМФА ($\text{г}/100\text{см}^3$) 0.21 (1), 0.15 (2), 0.06 (3) (б)

Коэффициенты седиментации S рассчитывались нами как тангенс угла наклона приведенной зависимости с учетом угловой скорости вращения (рис.7.3). Для получения S_0 проводили экстраполяцию зависимости $1/S$ от C к нулевой концентрации, в соответствии уравнением $S^{-1}=S_0^{-1}(1+k_s C)$, где k_s - концентрационный параметр коэффициента седиментации. Из рис.7.3 видно, что для более высокомолекулярных образцов имеет место более ярко выраженная концентрационная зависимость коэффициентов седиментации. Величины k_s приведены в табл.7.2, 7.3.

Концентрационный параметр коэффициента седиментации k_s монотонно увеличивается с ростом S_0 по мере увеличения ММ образцов (табл.7.2, 7.3). Известно, что теоретические значения коэффициента пропорциональности $\gamma = k_s/[\eta] \sim 1.4-1.7$, зависящего от гидродинамической проницаемости макромолекул, и от термодинамического качества растворителя, хорошо согласуются с экспериментальными данными для большинства гибкоцепных полимеров в термодинамических хороших растворителях [4]. Для жесткоцепных полимеров эта величина, обычно меньше и имеет

место тенденция к понижению γ по мере уменьшения длины макромолекулярной цепи.

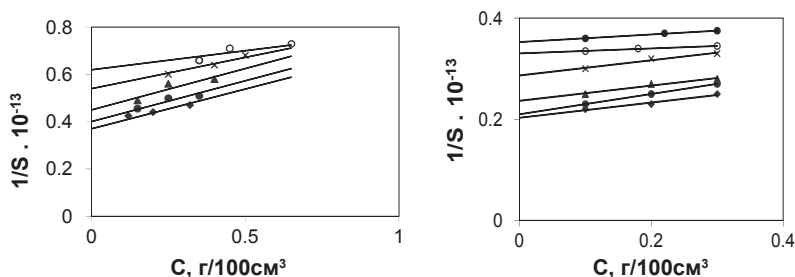


Рис.7.3. Концентрационная зависимость коэффициента седиментации ПВК, полученного при различных соотношениях ВК:ИПС, растворитель Вода, 25^oС (а), ВК:АБ, растворитель ДМФА, 25^oС (б)

При известных коэффициентах седиментации и характеристической вязкости можно рассчитать величины $M_{S\eta}$ полимера по следующему уравнению [5]:

$$M_{S\eta} = [\eta_0 S_0 R / (1 - \nu \rho_0) A_0]^{3/2} ([\eta] / 100)^{1/2}, \quad 7.1$$

при значении гидродинамического инварианта $A_0 = 3.2 \cdot 10^{-10}$ эрг/град.моль^{1/3}. Следует отметить, что подобные величины гидродинамического инварианта характерны для большинства гибкоцепных полимеров [5]. Величина фактора плавучести $1 - \nu \rho_0$ определена нами пикнометрически в воде и ДМФА при 298 К и составила 0.276 и 0.200 соответственно. R-универсальная газовая постоянная, η_0 -вязкость воды = $0.894 \cdot 10^{-2}$ П, вязкость ДМФА = $0.795 \cdot 10^{-2}$ П.

Таблица 7.2

Молекулярно-массовые характеристики поливинилкапролактама, синтезированного в присутствии изопропилового спирта. Растворитель - вода

№	[M], моль/л	[ИПС], моль/л	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	k_s	$M_{S\eta} \cdot 10^{-3}$	$\gamma = k/[\eta]$
1.	0.74	11.81	0.10	1.61	0.15	15.7	1.50
2.	1.0	11.32	0.12	1.85	0.20	21.2	1.67
3.	1.48	10.46	0.16	2.22	0.26	32.2	1.63
4.	1.85	9.81	0.18	2.50	0.30	40.9	1.67
5.	2.50	8.72	0.20	2.70	0.31	48.4	1.56

Можно отметить, что полученные нами величины γ , которые изменяются в интервалах 1.50-1.67 и 1.42 – 1.63 для ПВК, синтезированного в присутствии ИПС и АБ соответственно, характерны для гибкоцепных макромолекул.

Таблица 7.3

**Молекулярно-массовые характеристики
поливинилкапролактама, синтезированного в присутствии АБ**

№	$[\eta] \cdot 10^2$, МОЛЬ/Л	$[АБ] \cdot 10^2$, МОЛЬ/Л	$[\eta]^* \cdot 10^{-2}$, СМ ³ /Г	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	k_s	$M_{S\eta} \cdot 10^{-3}$	$\gamma = k/[\eta]$
1	0.61	-	0.36	4.6	0.59	198	1.63
2	0.91	0.37	0.34	4.5	0.55	186	1.61
3	1.22	0.37	0.33	4.2	0.43	166	1.31
4	1.22	1.85	0.26	3.4	0.37	105	1.42
5	1.22	3.72	0.21	3.0	-	80	-
6	1.22	5.54	0.15	2.8	-	59	-

Для определения констант уравнений Марка-Куна-Хаувинка зависимости характеристической вязкости и коэффициентов седиментации от ММ приведены в билигарифмических координатах. В исследуемом интервале $M_{S\eta}$ имеется линейная зависимость логарифмов характеристической вязкости и коэффициентов седиментации от логарифма $M_{S\eta}$ (рис.7.4).

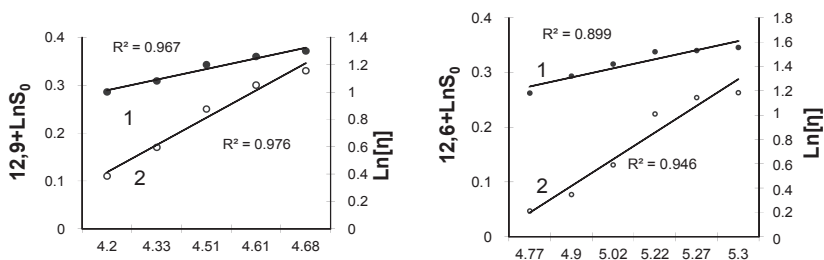


Рис.7.4. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости (1) и коэффициента седиментации (2) от молекулярной массы ПВК. Растворитель вода (а), растворитель ДМФА (б)

На основании приведенных зависимостей выведены уравнения Марка-Куна-Хаувинка для ПВК в воде и ДМФА, коэффициенты которых приведены в табл.7.4.

Таблица 7.4

Константы уравнений Марка–Куна–Хаувинка ($[\eta]$ в см³/г) при 25°C

Интервал ММ	$K_{\eta} \cdot 10^2$	α	$K_S \cdot 10^{15}$	$1-\beta$
(15.7 - 48.4) × 10 ³ Растворитель вода	2.23	0.63	1.91	0.46
(59 – 198) × 10 ³ Растворитель ДМФА	0.96	0.67	2.21	0.43

Отклонение показателей степени α и β от 0.5 свидетельствует о том, что применяемый растворитель является термодинамически хорошим. Интересно отметить, что показатель α отличается от полученного ранее в интервале ММ ПВК $3.77 \times 10^5 - 1.67 \times 10^6$ (табл.7.1) [2,6,7]. Величина α как в воде, так и в ДМФА в исследованном нами диапазоне ММ выше, чем в табл.7.1 для высокомолекулярных фракций ПВК. Это может быть вызвано тем, что в нашем случае исследования проводились для нефракционированных образцов. Величины α (табл.7.4) свидетельствуют о том, что для образцов в исследованном нами интервале ММ обеспечивает лучшее взаимодействие полимер-растворитель, чем для высокомолекулярных фракций ПВК. Таким образом, в исследованных интервалах ММ следует применять выведенные нами уравнения для определения ММ по значениям $[\eta]$.

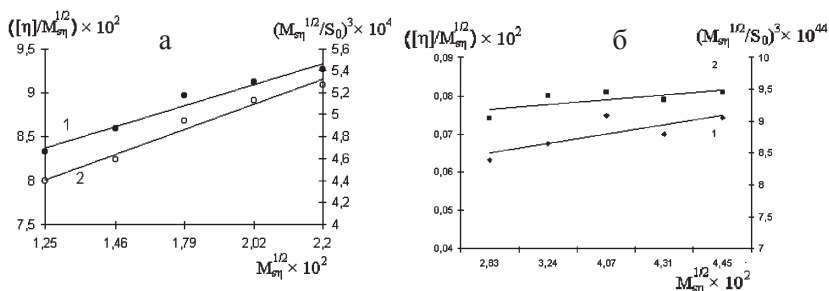


Рис.7.5. Зависимость в координатах уравнений Штокмайера - Фиксмана ($(M_{sn}^{1/2}/S_0)^3$ (1) и $[\eta]/M_{sn}^{1/2}$ (2) от $M_{sn}^{1/2}$. Растворитель вода (а), растворитель ДМФА (б)

На рис.7.5 изображена зависимость в координатах уравнений Штокмаера-Фиксмана, которая представляется следующим образом [3,4]:

$$[\eta]/M_{S_n}^{-1/2} = \Phi_0(\lambda A/M_0)^{3/2} + 0.51\Phi_0 B M_{S_n}^{-1/2} \quad 7.2$$

$$(M_{S_n}^{-1/2}/S_0)^3 = (N_A \eta_0 - P_0/1 - \nu \rho_0)^3 [(\lambda/M_0)^{3/2} A^{3/2} + B M_{S_n}^{-1/2}] \quad 7.3$$

где, Φ_0 - постоянные Флори и Кирквуда; $P_0=5.11$; M - молекулярная масса мономерного звена = 139; λ - его длина в направлении основной цепи $2.5 \cdot 10^{-8}$ см; B - параметр, характеризующий взаимодействие полимера и растворителя.

Невозмущенные размеры сегментов макромолекул приведены в табл.7.5

Таблица 7.5

Невозмущенные размеры сегментов макромолекул по данным седиментации (A_p), вискозиметрии (A_η) и средние значения (A_{cp}) при 25°C

Интервал ММ	$A_p \times 10^8$ см	$A_\eta \times 10^8$ см	$A_{cp} \times 10^8$ см
(15.7 - 48.4) 10^3 Растворитель вода	27.45	20.87	24.16
(59 - 198) $\cdot 10^3$ Растворитель ДМФА	31.6	21.3	26.5

Полученные значения A_{cp} являются обычными для гибкоцепных макромолекул и хорошо согласуется с полученными ранее результатами, где отмечалось, что макромолекулы ПВК с высокой ММ могут быть аппроксимированы моделью непротекаемых гауссовых клубков [2].

Для получения распределения по ММ образцов с невысокими ММ, полученными в условиях слабого ингибирования использовали 2-х секторные кюветы, создающие искусственную границу. Для определения ММР использовали метод «графического» фракционирования в седиментационном анализе [3]. Так как скорость седиментации зависит от молекулярной массы макромолекул, то при центрифугировании наблюдается непрерывное отставание макромолекул с меньшей ММ от более высокомолекулярных.

Пересчет $q(r)$ к $q(S)$ проводили с использованием соотношения:

$$q(S) = q(R)r^3 w^2 t / r_a^2 \quad 7.4$$

где, r_a - расстояние от оси вращения до мениска кюветы, w - угловая скорость вращения ротора, c^{-1} ., t - время, сек.

Для получения однозначных характеристик ММР необходимо убедиться в отсутствии эффектов гидростатического сжатия. Это видно из линейной зависимости $\ln x$ от t (рис.7.2) Также учи-

тивали влияние диффузии макромолекул на форму кривой. Поскольку при седиментации наблюдается изменение концентрации в кювете, то в результате наличия градиента концентраций возникает диффузионный поток макромолекул. Дисперсия обусловлена как полидисперсностью образца, так и диффузным фактором. Для получения истинного распределения по коэффициентам седиментации, влияние диффузии учитывали экстраполяцией седиментограмм $q(S_i)$ к $t^{-1} \rightarrow 0$. В соответствии с известной формулой:

$$q_{\text{каж}}(S) = q(S) + \Phi(S) / r^2 t \quad 7.5$$

Далее учитывали концентрационный эффект. Влияние концентрационной эффект зависимости S сказывается в сужении седиментационной кривой с ростом концентрации. Для устранения этого эффекта, интегральные кривые коэффициентов седиментации, полученные при разных концентрациях с учетом диффузии, разбивали на 20 отрезков по оси ординат, проводили экстраполяцию значений S к нулевой концентрации и получали зависимость $q(S_0)$. На рис.7.6 приведены кривые распределения по коэффициентам седиментации для ПВК с ММ $15.7 \cdot 10^3$ и $48.4 \cdot 10^3$. Эти распределения получены с учетом влияния диффузии и устранения концентрационного эффекта. Аналогичные кривые были получены для других образцов полимеров. Переход от распределения по коэффициентам седиментации к ММР возможен в том случае, если существует однозначное соответствие между S_0 и ММ. Это справедливо для линейных гомополимеров. Поэтому, в нашем случае интегральное распределение по ММ можно получить из $q(S)$ простой заменой переменной на оси абсцисс [3]. Для этого использовали коэффициенты уравнений (табл.7.4.) полученные на основании логарифмических зависимостей S_0 от M_{S_0} (рис.7.4). На рис.7.7 приведены интегральные кривые ММР для образцов с различной ММ. Для расчета M_n и M_w кривые делили на 10 отрезков по оси ординат, определяли в каждой точке величину M_i и рассчитывали моменты ММР по формулам:

$$M_w = 0.1 \sum_{i=1}^n M_i; \quad M_n = 10 / \sum_{i=1}^n 1/M_i \quad 7.6$$

Величины M_n , M_w , а также параметры полидисперсности M_w / M_n приведены в табл. 7.6, 7.7.

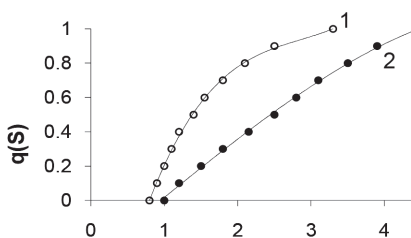


Рис.7.6. Распределение по коэффициентам седиментации для образцов ПВК с $M_{sn} = 15.710^3(1)$ и $M_{sn} = 48.4 \cdot 10^3$ (2)

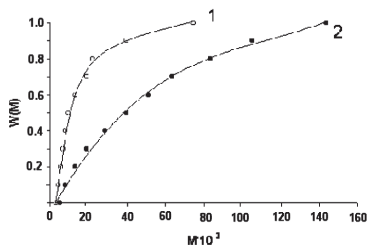


Рис.7.7. Интегральные кривые ММР ПВК $M_{sn} = 15.710^3(1)$ и $M_{sn} = 48.4 \cdot 10^3$ (2)

Таблица 7.6

Молекулярные массы и параметры полидисперсности ПВК, синтезированного при различных соотношениях ВК:ИПС

№	$[M]$, МОЛЬ/Л	$[S]$, МОЛЬ/Л	$M_{Sn} \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1.	0.74	11.81	15.7	20.3	10.0	2.04
2.	2.50	8.72	48.4	55.6	26.3	2.11

Таблица 7.7

Молекулярные массы и параметры полидисперсности ПВК, синтезированного при различных концентрациях АБ в реакционной смеси

№	$[I] \cdot 10^2$, МОЛЬ/Л	$[АБ] \cdot 10^2$, МОЛЬ/Л	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	M_z/M_w
1	0.61	-	180.6	103.3	249.8	1.8	1.4
2	0.91	0.37	165.2	106.8	248.0	1.7	1.5
3	1.22	0.37	122.7	63.7	175.5	1.9	1.4
4	1.22	1.85	85.4	39.6	132.0	2.1	1.5
5	1.22	3.72	73.8	34.0	111.3	2.1	1.5
6	1.22	5.54	63.8	29.7	88.7	2.2	1.4

Приведенные результаты позволили связать характеристическую вязкость нефракционированных образцов (таблица 7.3) и среднечисловой инкремент M_n , полученный обчетом кривых ММР (табл.7.7). Было получено уравнение $[\eta] = 7.43 \cdot 10^{-4} M^{0.53}$, ко-

торое мы использовали для вычисления молекулярных масс ПВК в расчетах констант передачи цепи.

Как видно, из приведенных результатов, несмотря на существенную разницу в ММ образцов ПВК, величины параметра полидисперсности M_w/M_n близки к 2. Причем это наблюдается как для полимеров, синтезированных в присутствии ИПС, так и АБ. Известно, что M_w/M_n для полимеров, синтезированных в присутствии слабых ингибиторов может быть выражена следующим уравнением [8]:

$$M_w/M_n = \{[3-\lambda+2(\beta+\gamma)][1+\lambda+2(\beta+\gamma)]\}/2(1+\beta+\gamma)^2 \quad 7.7$$

где $\beta=R_{ts}/R_{i0}$, где R_{ts} и R_{i0} – скорости мономолекулярного обрыва (деградационной передачи цепи) и бимолекулярного обрыва соответственно. λ – доля реакции диспропорционирования в бимолекулярном обрыве цепи, $\gamma = R_{ts}^{\sim}/R_{i0}$, где R_{ts}^{\sim} – скорость реакции взаимодействия стабилизированного сопряжением аллильного радикала с радикалом роста цепи. На основании результатов кинетических исследований, приведенных ранее, было показано, что с увеличением концентрации аллильных соединений в реакционной смеси возрастает величина R_{ts} , что внешне проявляется в снижении скорости полимеризации и увеличении порядка по инициатору до 1. В этом случае, $\beta > 1$. Анализ уравнения показывает, что при этом величина M_w/M_n полимеров должна быть близка к 2. Причем, тот факт, что стабилизированный сопряжением аллильный радикал способен обрывать еще одну реакционную цепь, взаимодействуя с макрорадикалом (а в этом случае $\gamma > 0$) также способствует тому, что $M_w/M_n \rightarrow 2$. Следует отметить, что данное уравнение вполне применимо также для случая, когда ограничение ММ полимеров протекает не за счет слабого ингибирования, а путем обычной эффективной передачи цепи, как в случае применения ИПС. В этом случае, γ должна быть близка к нулю, поскольку радикал ИПС активный и способен реагировать с двойной связью мономера, а величина β также как и в случае применения аллильных соединений зависит от концентрации агента передачи цепи. В случае, когда скорость реакции передачи цепи на ИПС будет выше, чем скорость бимолекулярного обрыва, $\beta > 1$ и тогда $M_w/M_n \rightarrow 2$, что и подтверждается экспериментально (табл. 7.6, 7.7). Следует отметить, что близкие значения параметров полидисперсности были получены при исследовании молекулярно - массовых характеристик сополи-

меров ВП с рядом аллильных соединений [9], что подтверждает приведенные рассуждения.

Очевидно, величины \bar{M}_w/\bar{M}_n обусловлены как механизмом ограничения длины полимерной цепи в радикальной полимеризации, так и конверсионным фактором, связанным с изменением концентраций компонентов реакционной смеси с увеличением конверсии, а также гель-эффектом. В нашем случае, образцы были синтезированы до низких степеней превращения (выход <10%), что позволило исключить влияние конверсии на ММ. Степень полидисперсности полимеров $K_n = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ в радикальной полимеризации зависит от механизма ограничения молекулярной массы. Это может быть рекомбинация макрорадикалов, диспропорционирование или реакция передачи цепи. Хорошо известно, что при проявлении рекомбинации следует ожидать величины $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.5$, в случае проявления диспропорционирования или передачи цепи \bar{M}_w/\bar{M}_n близка к 2. Таким образом, полученные результаты параметров полидисперсности подтверждают механизм полимеризации, который был выведен нами ранее на основании кинетических измерений.

В работах [11,12] авторы исследовали молекулярно массовые характеристики ПВК, синтезированного в присутствии 3-меркаптопропионовой кислоты в качестве агента передачи цепи при полимеризации в диоксане и этаноле. Установлено, что при увеличении мольного соотношения 3-меркаптопропионовая кислота/мономер от 0 до 0.1 среднечисловая ММ ПВК снижается от 59 000 до 25 000 при полимеризации в диоксане. При полимеризации в этаноле увеличение молярного соотношения передатчик цепи/ПВК от 0 до 0.12 приводит к снижению \bar{M}_n от 29 000 до 12 500. Это вызвано как протеканием реакции передачи цепи, так и снижением отношения $K_p/K_t^{0.5}$ с увеличением содержания 3-меркаптопропионовой кислоты в системе. В то же время, следует отметить, что величины параметров полидисперсности находятся в интервале 1.53-2.27 для ПВК, синтезированного в этаноле и 1.81 – 1.98 для ПВК синтезированного в диоксане. Эти результаты также близки к значениям, полученным для ПВК, синтезированного в присутствии АБ и ИПС в качестве агентов передачи цепи [13].

В целом, для радикальной полимеризации характерно достаточно широкое ММР, особенно при синтезе полимеров до глубоко-

ких степеней превращения. Большая ширина ММР обуславливается наличием в системе гель-эффекта, который является следствием увеличения вязкости системы. Поскольку реакция обрыва цепи в радикальной полимеризации является диффузионно контролируемым процессом, то увеличение вязкости всегда приводит к снижению скорости обрыва, при том, что скорость роста цепи меняется не так значительно. Это приводит к увеличению скорости полимеризации и ММ полимеров. Следовательно, наличие гель-эффекта приводит к тому, что по мере развития процесса образуются макромолекулы с все большей ММ, а это приводит к широкому ММР. Авторы [14] исследовали полимеризацию ВК в бензоле в широком интервале конверсий. Гель эффект был зафиксирован для систем с высокой начальной концентрацией мономеров. При этом уменьшение константы скорости бимолекулярного обрыва на стадии аутоускорения происходит примерно в 40 раз. При уменьшении начальной концентрации мономера влияние гель эффекта снижается и при концентрации мономера 2 моль/л, полимеризация характеризуется первым порядком по мономеру во всем интервале конверсий. Интересно отметить, что при высоких начальных концентрациях мономера в системе наблюдается проявление второй высокомолекулярной моды на кривых ММР. Это зависит как от концентрации мономера, так и от конверсии. Высокомолекулярная фракция появляется же при конверсии 45% при полимеризации системы, содержащей 90 масс % ВК. То есть, увеличение исходной концентрации ВК и конверсии в системе приводит не только к возникновению гель эффекта, но и к проявлению бимодального ММР. Подобного не наблюдалось при полимеризации ВП. Синтезируя ПВК в присутствии агентов передачи цепи, можно избежать появления полимера с очень широким ММР. Это связано с тем, что ограничение ММ в таком случае в основном протекает не путем диффузионно контролируемой реакции бимолекулярного обрыва (особенно в разбавленных растворах мономера в ИПС), а за счет реакции передачи цепи. Это в существенной степени снижает влияние гель - эффекта, который является нежелательным явлением, поскольку ведет к получению полимеров с очень широким ММР. В связи с этим проведение радикальной полимеризации ВК в присутствии агентов передачи цепи представляется целесообразным в реальном технологическом процессе при синтезе ПВК с низкими

ММ, вплоть до олигомера. При этом, алифатические спирты являются растворителями, одновременно играющими роль агентов передачи цепи, а АБ является добавкой, эффективно снижающей ММ полимера.

Таким образом, на основании исследований разбавленных растворов ПВК методом скоростной седиментации показано, что поведение ПВК в разбавленных растворах, в целом, характерное для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях. Параметр α уравнения Марка – Куна – Хаувинка для нефракционированных образцов ПВК в диапазоне ММ $(14 - 198) \times 10^3$ несколько отличается в большую сторону по сравнению с таковым для фракционированных образцов ПВК в диапазоне ММ $3.77 \times 10^5 - 1.67 \times 10^6$, что может свидетельствовать о лучшем взаимодействии в системах полимер – растворитель для образцов ПВК в низкомолекулярном диапазоне.

Исследования ММР образцов ПВК, синтезированного в присутствии агентов передачи цепи в качестве регуляторов показывают, что величина параметра полидисперсности M_w / M_n близка к 2, что подтверждает механизм радикальной полимеризации в присутствии алильных соединений и алифатических спиртов, приведенный в главе 3. Это позволяет проводить целенаправленный синтез полимеров с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками для конкретных прикладных целей. Это представляет интерес для синтеза водорастворимых полимеров класса поли N-виниламидов, в частности, для синтеза ПВК с низкими молекулярными массами, поскольку особенности гидратации этого полимера, открывающие перспективу его практического использования в биотехнологии проявляются в достаточно узком диапазоне низких ММ. Установление влияния ММ на гидратацию может иметь практическое приложение для синтеза полимеров с заданными сорбционными характеристиками.

Особенности сорбции паров воды олигомерами N-винилкапролактама

Известно, что для ряда физико-химических свойств полимерных систем имеет место их зависимость от молекулярной массы (ММ), которая исчезает при достаточно больших значениях степеней полимеризации (N). Обычно это объясняется тем, что в обла-

сти низких ММ имеет место влияние концевых групп олигомеров на их свойства [15]. Это влияние исчезает при достаточно больших N , когда концентрация концевых групп в полимере становится пренебрежимо мала. Исследована зависимость сорбции паров воды олигомерами N-ВК с концевыми гидроксильными группами от их ММ. Олигомеры ВК синтезировали в условиях, приведенных в главе 3 (табл.3.4). Для установления сорбционных свойств применяли весовой вариант статистической сорбции, который позволяет одновременно измерить количество поглощенного полимером пара и равновесное давление паров растворителя над образовавшимся раствором. Исследования проводили на высоковакуумной сорбционной установке с ртутными затворами и кварцевыми весами Мак - Бэна в интервале относительных влажностей 0-100% при $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Перед проведением опытов исследуемые полимеры (в виде порошков) и воду предварительно дегазировали посредством трехкратного замораживания с последующим оттаиванием и одновременным эвакуированием замороженной жидкости при остаточном давлении 10^{-3} Па. Суммарная относительная погрешность величины равновесного количества сорбированной воды на 1 г. полимера не превышала 3%, а относительная систематическая погрешность в измерении давления пара не превышала 0.1%. Были получены изотермы сорбции паров воды для синтезированных олигомеров. Характер изотерм сорбции характерен для рыхло упакованных стеклообразных полимеров. Начальный участок изотермы отвечает стеклообразному состоянию системы полимер - вода, на котором одновременно происходят процессы физической адсорбции воды в неплотностях упаковки полимера и его набухание, которое разделить невозможно. При значениях относительной влажности $P/P_0 > 80\%$ система переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние и основную роль играет термодинамическое сродство воды к полимеру. На рис.7.8 приведена зависимость количества молекул воды на элементарное звено от N олигомеров. Приведенные результаты показывают, что при одинаковых величинах относительной влажности, наиболее высокое влагопоглощение наблюдается для образцов ПВК с низкой M_n . Влияние молекулярной массы на сорбцию проявляется в области низких M_n . С увеличением степени полимеризации такая зависимость исчезает.

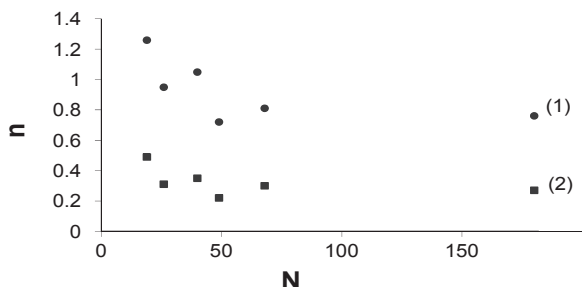


Рис.7.8. Зависимость числа молекул воды на мономерное звено от степени полимеризации для относительной влажности 100% (1) и 80% (2)

Исследована кинетика сорбции паров воды образцами ПВК. Опыты проведены с полимерами с наиболее низкой и наиболее высокой M_n (рис 7.9).

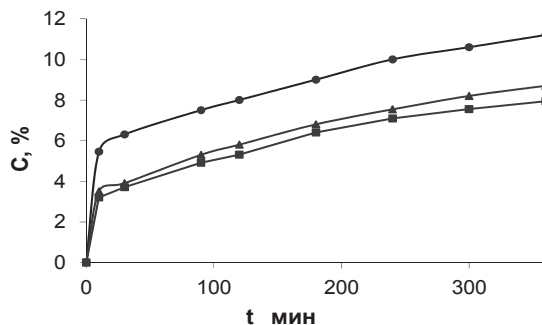


Рис.7.9. Зависимость степени сорбции влаги образцами ПВК с молекулярной массой 2600 (1), 25000 (2), 9500 (3) от времени. Относительная влажность 100%

Из приведенных результатов видно, что скорость сорбции влаги образцом с $M_n = 2600$ существенно выше, чем у образцов с $M_n = 9500$ и 25000 , кривые кинетики сорбции у которых практически совпадают. Скорость сорбции паров воды резко замедляется по достижении определенной степени сорбции. Причем, если для ПВК с $M_n = 2600$ замедление наблюдается при $C=5.5\%$, то для образцов с $M_n = 9500$ и 25000 такое замедление имеет место уже при $C = 3\%$. По-видимому, резкое падение скорости сорбции связано с заполнением

активных центров (C=O групп), находящихся на поверхности и последующей медленной диффузией вглубь полимера. Тот факт, что в случае низкомолекулярного ПВК замедление сорбции наблюдается при более высоких значениях степени сорбции может свидетельствовать о большей доступности карбонильных групп олигомера для паров воды. Это вероятно связано с более высокой концентрацией карбонильных групп, находящихся на поверхности.

Таким образом, ПВК с низкой M_n проявляет более высокие гидрофильные свойства. Ранее, при исследовании взаимодействия воды с ПВК в растворе, было обнаружено, что с увеличением степени полимеризации, при переходе от олигомера к полимеру наблюдается постепенная частичная дегидратация звеньев и формирование гидратных слоев, в особенности первого слоя, взаимодействующего с C=O - группами в малополярных областях. Это объяснялось тем, что с увеличением молекулярной массы, мономерные звенья экранируют C=O группы, затрудняя их взаимодействие с молекулами растворителя [1]. Иллюстрацией этого фактора является повышение температуры фазового разделения ПВК в воде при понижении среднечисловой ММ фракций. Значительный подъем $T_{фр}$ для выделенных методом ГПХ фракций ПВК обнаруживается с $M_n < 5000$. Чем ниже ММ, тем выше $T_{фр}$ и соответственно больше молекул воды, приходящихся в среднем на одно звено в гидратной оболочке макромолекулы [1].

Исходя из классических представлений, в области молекулярных масс олигомеров можно было ожидать влияния концевых групп на свойства полимеров. В связи с этим следует отметить, что каждое звено ПВК содержит гидрофильную карбонильную группу, образующую с водой водородные связи. Поэтому, увеличение концентрации концевых гидроксильных групп в полимере не должно оказывать существенного влияния на увеличение его гидрофильности. Это подтверждается исследованиями сорбции паров воды поливиниловым спиртом (ПВС) с ММ 28000. При 100% относительной влажности влагопоглощение ПВС составляет 21%, что соответствует наличию примерно 0.65 молекул воды на одно элементарное звено. В нашем случае, образцы ПВК при 100% относительной влажности содержат 0.76 - 1.26 молекул воды на одно элементарное звено в зависимости от ММ. Таким образом, ПВК не менее гидрофилен, чем ПВС. Отсюда можно сделать вывод, что увеличение концентрации

гидроксильных групп в полимере не может объяснить факт существенного возрастания сорбции паров воды с понижением ММ.

По нашему мнению, можно предложить другое объяснение факту исчезновения зависимости сорбционных характеристик полимера от молекулярной массы [16]. Рассмотрим адсорбцию молекул хорошего растворителя из газовой фазы выделенной макромолекулой. Будем считать, что адсорбция молекул растворителя осуществляется гидрофильными группами макромолекулы, находящимися снаружи (на “поверхности”) макромолекулы. Если рассматривать макромолекулу как объект нефрактальной природы, то в соответствии с [17] можно показать, что для частицы сферической формы отношение суб-частиц на поверхности к общему числу суб-частиц определяется соотношением

$$X = \frac{N_s}{N} \propto N^{-\frac{1}{3}} \quad 7.8$$

здесь X – отношение числа суб-частиц находящихся на поверхности к полному числу суб-частиц в макромолекуле;

N_s - число суб-частиц на поверхности частицы;

N - число суб-частиц в частице, в нашем случае это степень полимеризации.

Причем ясно, что величина X пропорциональна величине адсорбции, поскольку число суб-частиц на поверхности пропорционально числу адсорбированных молекул растворителя, а общее число суб-частиц в частице – масса сорбента. Зависимость на рис. 7.8 в области низких N хорошо описывается приведенным выше уравнением.

Известно, что макромолекулярный клубок в хорошем растворителе является фракталом с фрактальной размерностью (D_F) $5/3$ и $1/2$ соответственно [17,18]. Поскольку линейная полимерная макромолекула является односвязанным массовым фракталом, то ее поверхность тоже фрактальна, с тем же показателем [19,20]

$$D_F = D_s = \frac{5}{3} \quad 7.9$$

В соответствии с этим для числа суб-частиц во фрактальной частице N и для площади поверхности фрактального объекта S можно написать

$$N \propto R_G^{D_f} \quad 7.10$$

$$N_s \propto S \propto R_G^{D_s} \quad 7.11$$

где R_G – радиус инерции фрактального объекта. В соответствии с выше сказанным имеем

$$X \propto \frac{N_s}{N} \propto (R_G)^{D_s - D_f} \propto 1 \quad 7.12$$

Таким образом, если для сплошного объекта доля частиц на поверхности X уменьшается с увеличением массы частицы, то для массового односвязанного фрактала эта величина не зависит от массы. Это связано с тем, что “фрактальная размерность D характеризует степень “открытости” фрактала: чем меньше D тем интенсивнее проникновение частиц внутрь кластера” [18]. В соответствии с [17], фрактальные свойства реальных фракталов проявляются в определенном интервале пространственных масштабов. Поэтому, для олигомеров, при малых N , когда молекула не проявляет фрактальных свойств имеет место зависимость X от N , которая при достаточно больших N , когда макромолекула в полной мере проявляет фрактальные свойства, исчезает. Как показано в работе [18] минимальный масштаб, с которого проявляются фрактальные свойства макромолекул определяется линейными размерами статистического сегмента полимерной цепи, что вполне согласуется с нашими результатами.

Причем, следует отметить, что общность результатов не ограничивается тем обстоятельством, что мы рассматриваем выделенную макромолекулу, а не полимерный образец, с взаимопроникающими клубками. Для достаточно больших N полимерная макромолекула проявляет свойства реального фрактала, как в окружении таких же цепей ($D_F=1/2$), так и для разбавленного раствора в хорошем растворителе ($D_F=5/3$) [17].

Данное объяснение, возможно, является дискуссионным, но приведенные уравнения хорошо описывают экспериментальные данные и объясняют зависимость степени сорбции макромолекул ПВК от молекулярной массы в области олигомеров и отсутствие такой зависимости в области высоких молекулярных масс.

Список литературы к главе 7

1. Кирш Ю.Э. Поливинилпирролидоны и другие поли N-виниламиды. М.: Наука. 1998. - 251 с.
2. Уринов Э., Киргизбаева М.Ю., Косимов А.С., Рашидова С.Ш. Некоторые конформационные параметры поливинилпирролидона, поливинилкапролактама и их сополимера в разбавленных растворах. // Высокомолек. соед. - сер.А. - 1989. - Т.31. №3. - С.607-611.
3. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. / Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука. - 1978. -327 с.
4. Цветков В.Н., Эскин Е., Френкель С.Л. / Структура макромолекул в растворах. М.: Наука. - 1964. - 720 с.
5. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. Гидродинамический инвариант полимерных молекул// Успехи химии 1982. - Т.51. №10.- С.1698-1731.
6. Уринов Э.У. Гидродинамические свойства и макромолекулярные характеристики поли N- виниллактамов и их комплексов с ионами переходных металлов/ Дисс. Докт. Хим. Наук. - Ташкент 1993. 253 с.
7. Косимов А.С., Киргизбаева М.Ю., Уринов Э.У., Ашуров Н.Р. Рашидова С.Ш. Светорассеяние и вязкость разбавленных растворов поли N - винилкапролактама// Высокомолек. Соедин. Сер.Б. - 1988. - Т. 30. - №5. - С. 356-358.
8. Кучанов С.И. /Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия.- 1987.- 367 с.
9. Коршак В.В., Штильман М.И., Залукаева Т.П. Сополимеры N-винилпирролидона и аллильных мономеров // Высокомолек. Соедин. Б. – 1979.- т.21. - №12.- С. 912-916.
10. Кудышкин В.О., Абдурахманова Т.Р., Кадырханов М.Р. О полидисперсности поливинилкапролактама, синтезированного в присутствии аллилбензола. // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. N 9. С.1522 - 1525.
11. Simone F. Medeiros, Jayne C.S. Barboza, Maria I. Re, Renaldo Giudici, Amilton M. Santos. Solution Polymerization of N-Vinylcaprolactam in 1,4 dioxane. Kinetic Dependence on Temperature, monomer, and Initiato Concentrations. // J. Applied polym. Sci. 2010. Vol. 118. N1. P. 229-240.

12. Simone F Medeiros, Jayne C.S. Barboza, Renaldo Giudici, Amilton M. Santos. Thermally-sensitive and Biocompatible Poly (N-vinylcaprolactam): A Kinetic Study of free Radical polymerization in ethanol // J. Macromolc. Sci. Part A: Pure and Applied chemistry. 2013. Vol. 50. P. 763-773.

13. Кудышкин В.О., Абдурахманова Т.Р., Кадырханов М.Р. О полидисперсности поливинилкапролактама, синтезированного в присутствии аллилбензола. // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. N 9. С.1522 - 1525.

14. Калугин Д.И., Талызенков Ю.А., Лачинов М.Б. Радикальная полимеризация N – винилкапролактама в бензольных растворах в широком интервале конверсий.// Высокомолек. Соедин. А. 2008. Т.50. №11. С1-7.

15. Энциклопедия полимеров. М.: Издательство Советская энциклопедия, 1974. Т.2., С.457.

16. I.N. Ruban, O.E. Sidorenko, V.O. Kudyshkin, N.I. Bozorov, N.L. Voropaeva, G. Kogan, S.Sh. Rashidova// Chem. Papers 2005. P.294 – 297

17. Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Изд-во Московского Университета. 1985 г. 194 с.

18. Фракталы в физике. Тр. VI международного симпозиума по фракталам в физике (под ред. Пьетронеро Л. и Тозатти Э.). М.: Мир. 1988. 670 с.

19. Губин С.П. Тенденции развития нанотехнологии и нанохимии. // Журнал Всеросс. Хим. Общества 2000. №1 С. 23 - 30.

20. Баргенов Г.М., Френкель С.Я. “Физика полимеров”, Ленинград: Химия, 1990 г. 430 с.

Глава 8

Пути практического применения методов слабого ингибирования и некоторые свойства полимеров

Ограничение ММ макромолекул в радикальной полимеризации может иметь конкретные практические приложения. Назовем некоторые из них. Как известно, полимеры широко применяются в составе лакокрасочных материалов в автомобильной промышленности. Отделочные покрытия состоят, как правило, из нескольких слоев. К лакокрасочным композициям для базисных слоев предъявляется ряд специфических требований, главное из которых связано с вязкостью. Системы с повышенным сухим остатком плохо подходят для указанных целей из-за высокой вязкости, затрудняющей ориентацию металлических пигментов в пленке покрытия и нарушающей его гладкость. Поэтому для базисных слоев автомобильных покрытий рекомендуются лакокрасочные материалы с сухим остатком 10-20 %. Они изготавливаются в частности, на основе полиалкил (мет)акрилатов. В большинстве стран содержание растворителей в лаках для автомобильной промышленности ограничивается. Для того, чтобы соответствовать требуемым нормам, лаки должны иметь сухой остаток не менее 60 %. Однако достичь столь высокого сухого остатка непросто, поскольку для этого следует использовать акрилат с низкой молекулярной массой. Для получения таких полимеров методом радикальной полимеризации представляется приемлемым применение методов слабого ингибирования и передачи цепи.

Особо следует отметить применение регулирования молекулярной массы для синтеза водорастворимых полимеров. Водорастворимые полимеры на основе полиакриламида широко используются в самых разных отраслях промышленности в качестве флокулянтов и коагулянтов. Полимеры способствуют разделению твердой и

жидкой фаз в водной среде, значительно увеличивая скорость разделения и позволяя удалять мелкие твердые частицы.

Выбор подходящего полимера является существенным фактором, определяющим успех процесса разделения фаз и его соразмерность затратам.

В качестве полимерных флокулянтов и коагулянтов используются анионные, катионные, неионные и амфотерные полиакриламиды в порошке, а также жидкие коагулянты - полидиаллилдиметиламмонийхлорид, полиамин. При этом молекулярная масса является важным параметром, определяющим эффективность применения флокулянтов в конкретных процессах.

Часто молекулярная масса является ключевым моментом, помогающим достигнуть большей эффективности полимера при его использовании. При седиментации или центрифугировании полимеры со сверхвысокой молекулярной массой не сравнимы по эффективности с низкомолекулярной продукцией. Однако, подобная продукция не всегда является оптимальной для применения в определенных условиях. В ряде случаев требуются полимеры с низкой и средней молекулярной массой. Например, низкомолекулярная продукция больше подходит для некоторых процессов фильтрации, где важным условием является определенная степень влажности отфильтрованного кека. Эффект, получаемый от использования полимеров с низкой и средней молекулярной массой, заключается в получении меньшего по объему и наиболее спрессованного осадка, который легче подвергнуть процессу обезвоживания под давлением/вакуумом, в отличие от осадка, полученного с применением полимера со сверхвысокой молекулярной массой. В бумагоделательной промышленности для повышения производительности оборудования также часто требуются полимеры с невысокими молекулярными массами, которые могут быть получены с использованием разработанных подходов.

Наиболее интересным свойством ПВК, определяющим его возможное практическое применение является наличие в водных растворах НКТР, причем эта температура существенно зависит от молекулярной массы в области олигомеров. Это делает их применение перспективным в биотехнологии и медицине. Известно, что поливиниллактамы в водных растворах способны взаимодействовать с широким кругом соединений различного строения,

как низко-, так и высокомолекулярных. Причем способность этих полимеров к комплексообразованию во многом определяется молекулярной массой полимеров. Одним из областей применения поливиниллактамов в медицине может стать его использование в качестве полимерного компонента в физиологических растворах, предназначенных для очистки, стерилизации и хранения мягких контактных линз. Ниже будут приведены конкретные примеры синтеза, исследования свойств и практического применения полимеров, синтезированных в условиях слабого ингибирования и передачи цепи.

Синтез и пути модификации олигомера аллилглицидилового эфира

Отверждение макромономеров или реакционноспособных олигомеров является одним из распространенных методов получения полимерных материалов. Для этого применяются олигомеры различного строения с $MM = 500 - 10\,000$, содержащие две или несколько реакционноспособных функциональных групп, способных к дальнейшим химическим превращениям в сравнительно мягких условиях. Такой способ производства полимерных материалов или непосредственно изделий обладает рядом определенных преимуществ перед использованием мономеров [1]:

1) обычно жидкие или легкоплавкие реакционноспособные олигомеры можно заливать в формы и получать готовые изделия любого назначения, непосредственно отверждая их в форме при невысоких температурах и давлениях;

2) благодаря низкой удельной концентрации реакционноспособных функциональных групп разогрев и усадка при отверждении реакционноспособных олигомеров невелики;

3) используя в качестве реакционноспособных функциональных групп фрагменты, содержащие кратные связи или циклы (и т.д.), можно исключить образование при отверждении свободных низкомолекулярных продуктов, нарушающих сплошность изделия;

4) комбинируя реакционноспособные олигомеры разной природы с взаимодействующими реакционноспособными функциональными группами, можно получать сополимеры с любым соотношением и чередованием сомономеров;

5) Преимуществом этого метода является возможность заранее создать макромономеры любого строения, чтобы обеспечить необходимые свойства материала или изделия.

Типичными представителями полимеров, получаемых таким путем, являются эпоксидные смолы, полиэфиракрилаты и полиуретаны. При синтезе реакционноспособных олигомеров специфической задачей является не только получение макромолекул нужной структуры и молекулярной массы, но и обеспечение образования в составе макромолекулы функциональных групп заданного строения.

Как было показано в 1 главе, среди ряда исследованных аллильных соединений АГЭ обладает наименьшими значениями константы передачи цепи, что является следствием большей, относительно других аллильных соединений, прочностью α - CH_2 связи в его молекуле. Поэтому, можно было ожидать, что при определенных условиях этот мономер будет способен в некоторой степени полимеризоваться по свободнорадикальному механизму. Продукты гомополимеризации АГЭ могли бы найти применение в качестве эпоксидных смол в композиционных полимерных материалах. Подобные эпоксидные смолы на основе виниловых глицидилсодержащих мономеров известны [2]. ММ таких полимеров регулируют обычными способами, используемыми в радикальной полимеризации. В случае аллильного мономера, такого как АГЭ, ограничение ММ может быть обусловлено природой самого мономера, что должно способствовать получению олигомера, содержащего в своем составе реакционноспособные эпоксигруппы, способные к отверждению под действием широкого круга реагентов, а также концевые двойные связи. Известно, что в отличие от винильных мономеров, легко полимеризующихся под действием инициаторов радикальной полимеризации до высокомолекулярных продуктов, моноаллильные мономеры полимеризуются по свободнорадикальному механизму с трудом и образуют олигомерные продукты ($P_n = 3-30$), что объясняется существенным влиянием ДПП. Ранее сообщалось о попытках синтезировать олигомеры АГЭ [3, 4]. Синтез осуществляли при 70 °С в блоке, в присутствии перекиси бензоила (ПБ) в качестве инициатора [3]. Авторам [4] удалось синтезировать олигомер АГЭ посредством радикальной полимеризации АГЭ в присутствии Ди-трет-бутилпероксида при 140 °С. Синтез осуществляли в атмосфере аргона в среде диоксана. Переосаждение осуществляли

в петролейный эфир. При этом, содержание эпокси групп в олигомере 7.57 ммоль/г. ниже чем теоретическое 8.77 ммоль/г. Это свидетельствует о наличии побочных реакций, приводящих к раскрытию эпокси групп. Выход олигомера составил 16 %, а его молекулярная масса, определенная методом паровой осмометрии - 464, что соответствует среднечисловой степени полимеризации $P_n \sim 4$. Такие результаты могут свидетельствовать о существенной роли деградационной передачи цепи, которая затрудняет получение полимера. Вследствие этого, для решения проблемы получения полимеров, содержащих в своем составе звенья АГЭ, в основном, изучалась сополимеризация этого мономера. Следует отметить, что полимеризация моноаллильных соединений вероятно может быть успешно проведена по комплекснорадикальному механизму в присутствии протонных кислот или кислот Льюиса [5]. Наличие комплексообразователя в системе приводит к снижению эффекта деградационной передачи цепи. Однако, мы не ставили цель получения высокомолекулярных соединений на основе аллильных соединений. Нами предпринята попытка получения олигомеров АГЭ до глубоких степеней превращения при условии свободнорадикального инициирования. Для этого исследована кинетика полимеризации АГЭ в блоке в присутствии инициаторов ДАК и ПБ.

В отличие от радикальной сополимеризации АГЭ, которая протекает с высокими скоростями при 60 °С, гомополимеризация при этой температуре не протекает. Синтезировать гомополимеры АГЭ удастся при температурах выше 70 °С. Так при 80 °С в присутствии ДАК и в интервале 80-90 °С для ПБ наблюдается протекание полимеризации со скоростями порядка 10^{-5} моль/л·с, что делает приемлемым изучение кинетики реакции dilatометрическим методом. Применение ДАК ограничено максимальной температурой 80 °С. При использовании ПБ можно проводить процесс при температуре до 90 °С. Учитывая это, для исследования влияния температуры на кинетику полимеризации синтез осуществляли при 80 – 90 °С в присутствии ПБ (рис.8.1).

В этих условиях удается выделить олигомерные продукты полимеризации АГЭ, которые представляют собой вязкие жидкости светло-желтого цвета, растворимые в бензоле и ацетоне, нерастворимые в гексане и CCl_4 . Плотность олигомера составила 1,14 г/см³. При проведении полимеризации мы применяли концентрации инициаторов

~ 10⁻² моль/л, поскольку было необходимо обеспечить высокие скорости иницирования. Пересаживание олигомеров осуществляли в гексан. Факт образования олигомеров подтвержден спектроскопическими методами.

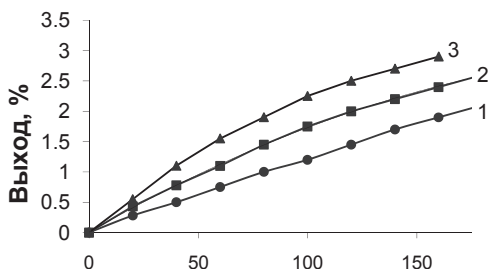


Рис.8.1. Зависимость выхода олигомера АГЭ от времени синтеза при 80 °С (1), 85 °С (2) и 90 °С (3). Инициатор перекись бензоила.

В ПМР - спектре олигомера (рис.8.2) проявляются сигналы 2.37 и 2.56 м.д., характеризующие протоны водорода метиленовой группы эпоксидного цикла. 2.92, 3.26, 3.57 м.д. соответствуют протонам СН группы эпоксидного цикла и метиленовой группы, находящейся в α - положении от эпокси группы. При 3.87 м.д. расположены сигналы водорода, связанного с углеродным атомом, находящемся в α - положении по отношению к двойной связи. Сложная серия слабо проявляющихся сигналов 4.95 - 5.20 и 5.60 - 5.84 м.д. относится к протонам водорода двойной углерод - углеродной связи. Широкая полоса в области частот 1.2 - 1.6 м.д. характеризует протоны, связанные с углеродными атомами основной полимерной цепи.

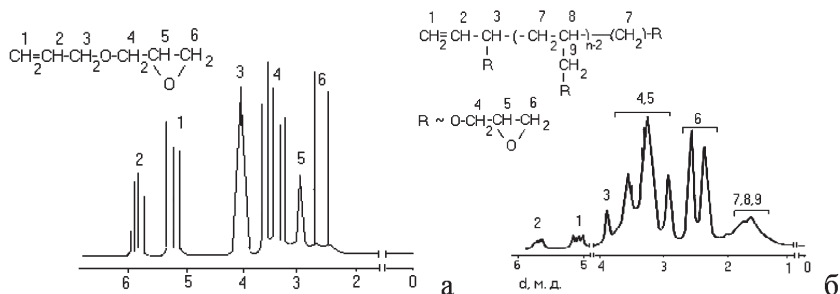


Рис.8.2 ПМР спектры АГЭ (а) и его олигомера(б)

В ИК-спектре олигомера проявляются частоты 830 см^{-1} и 1250 см^{-1} , характеризующие соответственно асимметричные и симметричные валентные колебания эпоксидного цикла. Полоса поглощения 1090 см^{-1} отвечает асимметричным валентным колебаниям простой эфирной связи. 1440 см^{-1} характеризует метиленовую группу. Проявляется полоса поглощения 1650 см^{-1} , характеризующая наличие двойной углерод - углеродной связи.

Для выявления механизма полимеризации необходимо знание основных кинетических параметров процесса.

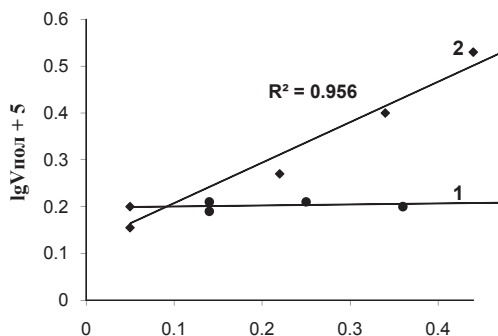


Рис.8.3. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации АГЭ от концентрации мономера (1) и инициатора (2)

С целью определения порядка реакции по инициатору, изучена зависимость скорости реакции полимеризации от концентрации последнего (рис.8.3). В интервале $[\text{ПБ}] = 8.9 \times 10^{-3} - 2.24 \times 10^{-2}$ моль/л, скорость полимеризации изменяется от 1.45×10^{-5} до 3.42×10^{-5} моль/л \cdot с. Порядок реакции по инициатору, определенный исходя из логарифмических зависимостей скорости полимеризации от концентрации инициатора составил 1.0. С целью определения порядка реакции по мономеру, изучена зависимость скорости полимеризации от концентрации АГЭ в интервале $[\text{АГЭ}] = 2.68 - 4.48$ моль/л. В этом интервале концентраций не наблюдается зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера в системе. Полученные данные кинетических порядков реакций соответствуют кинетическому уравнению, приведенному в 1 главе. Кинетика полимеризации описывается уравнением $V_{\text{пол}} / V_{\text{ин}} = K / K_{\text{м}}$, где $V_{\text{пол}}$ и $V_{\text{ин}}$ соответственно скорости полимеризации и

иницирования, K_p и K_m – соответственно константы роста и передачи цепи на мономер, которая в данном случае, по существу, эквивалентна мономолекулярному обрыву, поскольку в результате передачи цепи образуются малоактивные аллильные радикалы, стабилизированные сопряжением и неспособные инициировать двойную связь АГЭ и продолжить реакцию роста цепи.

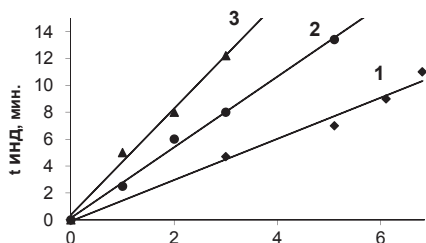


Рис. 8.4. Зависимость периода индукции ингибированной полимеризации АГЭ от концентрации ТЕМПО при 80 °С (1), 85 °С (2), 90 °С (3)

Присутствие в реакционной смеси стабильного нитроксильного радикала ТЕМПО способствует подавлению полимеризации, что является одним из доказательств радикального механизма реакции. Величина индукционного периода возрастает пропорционально увеличению концентрации ТЕМПО в реакционной среде (Рис.8.4). Из приведенных зависимостей определены величины скорости инициирования ($V_{ин}$), согласно формуле $V_{ин} = [ТЕМПО]/t_{инд.}$ (табл.8.1)

Скорость инициирования возрастает с увеличением температуры, что связано, очевидно, с увеличением константы распада инициатора. Исходя из зависимостей логарифма скорости полимеризации и инициирования от обратной температуры, вычислены значения суммарной энергии активации (E_a) и энергии инициирования ($E_{ин}$)

Таблица 8.1

**Кинетика полимеризации АГЭ. [АГЭ] = 2.68 моль/л,
[ПБ] = 8.7×10^{-3} моль/л**

T, °С	$V_{ин} \times 10^6$, моль/л	$V_p \times 10^5$, моль/л	K_p/K_m
80	0.74	0.95	12.90
85	1.13	1.45	12.83
90	2.20	2.03	9.22

Величина суммарной энергии активации составила 90.4 кДж/моль. Подобные значения более высокие, чем для полимеризации виниловых мономеров. Энергия инициирования составила 117 кДж/моль, что является обычным значением для радикального инициирования с использованием перекиси бензоила в качестве инициатора. Эта величина определяется, в основном, энергией реакции распада инициатора, являющейся лимитирующей стадией инициирования, поэтому она не должна существенно зависеть от природы полимеризующегося мономера. В случае радикальной полимеризации аллильных соединений уравнение для суммарной энергии активации выглядит следующим образом:

$$E_a = E_{ин} + E_p - E_m,$$

где E_p – энергия активации реакции роста цепи, E_m – энергия активации реакции деградиционной передачи цепи. В случае же обычной радикальной полимеризации виниловых мономеров, сопровождающейся бимолекулярным обрывом цепей

$$E_a = 1/2E_{ин} + E_p - 1/2E_o,$$

где E_o – энергия активации реакций бимолекулярного обрыва цепей. Сопоставление этих двух уравнений показывает, что влияние $E_{ин}$, которая имеет наиболее высокое значение среди составляющих суммарной энергии активации, на величину последней будет более значимым в случае полимеризации аллильных соединений. Это может быть одной из причин более высоких значений E_a в случае радикальной полимеризации аллильных соединений. Наиболее интересной составляющей суммарной энергии активации является разница $E_p - E_m$. Этот параметр был получен на основании температурной зависимости логарифма K_p/K_m и составил -36 кДж/моль. Известно, что практически для всех полимеризующихся систем величина $E_p - E_m$ меньше нуля, что свидетельствует о том, что с увеличением температуры скорость передачи цепи на мономер растет быстрее, чем скорость реакции роста цепи. Это приводит к тому, что молекулярная масса полимеров практически всегда уменьшается с увеличением температуры. Такая же зависимость наблюдается и в нашем случае. Однако, по абсолютному значению, эта разница достаточно мала. Активность, которую АГЭ проявляет в реакции передачи цепи, хотя и ниже, чем у других аллильных мономеров, но, вместе с тем, выше, чем у винильных мономеров. Поэтому, можно ожидать, что величина E_m для АГЭ

будет ниже, чем у последних. В связи с этим, разница $E_p - E_m$ меньше по абсолютному значению, чем при полимеризации виниловых мономеров. Это приводит к тому, что молекулярная масса олигомеров АГЭ, охарактеризованная посредством отношения K_p/K_m , достаточно слабо снижается с увеличением температуры.

Важное значение имеет в этом случае природа инициатора. Ранее отмечалось, что полимеризация аллильных соединений в присутствии ПБ протекает с большей скоростью, чем в присутствии ДАК. Однако, иницирующим радикалом при распаде ПБ является бензоатный радикал, поэтому в водородсодержащих растворителях всегда происходит образование бензойной кислоты, выход которой в некоторых случаях достигает 100% от теоретического. Кроме того, во всех случаях обнаруживаются продукты, образованные из осколков перекиси и молекул растворителя [6]. Наличие в АГЭ подвижного атома водорода при атоме углерода, находящемся в α -положении по отношению к двойной связи неизбежно должно приводить при использовании ПБ в качестве инициатора к образованию в системе бензойной кислоты

Хорошо известно, что химические превращения эпоксидов определяются тем, что в молекуле имеются полярные С-О связи и атом кислорода с неподеленной электронной парой. Это обуславливает возможность взаимодействия как с нуклеофильными, так и с электрофильными реагентами. Присутствие кислот значительно увеличивает реакционную способность эпоксидов, так как увеличивает полярность связи С-О. Известно, что в безводных средах в присутствии кислот Льюиса легко происходит димеризация и олигомеризация эпоксидов. Можно предположить, что бензойная кислота в свою очередь также может реагировать с эпоксигруппой АГЭ и способствовать ее раскрытию. В связи с этим, более целесообразным представляется использование ДАК в качестве инициатора при радикальной полимеризации АГЭ.

В исследуемой системе имеет место высокая скорость распада инициатора и низкая скорость полимеризации. Для того, чтобы добиться высоких степеней превращения, необходимо увеличивать скорость инициирования. Это можно достичь либо увеличивая температуру, либо путем увеличения концентрации инициатора. Однако, верхний предел температуры обусловлен природой инициатора (для ДАК это обычно 80 °С). Применение же высоких кон-

центраций инициатора нецелесообразно, по причине уменьшения эффективности инициирования, вследствие увеличения роли побочных реакций. Обычно в радикальной полимеризации не применяют концентрации инициатора выше 10^{-2} моль/л.

Для достижения глубоких степеней превращения олигомеров, предложен улучшенный способ получения аллильных (со)полимеров, позволяющий существенно улучшить конверсию мономера. Особенность способа состоит в постепенном дозировании инициатора, в качестве которых применены пероксиды и азосоединения, по ходу полимеризации. Способ предложено использовать при полимеризации моноаллильных мономеров, таких как аллиловый спирт и аллилацетат [7]. Мы проводили полимеризацию АГЭ в атмосфере азота при постепенном введении инициатора при температуре 80°C . в присутствии ДАК (табл. 8.2.) [8].

Таблица 8.2

Условия синтеза олигомеров АГЭ до глубоких степеней превращения

Соотношение АГЭ: ДАК	Условия введения инициатора.	Время синтеза, час.	Выход, %	Содержание эпоксигрупп, Ммоль/г.
2:1	По 10% через каждые 8 часов.	36	50	7.6
2:1	По 5% через каждые 4 часа	36	55	8.1
2:1	По 5% через каждые 8 часов	72	80	7.6
2.5:1	По 5% через каждые 4 часа	30	42	7.8
2.5:1	По 5% через каждые 8 часов	64	75	7.6

Синтезированные олигомеры содержат в своем составе два типа функциональных групп, способных к химической модификации - двойные связи и эпоксигруппы. Последние могут реагировать с широким кругом соединений как кислотного, так и основного характера. Синтезированные олигомеры, содержащие в своем составе 7.6 - 8.1 ммоль/г. эпоксидных групп были подвергнуты отверждению малеиновым ангидридом (МА) в соотношении олигомер: МА = 1:

0.4 - 0.6 при 70 °С в течение 6 часов с последующим отверждением при 125 °С в течение 4-х часов, гексаметилендиамином в соотношении 1:0.25 и отвердителем УП на основе полиэтиленполиаминов в соотношении 1:0.1-0.5 при комнатной температуре. Отверждение олигомеров протекает аналогично отверждению эпоксидных смол. В результате образуются жесткие полимеры трехмерной структуры. Известно, что отвержденные аллиловые полимеры обладают хорошими физико-механическими, диэлектрическими и оптическими свойствами, термо-, водо-, свето- и химической стойкостью [9]. Материалы на основе этих полимеров сохраняют высокие физико - механические и диэлектрические характеристики при длительной эксплуатации в широком интервале температур и различной влажности среды. С целью выявления оптимальных соотношений олигомер - отвердитель, определены термостойкости композиций, отвержденных аминным отвердителем. Исследования проведены в присутствии воздуха на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи со скоростью нагрева 10 град./мин. Установлено влияние соотношения смола-отвердитель на температуру начала разложения и температуру максимального развития процесса деструкции (табл.8.3.). При этом температуру начала разложения фиксировали при потере массы образца 5%. Из приведенных результатов видно, что имеет место экстремальная зависимость температуры начала разложения от состава композиции, в то же время, для температуры максимальной скорости разложения такой зависимости не наблюдается.

Таблица 8.3

Термостойкость композиций олигомера АГЭ, отвержденных аминным отвердителем

Массовое соотношение олигомер: отвердитель	1:0.1	1:0.2	1:0.3	1:0.4	1:0.5
Температура начала разложения, °С	276	290	283	280	242
Температура максимальной скорости разложения	365	335	350	335	348

Максимальная термостойкость наблюдается при соотношении смола: отвердитель 1: 0.2-0.3. По-видимому, это соотношение является оптимальным для получения сшитых композиций. Отверждение олигомеров АГЭ протекает аналогично отверждению эпоксидных смол (типа ЭД-20).

Синтезированные олигомеры могут также представлять интерес в плане получения на их основе водорастворимых реагентов. Свежесинтезированные олигомеры смешивали с полиэтиленполиамином в соотношении олигомеры АГЭ: ПЭПА = 1:2. При таком соотношении имеет место большой избыток аминогрупп по отношению к эпоксигруппам. Поэтому не происходит образования трехмерной структуры. Полученный реагент становится водорастворимым и может быть использован в качестве флокулянта [10].

Особый интерес представляют реакции химической модификации с участием двойной связи. Ранее отмечалось, что при полимеризации аллильных мономеров получают продукты с широким ММР и разветвленной структурой. Этот факт свидетельствует о том, что в системе могут иметь место вторичные полимеризационные процессы. Концевые группы олигомеров, содержащие двойные связи, способны реагировать с активными радикалами с образованием разветвленных полимеров. Свежесинтезированные олигомеры неоднократно переосаждали в гексан с целью отделения непрореагировавшего мономера, затем растворяли в бензоле или диоксане и нагревали при 60 - 85^oC в течение 3-8 часов. По истечении этого времени реакционную смесь переосаждали в гексан и сушили под вакуумом. Далее определяли величины $\eta_{уд}/C$ в бензоле (рис.8.5).

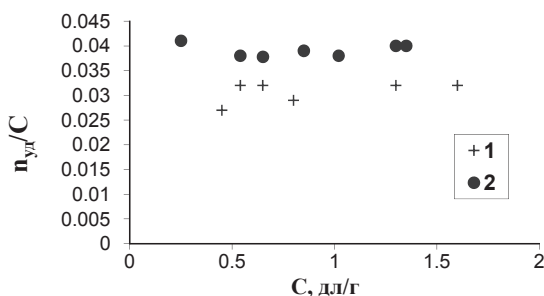


Рис.8.5. Величины $\eta_{уд}/C$ в бензоле для олигомеров, синтезированных из АГЭ при 80^oC инициатор ДАК (1), для олигомеров, подвергнутых повторному нагреванию в присутствии ДАК (2)

Во всех случаях вязкости раствора олигомера, который был подвергнут вторичному нагреванию в присутствии ДАК в среднем, оказывались в 1.3 раза выше, чем у исходных олигомеров.

Это подтверждает мысль о способности двойных связей, которые образовались в олигомерах в результате передачи цепи принимать участие во вторичных полимеризационных процессах.

Интересно отметить, что увеличение вязкости наблюдается даже в том случае, когда олигомеры нагревали в присутствии ДАК при 60 °С. Это свидетельствует о том, что вторичные полимеризационные процессы могут протекать при более низких температурах, чем синтез олигомера, поскольку, как было показано выше, полимеризации мономера АГЭ при 60 °С не наблюдается.

Предпринята попытка использования олигомеров АГЭ в качестве макрономеров посредством их сополимеризации с винильными мономерами. Мы продемонстрировали это на примере сополимеризации с ДЭАЭМА. Синтез осуществляли при массовом соотношении олигомеры АГЭ:ДЭАЭМА = 1:1.6 в присутствии ДАК при 60 °С. Продукт переосаждали в гексан. При комнатной температуре полимер ДЭАЭМА в гексан не осаждается, что было подтверждено соответствующими предварительными экспериментами. Это дало возможность отделить сополимер ДЭАЭМА с олигомером АГЭ от гомополимера ДЭАЭМА посредством неоднократного переосаждения в гексан. Факт образования сополимера подтвержден методом ИК-спектроскопии (рис.8.6).

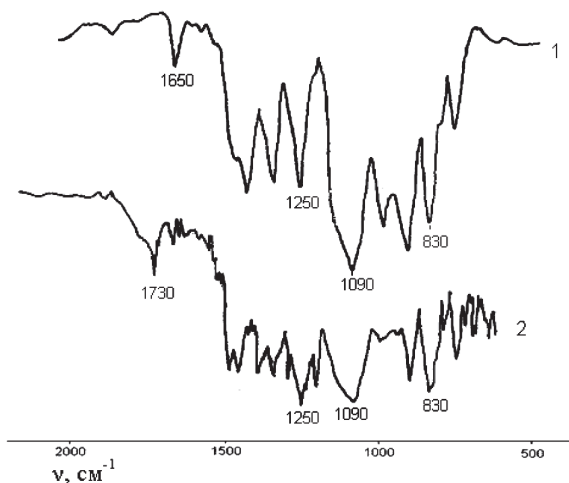
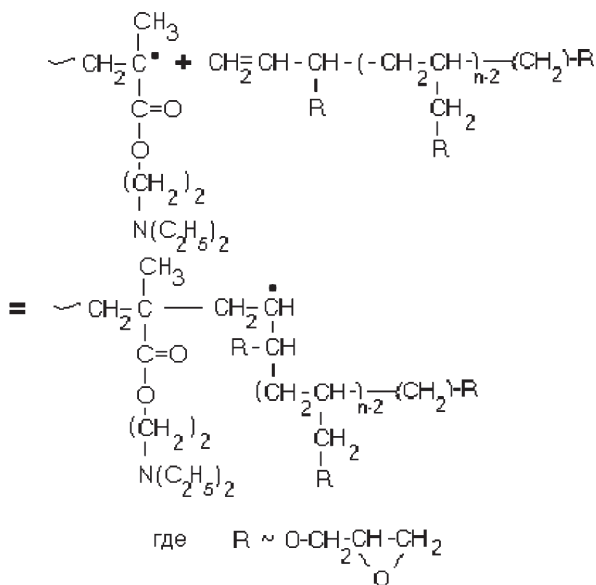


Рис.8.6. ИК-спектры поглощения 1 - АГЭ, 2 - продукт взаимодействия олигомера АГЭ с ДЭАЭМА

У олигомера, модифицированного ДЭАЭМА проявляются все полосы поглощения, характерные для функциональных групп как ДЭАЭМА, так и олигомера АГЭ, проявляются частоты 830 см^{-1} и 1250 см^{-1} , характеризующие соответственно асимметричные и симметричные валентные колебания эпоксидного цикла. Полоса поглощения 1090 см^{-1} отвечает асимметричным валентным колебаниям простой эфирной связи. 1440 см^{-1} характеризует метиленовую группу. Полоса поглощения 1650 см^{-1} , характеризующая двойную углерод-углеродную связь проявляется очень слабо. Имеется полоса поглощения карбонильной группы при 1730 см^{-1} . На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что олигомерные продукты полимеризации АГЭ способны проявлять себя в качестве макромономеров и вступать в реакцию сополимеризации с винильными мономерами [11]. На это указывает исчезновение полос поглощения двойных связей в сополимере по сравнению с олигомером АГЭ, а также проявление полос поглощения, характерных для ДЭАЭМА.



Механизм образования сополимера между макромономерами АГЭ и ДЭАЭМА, вероятнее всего, не ограничивается взаимодей-

ствием макрорадикала с двойной связью олигомера. Особую роль здесь могут играть реакции передачи цепи на олигомер АГЭ.

Очевидно, что не каждая молекула олигомера содержит в своем составе двойную связь. Поэтому продукт реакции это композиция модифицированных и немодифицированных олигомеров. Но это не снижает практический интерес к данному подходу. Немодифицированные олигомеры АГЭ представляют собой вязкие жидкости светло-желтого цвета. После модификации посредством сополимеризации с ДЭАЭМА, продукты представляют собой вязкую нетекучую массу, легко растворимую в бензоле. Следует особо отметить, что модифицированные таким образом олигомеры сохраняют свойства эпоксидных смол, то есть могут сшиваться при реакции с отвердителями аминного и кислотного типа с образованием прочных стеклоподобных продуктов, что было подтверждено соответствующими экспериментами. По-видимому, таким образом можно синтезировать модифицированные продукты и других аллильных соединений.

Из приведенных результатов открывается перспектива получения композиций аллильных соединений, с высоким содержанием последних. Это невозможно достичь при обычной бинарной сополимеризации. При этом синтез необходимо осуществлять в 2 этапа. На первой стадии получают реакционноспособные олигомеры аллильного мономера. Этот процесс может быть осуществлен в зависимости от природы мономера как по свободно-, так и по комплексно-радикальному механизму. На второй стадии эти олигомеры подвергают модификации посредством сополимеризации с активным винильным мономером. При этом, за один акт присоединения макромономера к растущему радикалу, в боковой цепи оказывается 9-12 звеньев (в зависимости от условий синтеза олигомера на первой стадии) аллильного мономера.

Полученные результаты открывают перспективу создания новых эпоксидных смол на основе олигомеров АГЭ, обладающих самым широким спектром свойств, которые можно варьировать в зависимости от природы винильного мономера, участвующего в сополимеризации с олигомерами и модифицирующего конечный продукт.

Применение растворов полибутилметакрилата с заданной молекулярной массой в практике реставрации археологических объектов

Растворы ПБМА применяются в качестве основного закрепителя для склеивания изделий из фарфора, керамики при реставрации музейных и археологических объектов. Эта область его применения особенно актуальна для Узбекистана в связи с большим количеством памятников старины, сохранившихся на его территории [12-14]. Широкое применение низковязкого полибутилметакрилата (ПБМА) в реставрации большого круга памятников объясняется его исключительно ценными свойствами. Он устойчив к старению, светостоек, инертен к материалам памятников, хорошо растворяется в различных органических растворителях: ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах. Эти свойства обеспечивают обратимость закрепления ПБМА, возможность регулировать количество смолы в красочном слое и основе и при необходимости удалять ее [14].

Ранее была показана возможность применения ПБМА в качестве покрытия для сохранения археологических объектов [15]. Исследования проводились на промышленном ПБМА с высокой ММ (более 100тыс). Представляло интерес установление возможностей применения для этих целей ПБМА с невысокой ММ, что должно способствовать более глубокому проникновению полимера в поры объекта, а, следовательно, более эффективному закреплению материала. Пригодность ПБМА в качестве покрытия проверялась на моделях археологических объектов по Ребиндеру, которые представляли собой кубики с гранью 1.2-1.7см, изготовленные из смеси песка и глины в соотношении 3:7. Кубики изготавливались вручную с использованием форм и высушивались при комнатной температуре до постоянной массы. Растворы синтезированных образцов ПБМА с ММ 65000 в 2-бутаноне и ксилоле использовали для пропитки моделей археологических объектов [16,17]. Концентрация растворов ПБМА 5-15%. Растворы наносили кисточкой на модели, высушивали до постоянной массы и затем испытывали на механическую прочность. Опыты проводили на разрывной машине ZWICK, приспособленной под пресс. Способность пропитывания зависит от пористости закрепляемого ма-

териала, вязкости раствора и метода пропитки. Степень закрепления пропитываемого материала зависит от содержания полимера в порах материала после испарения растворителя и распределением ее в толще материала. Исследованы некоторые физико-механические свойства моделей археологических объектов с покрытием из ПБМА (табл. 8.4). Механическая прочность моделей, обработанных, растворами ПБМА оказалась, в среднем в 1.5-2 раза больше, чем у необработанных моделей. ПБМА, проникая в поры полимера, склеивает частицы материала и таким образом увеличивает их механическую прочность.

Результаты показывают, что с увеличением массы полимера в моделях их прочность несколько увеличивается, примерно до содержания полимера 0.2%. После чего дальнейшее увеличение содержания полимера практически не влияет на прочность объекта.

Таблица 8.4

Механическая прочность моделей по Ребиндеру, обработанных растворами ПБМА. Прочность необработанных моделей (контрольный опыт) равна 157.5кгс/см², $\sigma=1.97$ МПа

Масса полимера в моделях, г	Массовая доля полимера С, %	Давление, кгс/см ²	σ , МПа	ММ полимера
0.0219	0.050	250	3.1	65 000
0.0216	0.052	245	3.0	
0.0230	0.055	249	3.1	
0.0400	0.098	235	3.0	
0.0730	0.169	336	4.2	
0.1026	0.238	263	3.3	
0.1030	0.253	282	3.5	
0.1100	0.266	316	4.0	
0.1184	0.274	271	3.4	
0.0556	0.134	221	2.8	81 000
0.0830	0.187	274	3.4	
0.0900	0.216	335	4.2	

Таким образом, оптимальное содержание полимера в модели составляет 0.2%.

В реальных условиях археологические объекты неизбежно подвергаются влиянию внешних природных воздействий, одним из которых является УФ-облучение. В связи с этим, представляло

интерес изучение влияния УФ-облучения на механическую прочность моделей археологических объектов, пропитанных раствором ПБМА.

С целью установления влияния облучения на молекулярные характеристики полибутилметакрилата синтезировали ПБМА с $[\eta]=0.8$ в присутствии аллилбензола в качестве регулятора молекулярной массы. Облучение моделей, покрытых полимером осуществляли посредством УФ-лампы с длиной волны 340 нм. Каждую грань кубика облучали в течение 4 часов. После облучения образцы также испытывали на механическую прочность (таблица 8.5)

Как видно из приведенных результатов, механическая прочность моделей увеличиваются соответственно: 1:2:3 в ряду: образцы контрольные (непропитанные):пропитанные растворами ПБМА:пропитанные с последующим УФ-облучением.

Таблица 8.5

Влияние УФ-облучения на механическую прочность моделей археологических объектов

Серия опытов	Средние значения механической прочности моделей, кгс/см ²		
	контрольные образцы	Пропитанные раствором ПБМА	Пропитанные раствором ПБМА и облученные УФ
1	62	72	109
2	68	105	159
3	82	109	192

Таким образом, облучение образцов УФ-облучением способно существенно усиливать механическую прочность объектов. Известно, что влияние облучения на полимеры неоднозначно. В зависимости от природы полимера могут протекать как процессы деструкции, сопровождающиеся снижением ММ и следовательно уменьшением их механической прочности, так и процессы межмолекулярного сшивания, сопровождающиеся образованием трехмерной структуры. Появление межмолекулярных связей должно привести к усилению механической прочности.

Полученные результаты (табл. 8.5) могут свидетельствовать о том, что при облучении ПБМА процессы межмолекулярного сшивания преобладают над процессами деструкции. Образование трехмерной структуры приводит к увеличению механической прочности образцов. Не исключено также, что при УФ-облучении

происходит образование дополнительных химических связей между ПБМА и частицами модели.

Проведены растровые электронно-микроскопические (РЭМ) исследования исходных образцов в виде кубиков (физико-химическая модель суглинистого грунта по Ребиндеру песок:глина=3:7) и этих же образцов, пропитанных раствором низко- и высокомолекулярным ПБМА.

Для получения информации о внутренней структуре образцов получали их сколы. Для поверхности исходного образца наблюдается неоднородная структура поверхности с порами разных размеров и разной формы, от большого количества мелких округлых до удлиненных от 0.5 $\mu\text{м}$ до 10 $\mu\text{м}$. Для скола с этого образца структура также неоднородная, но меньше мелких пор, в основном, удлиненные от 0.35 $\mu\text{м}$ до 8.5 $\mu\text{м}$ (рис. 8.7).

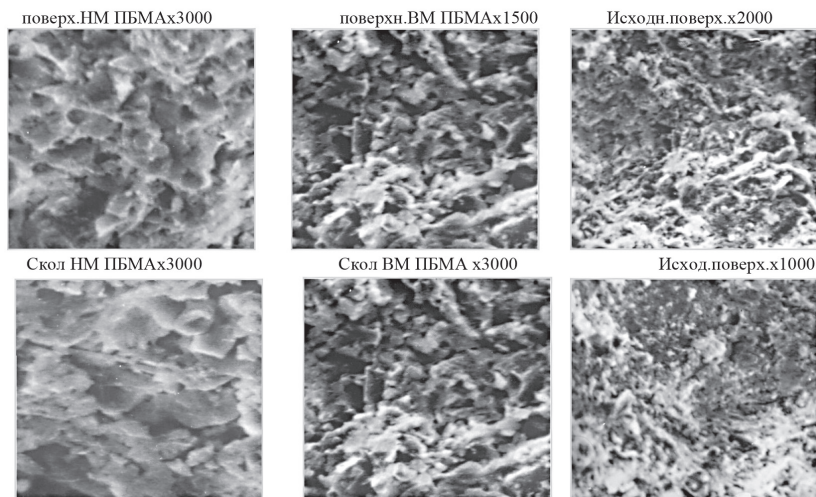


Рис. 8.7. РЭМ-снимки поверхности моделей обработанных раствором ПБМА и необработанных

Как видно из приведенных снимков, для поверхности образца, пропитанного раствором с низко- и высокомолекулярным ПБМА наблюдается сглаженная структура за счет частичного покрытия полимером.

Для поверхности образца, обработанного раствором низкомолекулярного ПБМА структура поверхности, также частично покрыта

полимером, но хуже, чем для образца пропитанным с раствором ПБМА с высокой ММ. На сколе с этого образца наблюдается менее сглаженная структура, чем в пропитанным с раствором ПБМА с высокой ММ. Эти результаты свидетельствуют о том, что ПБМА с низкой ММ способен глубже проникать в поры объекта.

Разработанная технология была реализована на практике. Осенью 2013 г. в Узбекистане была обнаружена уникальная палеонтологическая находка – останки архидискодона – древнего животного, предшественника мамонта [18,19].



Рис.8.8. Реставрированные останки архидискодона в экспозиции геологического музея Узбекистана

Для проведения реставрационных работ были синтезированы ряд партий ПБМА в присутствии АБ при 80°C , до конверсии более 80%. ММ в интервале 30 000- 40 000. Для пропитки объекта приготавливали 0.5-3% растворы ПБМА в ацетоне. С целью достижения полной, глубокой консервации сначала обрабатывали остатки костных тканей разбавленным раствором, затем более концентрированным раствором. Для склеивания осколков использованы еще более концентрированные 15-20% растворы ПБМА с ММ более 100 тыс. В настоящее время реставрированные останки доисторического животного дополнили коллекцию Геологического музея Узбекистана (рис.8.8).

Приведенные результаты показали, что обработка моделей археологических объектов растворами ПБМА с невысокой ММ способствует существенному усилению их механической прочности за счет образования покрытия и склеивания частиц материала.

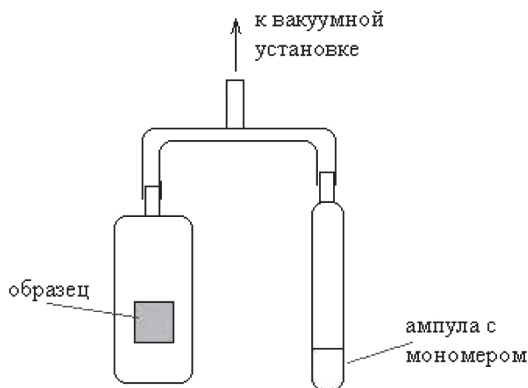


Рис. 8.9. Схема устройства для осуществления синтеза БМА в порах объекта

Укрепление пористых объектов методом полимеризации мономеров внутри пор является новым и малоизученным направлением в реставрационной практике. Наиболее выгодной формой применения синтетических полимеров для пропитки было бы введение в закрепленный материал мономера с последующей полимеризацией его внутри этого материала. Некоторые попытки в этом направлении делаются в первую очередь для отдельных предметов ограниченного размера. Нами предпринята попытка осуществить полимеризацию БМА в порах пористого материала. Для этих целей была собрана установка (рис. 8.9), которая состояла из двух стеклянных колб, соединенных между собой U-образной трубкой. Модели археологических объектов по Ребиндеру пропитывали раствором инициатора ДАК и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Модели помещали в одну из колб. В другую колбу помещали перегнанный мономер. Устройство присоединяли к вакуумной установке и дегазировали мономер последовательным замораживанием и размораживанием под вакуумом. После вакуумирования систему запаивали и установку помещали в термостат при 60°C. Синтез осуществляли в течение 5 суток. При постоянной температуре в герметично замкнутой системе должно

поддерживаться постоянное равновесие мономера, находящегося в жидкой и в газообразной фазах. БМА, находящийся в газовой фазе диффундировал в поры образца, где находился инициатор. Это приводило к тому, что БМА полимеризовался внутри пор кубиков. Расход мономера в процессе полимеризации компенсировался его испарением из жидкой фазы. По истечении указанного времени колбу вскрывали и образцы сушили под вакуумом до постоянной массы.

Наблюдалось увеличение массы моделей по сравнению с исходной. Средний привес составил 0.4г. Это свидетельствует о протекании полимеризации в порах объекта.

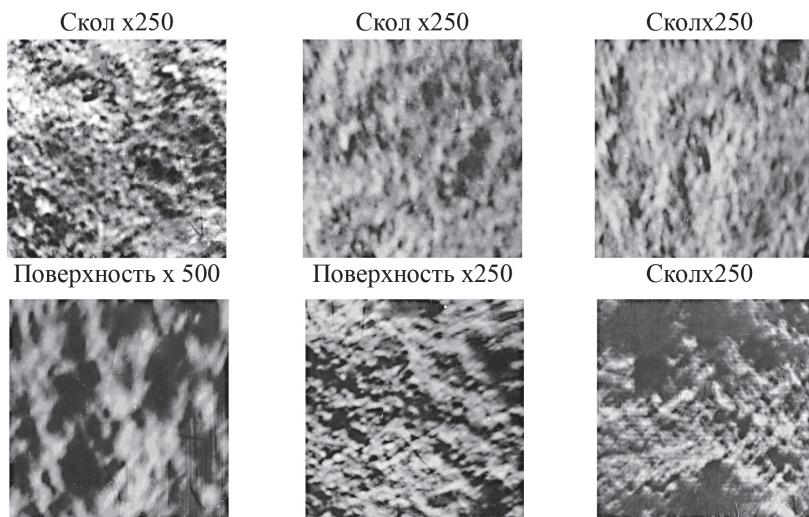


Рис.8.10 РЭМ–снимки поверхности моделей, покрытых ПБМА, образовавшимся при полимеризации на поверхности

Были получены РЭМ–снимки моделей (рис. 8.10). Как видно из приведенных фотографий, поверхности моделей частично покрыты ПБМА, тогда как для сколов, полученных с этих образцов, наблюдаются области, где почти все поры заполнены ПБМА. Имеются также участки, которые покрыты ПБМА в виде сплошной пленки. Эти результаты свидетельствуют о том, что метод полимеризации мономера при его диффузии из газовой фазы в поры объекта приводит к тому, что образование полимерного покрытия

происходит в основном не на поверхности материала, а в его порах. При этом можно ожидать появления прочных связей между частицами поверхности объекта и макромолекулами покрытия. В результате полимеризации возможно протекание реакций передачи цепи от макрорадикала на функциональные группы материала, из которого построена модель. В результате этой реакции возможно образование на поверхности частиц модели активных радикалов, способных инициировать полимеризацию, в результате которой макромолекулы оказываются связанными с поверхностью частиц.

Подобный подход, по-нашему мнению, имеет перспективу быть реализованным на практике для сохранения и упрочнения археологических находок, имеющих малый размер.

Таким образом, исследована возможность применения ПБМА с невысокой ММ для получения покрытий археологических объектов. Показано, что наличие ПБМА на поверхности моделей археологических объектов существенно увеличивает их механическую прочность. Покрытие обладает высокой стойкостью к УФ-облучению, что подтверждается увеличением механической прочности образцов, покрытых ПБМА с последующим облучением. ПБМА с невысокой ММ может быть рекомендован для практического применения в музейной и археологической практике для консервации и сохранения археологических объектов.

Получение нанокомпозиций в полимерных смесях на основе полистирола и полибутилметакрилата

Полимеры с невысокой молекулярной массой могут представлять интерес для получения на их основе полимер–полимерных смесей. Известно, что получение совместимых полимер–полимерных систем представляет серьезную проблему. Неограниченная взаимная растворимость полимеров наблюдается крайне редко. Большинство полимеров растворяются, друг в друге в количестве долей процентов, а критическая температура смешения очень высока. Поэтому при температуре эксплуатации и переработки композиция представляет собой двухфазную коллоидную систему. Повышение температуры несколько увеличивает растворимость полимеров друг в друге, однако неограниченная совместимость встречается достаточно редко. Известно, что вероятность расслаивания полимеров возрастает с увеличением их молекулярной мас-

сы. Олигомеры с молекулярной массой, близкой к молекулярной массе статистического сегмента макромолекулы, как правило, характеризуются хорошей взаимной растворимостью.

Для целей стабилизации наноструктурной организации в композициях стирол: БМА могут быть применены синтезированные диблок-сополимеры. Такие соединения при переработке композиции располагаются на границе раздела фаз и стабилизируют структуру.

Нами предпринята попытка создания наноструктурных композиционных материалов на основе полимерных смесей с участием диблок-сополимеров [20,21].

Таблица 8.6

**Условия приготовления пленок Mn (ПС) = 120 000,
Mn (ПБМА) = 135 000**

№	ПС масс., %	ПБМА масс., %	диблоксополимер масс., %	t высушивания, °С	размер частиц, нм	состав диблоксополимера: ПС:ПБМА масс. соот.
1	45	45	10	22	25÷50	58:42
2	45	45	10	40	30÷150	58:42
3	80	10	10	22	15÷110	95,5:5,5
4	50	30	20	40	25÷150	49:51

Композиционные материалы получали в виде пленок, отливаемых из растворов ацетона и бензола, содержащих смесь полистирола (ПС), полибутилметакрилата (ПБМА) и их диблок-сополимера в качестве стабилизатора. Полимеры стирола, БМА и их диблок-сополимер растворяли, затем раствор выливали на полиэтиленовую подложку и давали испариться растворителю. Условия приготовления композиций приведены в таблице 8.6.

Проведены электронно-микроскопические исследования пленок на основе ПС и ПБМА с различным соотношением компонентов (рис.8.11).

Одним из наиболее важных факторов определяющих фазовую морфологию в блочных сополимерах является их состав [22]. Так в пленках с соотношением компонентов 45 % ПС, 45 % ПБМА и 10% диблок-сополимер, которая высушена до постоянной массы при 22 °С наблюдаются наноструктуры сферической формы с раз-

мерами частиц от 25 нм до 50 нм. Этот же образец, высушенный при 40 °С дает наноструктуры с размерами частиц от 30 нм до 150 нм.

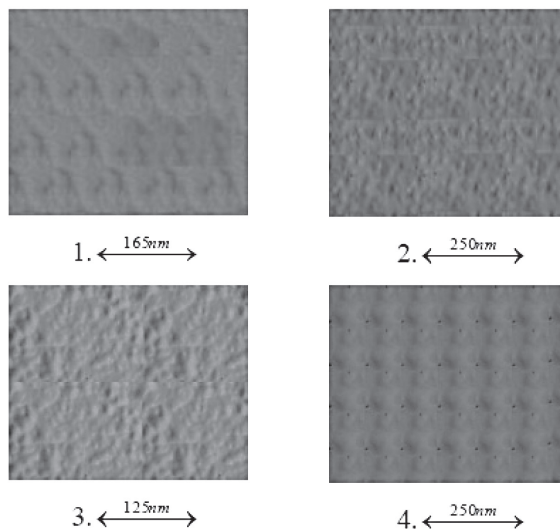


Рис.8.11. Электронно-микроскопические снимки структуры композиций на основе полистирола, ПБМА и их диблок-сополимера. Номера образцов соответствуют табл. 8.6

Для образца состоящего из 80% ПС, 10% ПБМА и 10% диблок-сополимер, полученного при комнатной температуре, наблюдаются области микрослаивания и поверхность с наночастицами от 15 до 110 нм. со сферической морфологией, что по литературным данным характерно для ассиметрических сополимеров, каким и является данный сополимер. В образце, полученном при комнатной температуре, состоящим из 50% ПС, 30% ПБМА и 20% диблок-сополимера, также наблюдается наноструктура, с размерами частиц от 25 нм до 150 нм

Таким образом, показано, что, композиционный материал в виде пленок, полученный на основе ПС, ПБМА и их диблок-сополимера содержит в своем составе наноразмерные частицы. При этом роль диблок-сополимера, очевидно, заключается в стабилизации наноструктурной морфологии. Располагаясь на границе раздела фаз, этот сополимер препятствует укрупнению частиц ПБМА

и полистирола [21]. Выше было показано, что ПБМА может быть успешно применен для целей закрепления археологических объектов. Мы исследовали также влияние композиций ПБМА с полистиролом на механическую прочность археологических объектов. Как было показано выше, в композициях ПБМА: полистирол: диблок-сополимер наблюдается образование наноструктурной морфологии. При этом, можно было ожидать, что подобная структура окажет влияние на физико-механические свойства моделей, обработанных композицией ПБМА: полистирол: диблок-сополимер.

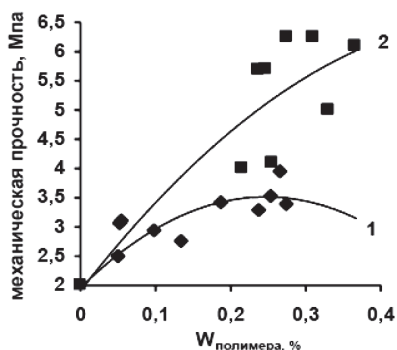


Рис.8.12. Зависимость механической прочности моделей по Ребиндеру от содержания ПБМА; 1- обработанные с растворами ПБМА, 2- обработанные с растворами ПС:ПБМА:диблок-сополимер (70:20:10)

На рис.8.12 показано влияние композиции на механическую прочность моделей. Из приведенных данных видно, что механическая прочность моделей, обработанных раствором ПС:ПБМА:диблок-сополимер (70:20:10), оказывается примерно в 1,5 раза выше, чем при обработке раствором ПБМА. Это может свидетельствовать о том, что наноструктурная композиция, зафиксированная нами в результате исследования пленок, оказывает более сильный закрепляющий эффект по сравнению с ПБМА.

Таким образом, показано, что диблок-сополимеры, синтезированные с использованием идей псевдоживой радикальной полимеризации могут быть применены в процессах формирования и стабилизации наноструктур в полимерных смесях.

Список литературы к главе 8

1. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
2. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. «Химия и технология пленкообразующих веществ» М. Химия. 1989. 480 с.
3. Сорокин М.Ф., Латов В.К., Коркишко Ж.Т., Кочнова З.А. Сополимеры неперелых эфиров глицидола. Сополимеризация метилметакрилата с аллилглицидиловым эфиром в растворителях// Пласт. Массы. - 1963. - № 5. - с.11-14.
4. Parwez M.Q. Fedtke M. Epoxidreaktion. Syntese und reaktivitat von polymeren mit glycidgruppen.// Plaste und kautschuk № 2. 1986. S. 49.
5. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 254 с.
6. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 298 с.
7. Process for making allyl polymers and copolymers. Пат. 5420216 США, МКИ C08 F 2102, C08 F 4104. / Guo Shoo-Hua, Gasting R. Заявлено 06.06. 1994, опубл. 30.05.95.
8. Кудышкин В.О. Мухитдинова Н.А. Способ получения олигомера аллилглицидилового эфира. Пат. 2772 (Узбекистан), C08F 16/26. 1995.
9. Молькова Л.В., Куликова А.Е. Терморективные сополимеры на основе бифункциональных мономеров// Пластические массы 1991. №3. С.3.
10. Авдеева Э.И., Маркова Н.А., Токарева М.В., Мухитдинова Н.А., Кудышкин В.О. Способ получения катионного реагента для очистки сточных вод. Пат. 04227 (Узбекистан), C08K 3/10. 1998.
11. Кудышкин В.О., Мухитдинова Н.А. Получение и модификация олигомера аллилглицидилового эфира// Пластические массы 1997. №4. с. 25.
12. Абдуразаков А.А. Некоторые актуальные вопросы сохранности и реставрации музейных коллекций. Проблемы реставрации историко-культурного наследия в Центрально-азиатском регионе. Основная стратегия развития. Ташкент, 2005. С.70-72.
13. Федосеева Т.С. О долговечности реставрационных материалов. Чтения памяти Л.А Лелекова. ФГНИУ Государственный

научно-исследовательский институт Реставрации. Науч.-информ. сб.. М.: ГосНИИР 2001г.

14. Абдуразаков А.А., Камбаров М.К. Реставрация настенных росписей Афрасиаба. –Ташкент: «Фан», 1975.

15. Камбаров М.К. Исследование и разработка оптимальных условий закрепления настенных росписей Афрасиаба полимера-ми: Дисс. канд. хим. наук. –140 с.

16. Вохидова Н.Р., Кудышкин В.О., Абдуразаков А.А., Рашидова С.Ш. и др. Синтез полибутилметакрилата с различной молекулярной массой для создания полимерных покрытий археологических объектов. Республиканская конференция посвящ.100-летию С.Садыкова. Ташкент, 2004г. С.162.

17. Вохидова Н.Р., Кудышкин В.О., Абдуразаков А.А., Рашидова С.Ш. и др. Радикальная полимеризация бутилметакрилата в присутствии агентов передачи цепи // 9-Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры – 9”. –Одесса, 2005. –С.100.

18. Архидискодон пополнил коллекцию экспонатов Геологического музея Узбекистана// «UzReport»: Информационное агентство 2015. 09.январь. URL: http://news.uzreport.uz/news_3_r_128161.html (Дата обращения 06. 01. 2016 г)

19. Геологический музей Узбекистана выставил уникальный экспонат, возраст которого 2,5 млн. лет // Узбекистан, Ташкент АН Podrobno.uz.: Агентство новостей. 2015. 6 Января. URL: <http://podrobno.uz/cat/calche/ostanki-mamonta-vistavleni-v-muzee-uzbekistana/> (Дата обращения 06. 01. 2016 г).

20. Кудышкин В.О., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Синтез диблок-сополимеров на основе стирола и бутилметакрилата. / XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл.- Москва, 2007 г.- С. 863.

21. Вохидова Н.Р., Югай С.М., Кудышкин В.О., Аббарова З.М., Рашидова С.Ш. Получение нанокмпозиций на основе диблок-сополимеров, синтезированных с использованием «Активного» полистирола. // Химический журнал Казахстана. 2008 (21). С.146-150

22. Sh. Sakurai, H. Irie, H. Umeda, Sh. Nomura. Gyroid Structures and Morphological Control in Binary Blends of Polystyrene-block-polyisoprene Diblock Copolymers. // Macromolecules. 1998, 31, -P. 336-343.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие исследований в области синтеза полимеров в настоящее время связано с несколькими аспектами:

- молекулярный дизайн и синтез сополимеров с определенной структурой, обеспечивающей заданные физико-химические свойства сополимера;

- создание функциональных «управляемых» полимерных систем с контролируемыми свойствами, а также проницаемостью, способных воспроизводимо изменять свою функцию в ответ на сигнал внешней среды: изменения температуры, состава среды, и.т.д.;

- разработка безопасных, совместимых с окружающей средой полимеров массового спроса (зеленая химия).

В этой связи приоритетными являются исследования, направленные на синтез макромолекул с заданной структурой и молекулярными характеристиками. Безусловно, для получения полимеров с заданной ММ большой интерес представляет развитие идей псевдоживой радикальной полимеризации. Причем наиболее интересную перспективу представляет использование этого подхода для осуществления синтеза макромолекул сложной структуры, таких как диблок- и триблок-сополимеры, градиентные и блок-градиентные сополимеры. Интерес к подобным системам будет возрастать в связи с общим развитием нанотехнологий в получении полимерных композиционных материалов. В частности, для формирования наноструктур в термодинамически несовместимых полимерных смесях.

Регулирование радикальной полимеризации посредством слабого ингибирования и передачи цепи также представляет собой достаточно простой и надежный способ получения макромолекул с заданной ММ. Понятно, что в этих условиях невозможно осуществить синтез полимеров с уникально узким ММР, как это получается в условиях псевдоживой полимеризации. Однако, для решения многих прикладных задач зачастую и не требуется синтез монодисперсных систем. Для этих целей представляется вполне

достаточным подход, связанный с введением в систему регулирующих добавок, способных эффективно влиять на среднюю ММ и в определенной степени снизить нежелательное влияние гель-эффекта за счет перехода от диффузионно-контролируемой реакции бимолекулярного обрыва к ограничению ММ посредством передачи (или обрыва) цепи на низкомолекулярный агент. При этом, важное значение приобретает правильный выбор регулятора. Величина константы передачи цепи должна быть достаточно высокой для того, чтобы добавка небольшого количества агента могла бы эффективно влиять на молекулярную массу. С другой стороны, очень высокие константы передачи цепи $C_m \gg 1$ также нежелательны, поскольку в таком случае регулятор расходуется быстрее мономера и при определенных степенях превращения полимеризация становится нерегулируемой. В этой связи представляет интерес развитие теоретических подходов, направленных на предсказание реакционной способности мономеров и агентов передачи цепи исходя из информации об их химическом строении. Применение QSPR моделирования в сочетании с кватово-химическими расчетами позволяет существенно сократить экспериментальную работу и выявить наиболее перспективные соединения для осуществления регулирования радикальной полимеризации.

Результаты исследований кинетики и механизмов радикально цепных процессов, протекающих в присутствии слабых ингибиторов и агентов передачи цепи, приведенные в данной работе, устанавливают возможность тонкого регулирования молекулярных характеристик полимеров в радикальной полимеризации посредством использования реакций слабого ингибирования и передачи цепи. Это представляет практический интерес для синтеза водорастворимых полимеров класса поли N -виниламидов, в частности, для синтеза поливинилкапролактама с низкими молекулярными массами, поскольку особенности гидратации этого полимера, определяющие перспективу его практического использования в биотехнологии, проявляются в достаточно узком диапазоне низких молекулярных масс. Это может иметь практическое приложение для синтеза полимеров с заданными характеристиками при его применении в сельском хозяйстве и биотехнологии.

Олигомеры аллилглицидилового эфира, содержащие в своем составе реакционноспособные эпокси группы и двойные связи

могут быть использованы как основа для получения заливочных эпоксидных компаундов, способных к отверждению под действием аминных и кислотных катализаторов. Причем свойства таких компаундов можно регулировать посредством модификации с виниловыми мономерами. Также представляет практический интерес модификация олигомеров аминирующими агентами, посредством которой были получены высокоэффективные флокулянты.

Подходы, описанные в данной работе, были применены на практике с целью синтеза полимеров бутилметакрилата, которые использованы для реставрации археологических объектов. Растворы полибутилметакрилата применяются в качестве основного закрепителя для склеивания изделий из фарфора, керамики и кости при реставрации музейных и археологических объектов. Широкое применение низковязкого полибутилметакрилата в реставрации объясняется его устойчивостью к старению, светостойкостью, инертностью к материалам памятников, а также хорошей растворимостью в различных органических растворителях. Эти свойства обеспечивают обратимость закрепления ПБМА, дают возможность регулировать количество смолы и при необходимости удалять ее.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Список сокращений	8
Глава 1. Закономерности реакционной способности аллильных соединений в процессах передачи цепи в радикальной полимеризации	9
Основные кинетические закономерности радикальной полимеризации в присутствии аллильных соединений	25
Глава 2. QSPR-моделирование реакционной способности мономеров и агентов передачи цепи	35
Моделирование констант относительной активности мономеров в радикальной сополимеризации оптимизацией корреляционных весов локальных инвариантов графов	37
Применение метода QSPR для моделирования констант передачи цепи в радикальной полимеризации	43
ГЛАВА 3. Радикальная полимеризация N-винилкапролактама в присутствии агентов передачи цепи.....	50
Реакционная способность N-винилкапролактама в радикальной полимеризации и пути регулирования молекулярной массы	50
Полимеризация N-винилкапролактама в алифатических спиртах	60
Радикальная полимеризация N-винилкапролактама в присутствии аллильных соединений в качестве слабых ингибиторов.....	70
Глава 4. Радикальная полимеризация н-бутилметакрилата в присутствии аллильных соединений	88

Глава 5. Полимеризация мономеров в присутствии нитроксильных радикалов	105
Синтез поливинилпирролидона в условиях вторичного ингибирования.....	107
Необратимое ингибирование полимеризации бутилметакрилата.....	115
Глава 6. Синтез блочных сополимеров с использованием механизма обратимого ингибирования	122
Синтез диблок-сополимеров стирола и бутилметакрилата	124
Синтез диблок-сополимеров на основе стирола и N-винилкапролактама.....	131
Глава 7. Исследование разбавленных растворов поливинилкапролактама, синтезированного в присутствии агентов передачи цепи методом скоростной седиментации	137
Особенности сорбции паров воды олигомерами N-винилкапролактама	150
Глава 8. Пути практического применения методов слабого ингибирования и некоторые свойства полимеров.....	158
Синтез и пути модификации олигомера аллилглицидилового эфира	160
Применение растворов полибутилметакрилата с заданной молекулярной массой в практике реставрации археологических объектов.	174
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	187

35.710
К 88

Кудышкин В.О.

Регулирование радикальной полимеризации в условиях слабого ингибирования [Текст] / В.О.Кудышкин, Н.Р.Вохидова, С.Ш.Рашидова. Отв. ред. С.Ш.Рашидова. МВиССО РУз, НУУз им. Мирзо Улугбека, НИЦ Химии и физики полимеров; АН РУз, Инс-т химии и физики полимеров. –Ташкент: Фан, 2016. –192 с.

ISBN 978–9943–19–406–9

УДК 66.095.26:541.124
ББК 35.710

*Утверждено к печати Ученым советом
НИЦ Химии и физики полимеров при Национальном университете
Узбекистана им. Мирзо Улугбека и Ученым советом Института химии
и физики полимеров АН РУз*

Редактор: *А.А. Мухлынин*
Корректор: *М.Ф. Мамадалиева*
Технический редактор, верстка: *Д.Ю. Абдуллаев*

Издательство «Фан» АН РУз
100047, Ташкент, ул. Я. Гулямова, 70
Тел. (+99871) 236-74-25, факс 233-29-61
Мбл. (+99893) 500-61-21, 500-61-22
E-mail: fannashr@yandex.com; fannashr@mail.ru

Лицензия издательства АИ №266, 15.07.2015 г.
Изд. №3- . Сдано на верстку 05.12.2016. Оригинал-макет подписан
в печать 26.12.2016. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Формат 60X84^{1/16}. Гарнитура Times. Уч.-изд. л. 11,0.
Усл.-печ. л. 11,16. Тираж 100 экз.
Цена договорная.

Отпечатано в типографском отделе Издательства «Фан» АН РУз. Заказ №42.
100047, Ташкент, ул. Я. Гулямова, 70