

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики РАН
Отдел полимеров и композиционных материалов
Лаборатория радикальной полимеризации

ИПХФ

РАН

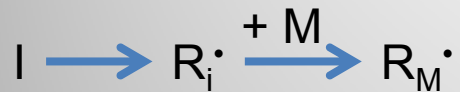
ПОДМЕНА РАДИКАЛА-НОСИТЕЛЯ ЦЕПИ КАК ИНСТРУМЕНТ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА

Силантьев М.А., Курочкин С.А., Перепелицина Е.О., Грачев В.П.

Подмена радикала-носителя цепи

Ингибированная полимеризация

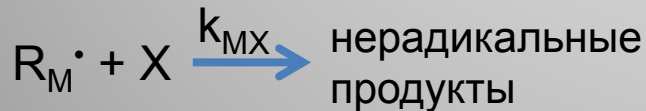
Инициирование



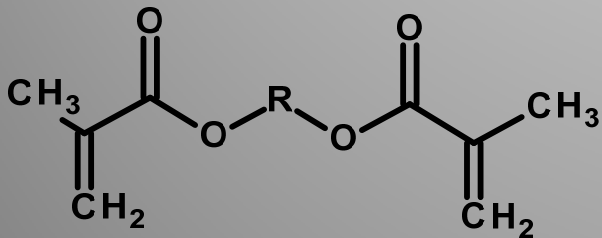
Рост цепи



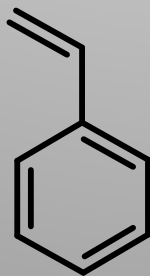
Обрыв цепи



Мономер
полиэфиракрилат



Вещество A
Стирол



Ингибированная полимеризация
в присутствии вещества A

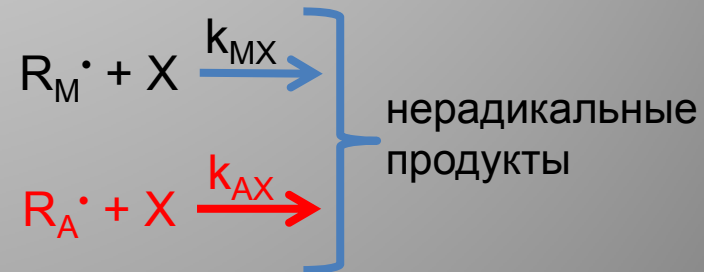
Инициирование



Рост цепи



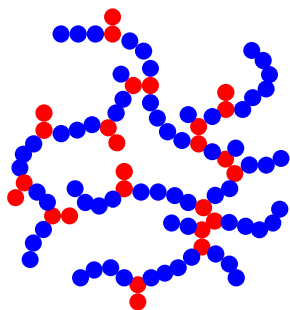
Обрыв цепи



Высокоразветвленные полимеры и макромолекулярный дизайн

Механизм трехмерной радикальной полимеризации

Обычные условия



низкая вязкость растворов и расплавов

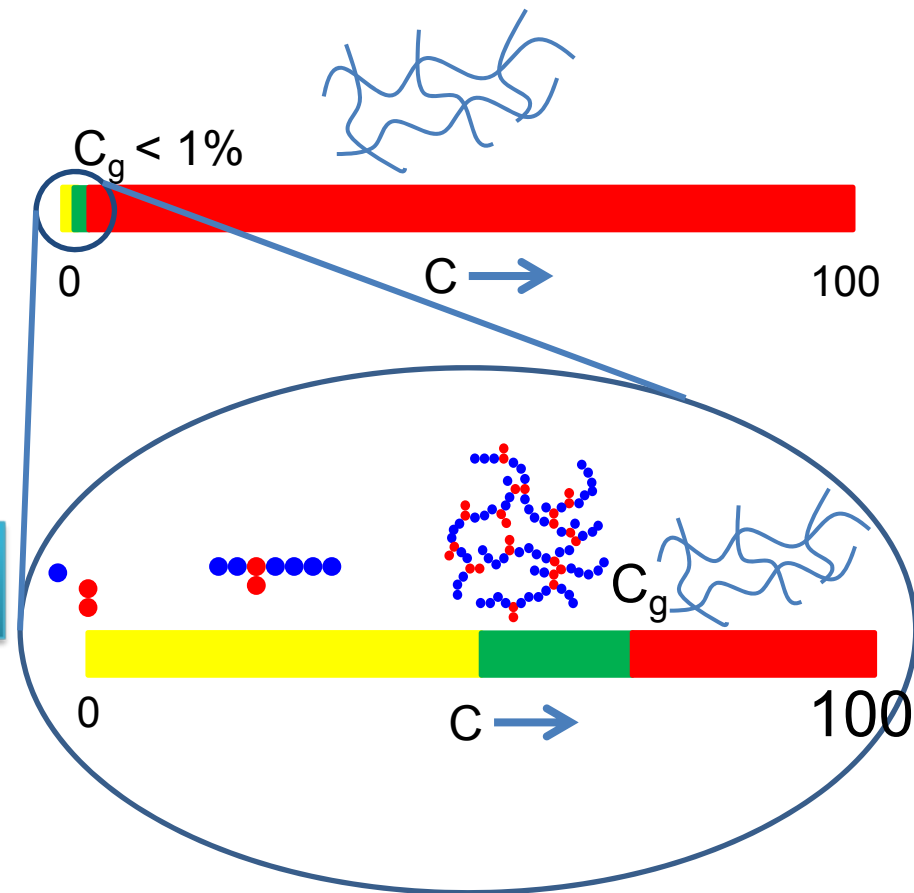
Снижение энергозатрат при переработке

Получение материалов с низким содержанием растворителей

носители катализаторов и лекарственных препаратов

повышение эффективности сорбируемого вещества

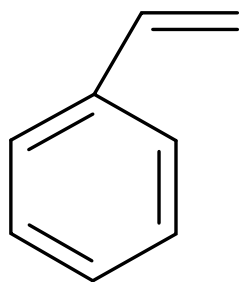
целевая доставка сорбата



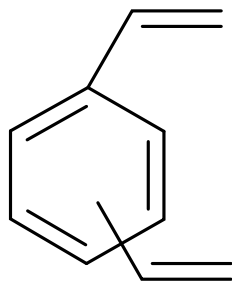
Необходимо уменьшать длину первичных полимерных цепей. Например, введением ингибитора.

Радикальная полимеризация стирола и дивинилбензола в присутствии кислорода

Мономеры

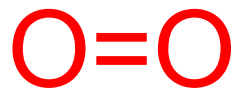


Стирол

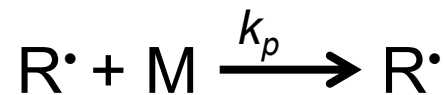


Дивинилбензол
(разветвитель)

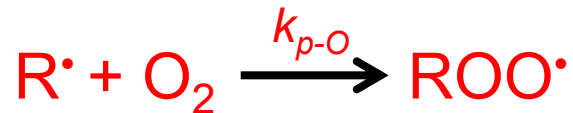
Вещество А



Рост цепи



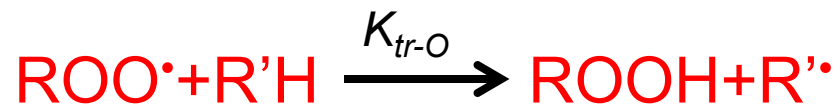
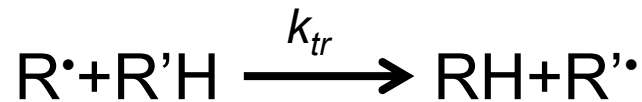
$$k_p \approx 10^2 \text{ л/моль с}$$



$$k_{p-\text{O}} \approx 10^8\text{-}10^9 \text{ л/моль с}$$



Передача цепи



$$k_{tr-\text{O}} / k_{tr} \approx 50$$

Модель – радикальная полимеризация стирола в присутствии кислорода

Таблица 1. Начальные условия синтеза, средние скорости полимеризации $(R_p/[M])_1$ и $(R_p/[M])_2$ и конверсия мономеров C при времени 300 мин. $[Ст]_0 = 3.5 \text{ М}$, $T = 95^\circ\text{C}$. Растворитель – о-ксилол.

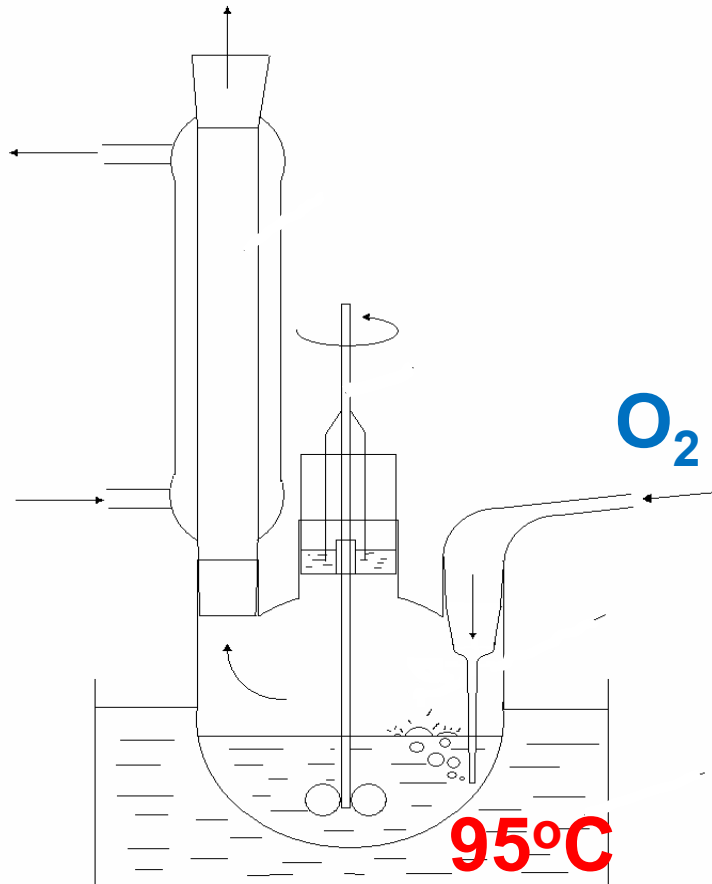


Рис. 2. Схема установки для проведения окислительной полимеризации.

№	$[АИБН]_0$, М	$V_{O_2} \cdot 10^3$, М/мин	$(R_p/[M])_1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$(R_p/[M])_2 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	C
13	0.01	6.0	1.7 0.5	0.82 0.1	0.26
14		8.4	1.8 0.7	2.07 0.1	0.44
15		12.6	1.9 0.1	4.5 0.7	0.66
16		33.6	4.4 0.6	5.5 0.6	0.75
17		62.4	4.2 0.8	6.8 1.2	0.80
18	0.05	6.0	8.6 1.4	1.8 0.2	0.61
19		8.4	7.4 1.6	3.1 0.3	0.69
20		62.4	6.3 2.4	5.2 0.3	0.81
21	0.10	6.0	12.6 2.6	1.7 0.1	0.70
22		12.6	11.0 3.8	3.8 0.2	0.81

Модель – радикальная полимеризация стирола в присутствии кислорода

Таблица 1. Начальные условия синтеза, средние скорости полимеризации $(R_p/[M])_1$ и $(R_p/[M])_2$ и конверсия мономеров C при времени 300 мин. $[Ст]_0 = 3.5 \text{ М}$, $T = 95^\circ\text{С}$. Растворитель – о-ксилол.

№	$[АИБН]_0$, М	$V_{O_2} \cdot 10^3$, М/мин	$(R_p/[M])_1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$(R_p/[M])_2 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	C
13	0.01	6.0	1.7 0.5	0.82 0.1	0.26
14		8.4	1.8 0.7	2.07 0.1	0.44
15		12.6	1.9 0.1	4.5 0.7	0.66
16		33.6	4.4 0.6	5.5 0.6	0.75
17		62.4	4.2 0.8	6.8 1.2	0.80
18		6.0	8.6 1.4	1.8 0.2	0.61
19	0.05	8.4	7.4 1.6	3.1 0.3	0.69
20		62.4	6.3 2.4	5.2 0.3	0.81
21	0.10	6.0	12.6 2.6	1.7 0.1	0.70
22		12.6	11.0 3.8	3.8 0.2	0.81

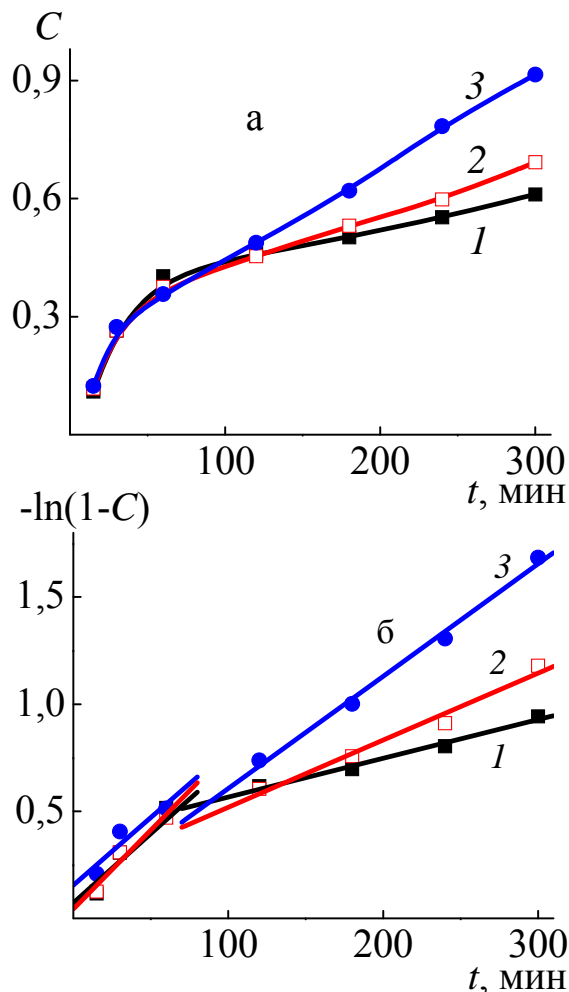


Рис. 3. Кинетические кривые (а) окислительной полимеризации Ст при $V_{O_2} \cdot 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2), и 62.4 М/мин (3) и их анаморфозы (б). $[АИБН]_0 = 0.05 \text{ М}$. $T = 95^\circ\text{С}$.

Радикальная полимеризация стирола (Ст) в присутствии кислорода

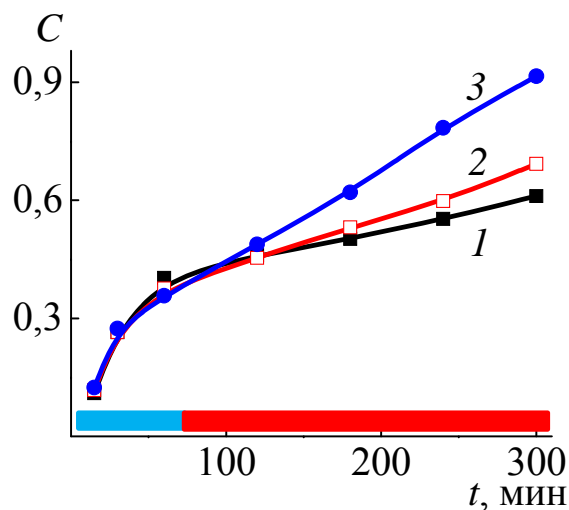


Рис. 4. Кинетические кривые окислительной полимеризации Ст при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2), и 62.4 М/мин (3). $[AIBN]_0 = 0.05$ М. $T = 95^\circ\text{C}$.

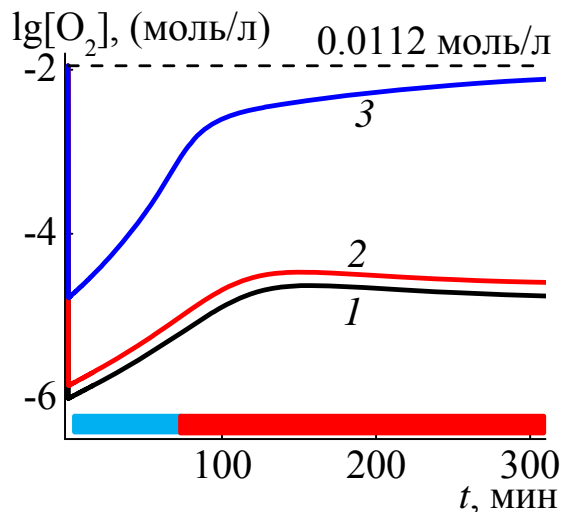


Рис. 5. Рассчитанные зависимости $[O_2]$ от t при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2) и 62.4 М/мин (3). $[AIBN]_0 = 0.05$ М.

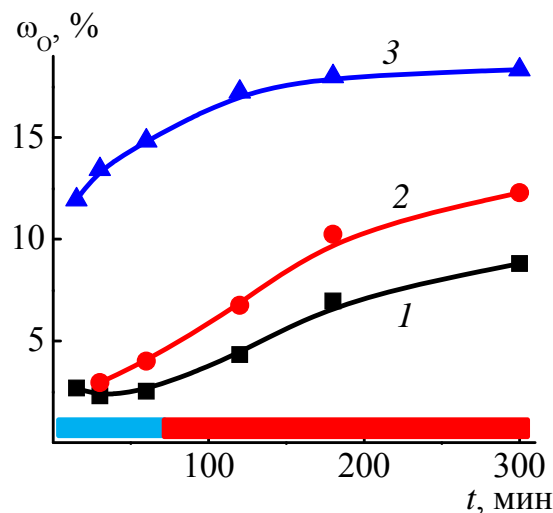


Рис. 6. Зависимость массовой доли кислорода (ω_{O_2}) в составе полимера от времени синтеза при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2), и 62.4 М/мин (3).

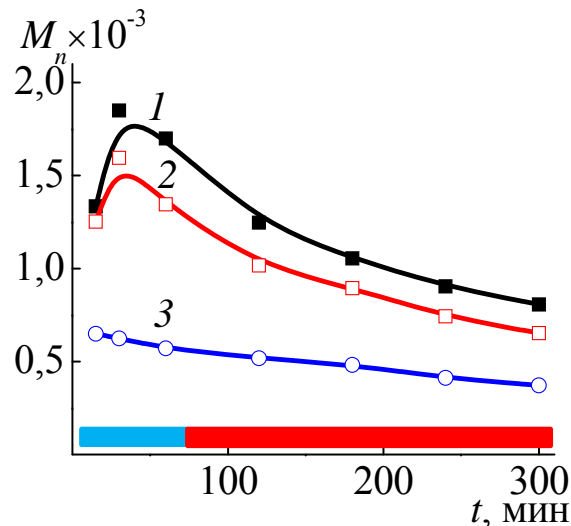


Рис. 7. M_n полимеров, образующихся по ходу окислительной полимеризации Ст при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2), 12.6 (3) и 62.4 М/мин (4) и $[AIBN]_0 = 0.05$ М.

Радикальная полимеризация стирола (Ст) в присутствии кислорода

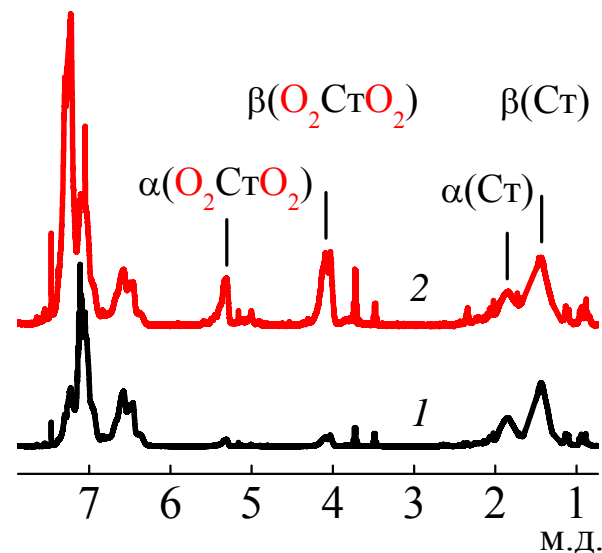
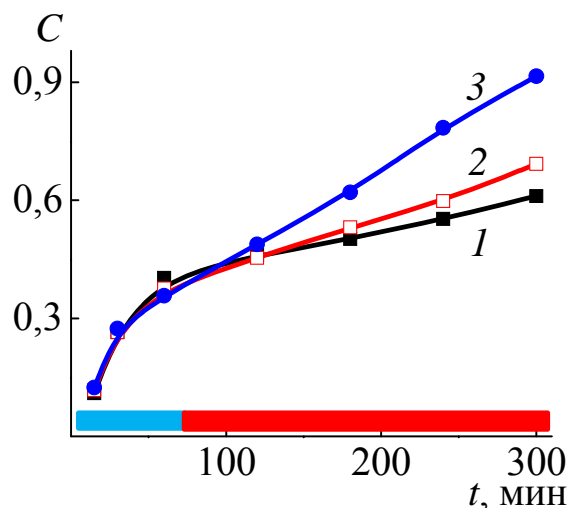


Рис. 4. Кинетические кривые окислительной полимеризации Ст при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2), и 62.4 М/мин (3). $[AIBN]_0 = 0.05$ М. $T = 95^\circ C$.

Рис. 8. 1H ЯМР-спектры линейных полистиролов, полученных при $V_{O_2} \times 10^3 = 8.4$ (1), 62.4 М/мин (2), $[AIBN]_0 = 0.05$ М и $t = 15$ мин.

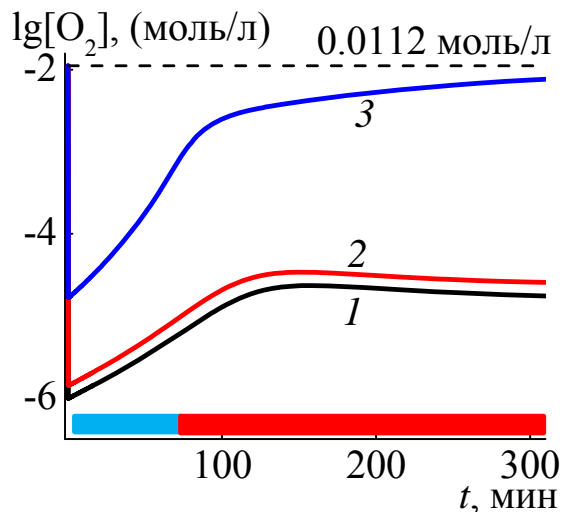


Таблица 2. Теплота, выделившаяся при распаде пероксидных групп (Q), и их содержание в полимерах ([O-O]), полученных при времени синтеза 300 мин и $[AIBN]_0 = 0.05$ М.

$V_{O_2} \times 10^3$, М/мин	Q, кДж/г	$[O-O] \times 10^3$, моль/г
6.0	240	1.1
62.4	330	1.6

Рис. 5. Рассчитанные зависимости $[O_2]$ от t при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2) и 62.4 М/мин (3). $[AIBN]_0 = 0.05$ М.

Радикальная сополимеризация стирола и дивинилбензола в присутствии кислорода

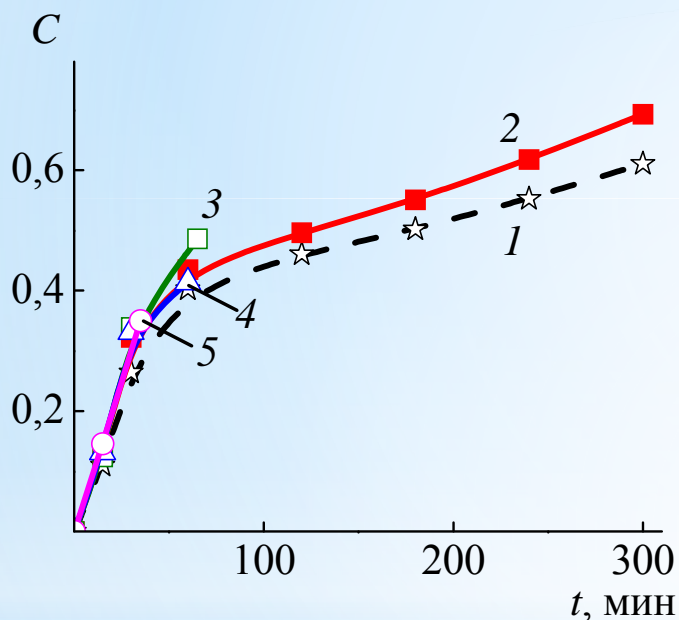


Рис. 9. Кинетические кривые радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола $[M_2]_0/[M_1]_0 = 0/100$ (1), $8/100$ (2), $11/100$ (3), $14/100$ (4) и $20/100$ (5) при барботировании кислорода с расходом $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ М/мин. $[AIBN]_0 = 0.05$ М.

Таблица 3. Начальные условия проведения окислительной сополимеризации Ст и ДВБ и конверсия мономеров C_g в момент гелеобразования $t_{кон}$. $[AIBN]_0 = 0.05$ М. $T = 95^\circ C$.

№	$V_{O_2} \cdot 10^3$, М/мин	$[M_2]_0/[M_1]_0$	$t_{кон}$, МИН	C_g
23	1.7	3/100	300	—
24		6/100	110	0.56
25		8/100	45	0.37
26		11/100	35	0.35
27		8/100	300	—
28	6.0	11/100	65	0.48
29		14/100	60	0.44
30		20/100	35	0.32

M_2 – дивинилбензол, M_1 - стирол

Молекулярно массовые характеристики полученных разветвленных полимеров

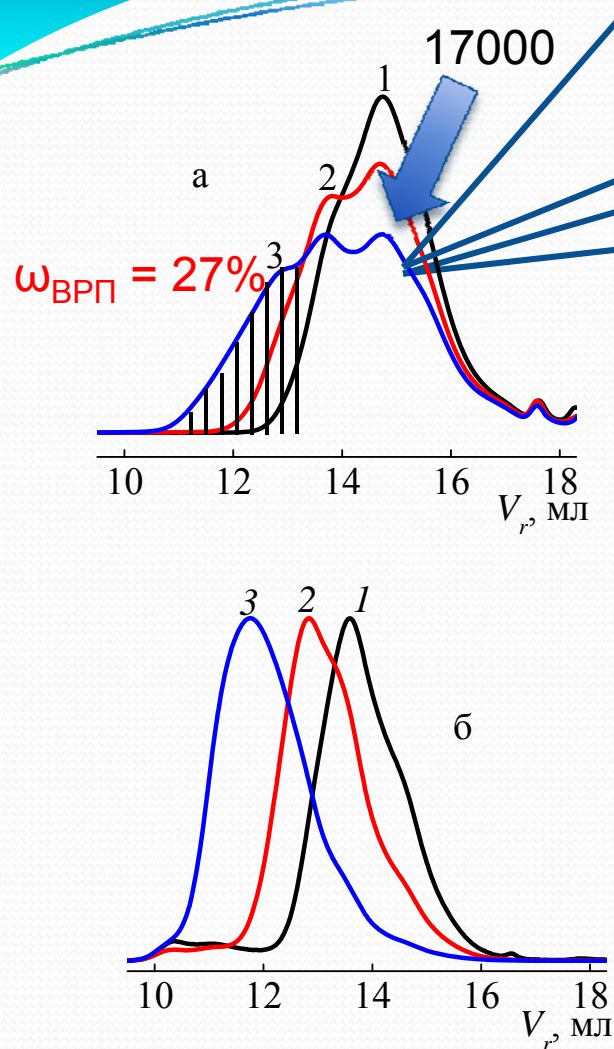


Рис. 11. Хроматографические кривые полимеров, полученных при $[M_2]_0/[M_1]_0 = 3/100$ (1), $6/100$ (2), $8/100$ (3) и $t = 30$ мин, детектируемые RI (а) и MALLS (б). $V_{O_2} \cdot 10^3 = 1.7$ М/мин.

$M_n^{RI} = 3900$ $M_w^{RI} = 68000$
 $M_n^{LS} = 6000$ $M_w^{LS} = 149000$

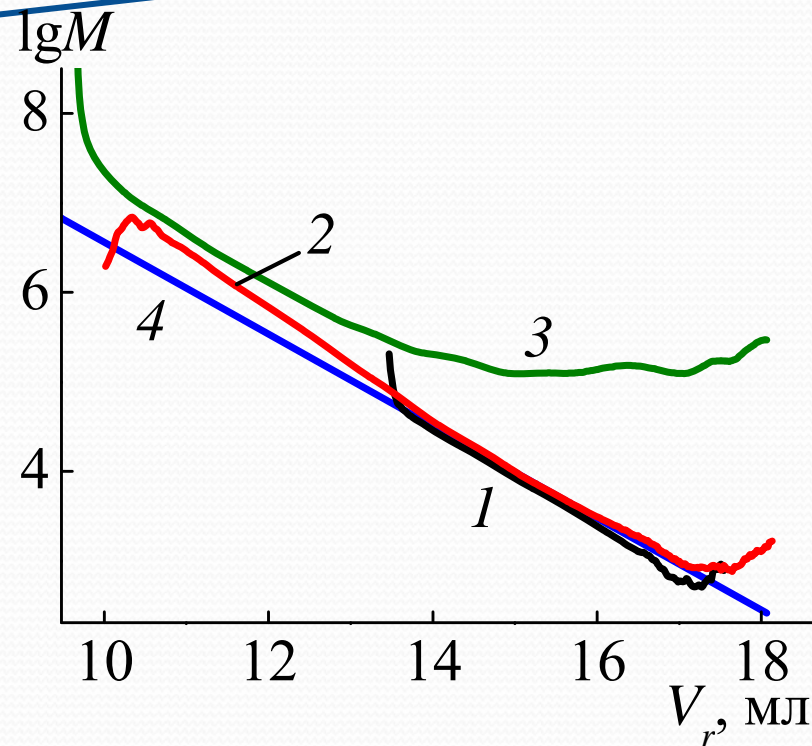


Рис. 12. Зависимость логарифма молекулярной массы, определенной двухдетекторным методом, от времени элюирования для полимеров, полученных при $[M_2]_0/[M_1]_0 = 0/100$ (1), $8/100$ (2) и $11/100$ (3) и $t = 60$ мин, а также калибровочная зависимость (4), используемая при расчете молекулярных масс однодетекторным методом. $V_{O_2} \cdot 10^3 = 6.0$ М/мин.

Разветвленные полимеры, полученные при высоких скоростях барботирования кислорода

Таблица 5. Начальные условия синтеза, средние приведенные скорости сополимеризации при $t = 15-60$ мин $(R_p/[M])_1$ и конечные конверсии мономеров C при времени $t_{кон}$. $[АИБН]_0 = 0.01$ М. $T = 95^\circ\text{C}$.

№	$V_{O_2} \cdot 10^3$, М/мин	$[M_2]_0/[M_1]_0$	$t_{кон}$, мин	C	Гель	$(R_p/[M])_1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹
1	420	0/100	300	0.78	нет	3.8
3		87/100	300	1.33	нет	7.7
4		104/100	300	1.53	нет	7.2
5		131/100	150	~0.9	да	7.6
6		0/100	300	0.68	нет	3.4
8	510	78/100	300	1.25	нет	10.4
9		104/100	300	1.36	нет	9.4
11		180/100	125	0.72	нет	8.5
12		180/100	150	~0.9	да	8.5

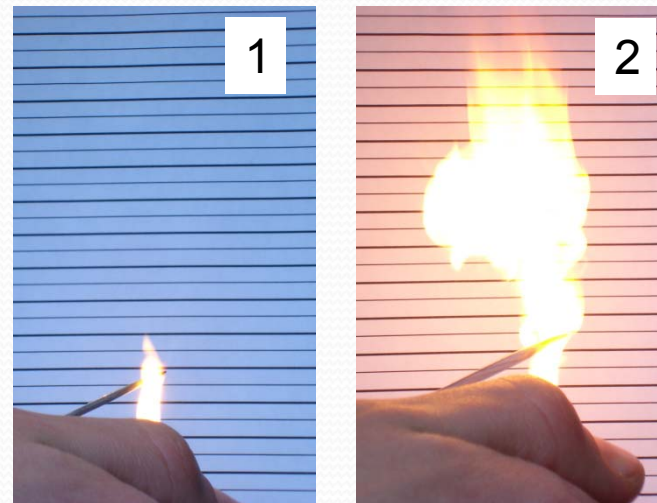


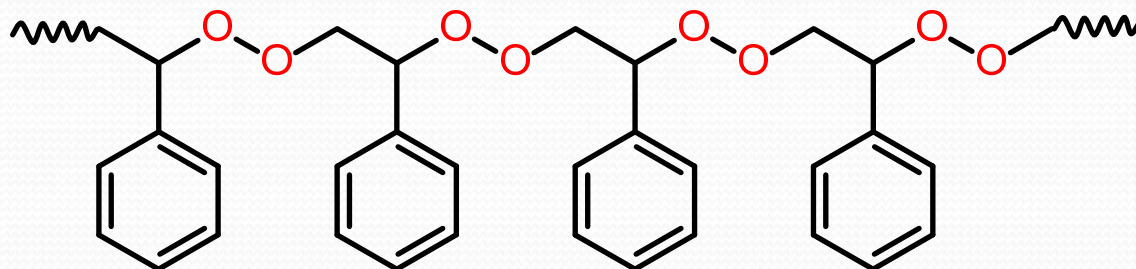
Рис. 13. Фотографии процесса горения полимеров, полученных при $V_{O_2} \cdot 10^3 = 6.0$ (1) и 420 М/мин (2). $[АИБН]_0 = 0.01$ моль/л.

M_1 – стирол; M_2 – дивинилбензол

$\omega_C = 69 - 71$ мас.%

$\omega_H = 6 - 8$ мас.%

$\omega_O = 21 - 25$ мас.%



$[O-O] = (1.9 - 5.1) \cdot 10^{-3}$ моль/г

Выводы

1. Показано, что молекулярный кислород «подменяет» растущие углеродцентрированные радикалы на перокисльные, увеличивая тем самым эффективную константу передачи цепи.
2. Впервые показана возможность получения высокоразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации, в основу которого положен принцип использования молекулярного кислорода как регулятора длины первичной полимерной цепи. Развитый на примере сополимеризации стирола и дивинилбензола подход позволяет получать полимеры с регулируемым молекулярно-массовым распределением, степенью разветвления и содержанием пероксидных групп, определяющим термическую стабильность полимеров и их область применения.
3. На примере окислительной полимеризации стирола показано, что при относительно невысоких скоростях барботирования кислорода, процесс протекает в две стадии. Установлено, что процесс протекает в диффузионном режиме и концентрация кислорода на несколько порядков ниже его концентрации в насыщенном растворе.
4. Впервые определена зависимость величины критической конверсии гелеобразования при окислительной сополимеризации стирола и дивинилбензола от мольного соотношения мономеров и концентрации растворенного кислорода. Показано, что при увеличении концентрации кислорода, то есть доли «подмененных» радикалов, критическая конверсия гелеобразования растет.
5. Установлено, что при высокой скорости барботирования кислорода (0.5 моль/л мин) трехмерная радикальная полимеризация протекает без гелеобразования даже при мольном избытке дивинилбензола по отношению к стиролу. При этом образуются высокоразветвленные полимеры с практически регулярным чередованием мономерных звеньев и пероксидных групп.



Спасибо за внимание!